

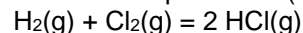
## Correction TD Chap T-5 :

### Ex 1 :

1.  $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = -191 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Or  $K = \exp(-\Delta_r G^\circ / RT) = 2.97 \cdot 10^{33}$

L'équilibre est donc quasi-total (quantitative)



EI      1          1          0

EF       $\varepsilon$          $\varepsilon$         2

2. On est à T et P constant  $\Rightarrow \Delta H = \Delta_r H^\circ \times \xi = -185 \text{ kJ}$

$\Delta H < 0 \Rightarrow$  le système fournit de l'énergie à l'extérieur car la réaction est exothermique.

3.  $\Delta G = G_F - G_I$  or  $G = \sum n_i \mu_i$

D'où  $\Delta G = 2 \mu_{\text{HCl}} - 1 \mu_{\text{H}_2} - 1 \mu_{\text{Cl}_2}$

Soit  $\Delta G = 2 (\mu_{\text{HCl}}^\circ + RT \ln(p(\text{HCl})/p^\circ)) - 1 (\mu_{\text{H}_2}^\circ + RT \ln(p(\text{H}_2)/p^\circ)) - 1 (\mu_{\text{Cl}_2}^\circ + RT \ln(p(\text{Cl}_2)/p^\circ))$

.Or à l'état initial  $p(\text{H}_2) + p(\text{Cl}_2) = p^\circ$  et comme le mélange est équimolaire

$p(\text{H}_2) = p(\text{Cl}_2) \Rightarrow p(\text{H}_2) = p(\text{Cl}_2)_I = p^\circ/2$

Et à l'état final il ne reste que HCl  $\Rightarrow p(\text{HCl})_F = p^\circ$

D'où  $\Delta G = 2 (\mu_{\text{HCl}}^\circ + RT \ln(1)) - 1 (\mu_{\text{H}_2}^\circ + RT \ln(1/2)) - 1 (\mu_{\text{Cl}_2}^\circ + RT \ln(1/2))$

Soit  $\Delta G = \Delta_r G^\circ - 2RT \ln(1/2) = \Delta_r G^\circ + 2RT \ln 2$

AN  $\Delta G = -188 \text{ kJ}$ .

4.  $G = H - TS \Rightarrow \Delta G = \Delta H - T_0 \Delta S$  car la transformation est isotherme.

De plus  $\Delta S = S_{\text{créée}} + S_{\text{ech}}$  or  $S_{\text{ech}} = Q/T_0 = \Delta H/T_0$  puisque la transformation est isobare  $\Rightarrow \Delta G = \Delta H - T_0 (S_{\text{créée}} + \Delta H/T_0) = -T_0 S_{\text{créée}} \Rightarrow S_{\text{créée}} = -\Delta G/T_0$

AN :  $S_{\text{créée}} = 631 \text{ J.K}^{-1}$

5-  $\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T_0 \approx 10 \text{ J.K}^{-1}$ .

6-  $S_{\text{créée}} > 0 \Rightarrow$  la transformation est irréversible

$\Delta S$  très légèrement positive  $\Rightarrow$  le désordre augmente légèrement (en effet  $\sum v_i^{\text{gaz}} = 0$ )

### Ex 2 :

1.  $\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ = 2\mu_{\text{NO}_2}^\circ - \mu_{\text{N}_2\text{O}_4}^\circ = 4.7 \text{ kJ.mol}^{-1}$

2. La seule formule pour calculer G : identité d'Euler :  $G = \sum_i n_i \mu_i$

	$\text{N}_2\text{O}_4$	$\rightarrow$	$2 \text{NO}_2$	$n_{\text{tot}}^{\text{gaz}}$
EI	2		0	2
EF	$2-\xi$		$2\xi$	$2+\xi$

$G_{\text{syst}} = n_{\text{N}_2\text{O}_4} \mu_{\text{N}_2\text{O}_4} + n_{\text{NO}_2} \mu_{\text{NO}_2}$  les gaz étant parfaits  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{p_i}{p^\circ}$

D'où  $G_{\text{syst}} = (2-\xi) \left( \mu_{\text{N}_2\text{O}_4}^\circ + RT \ln \frac{(2-\xi)P}{(2+\xi)P^\circ} \right) + 2\xi \left( \mu_{\text{NO}_2}^\circ + RT \ln \frac{2\xi P}{(2+\xi)P^\circ} \right)$

3. Plusieurs dem possibles :

Dem 1 :  $\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i = 2\mu_{\text{NO}_2} - \mu_{\text{N}_2\text{O}_4} = - \left( \mu_{\text{N}_2\text{O}_4}^\circ + RT \ln \frac{(2-\xi)P}{(2+\xi)P^\circ} \right) + 2 \left( \mu_{\text{NO}_2}^\circ + RT \ln \frac{2\xi P}{(2+\xi)P^\circ} \right)$

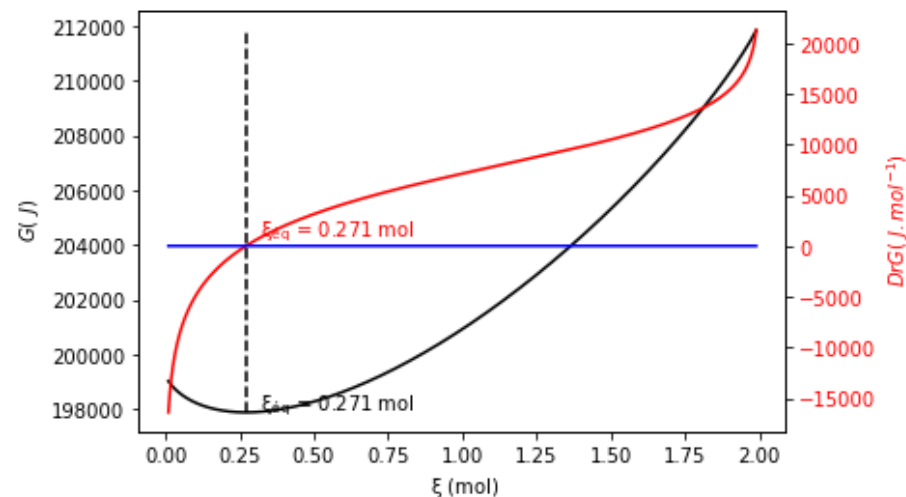
$$\Delta_r G = (2\mu_{\text{NO}_2}^\circ - \mu_{\text{N}_2\text{O}_4}^\circ) + \left( RT \ln \frac{(2\xi)^2 P}{(2-\xi)(2+\xi)P^\circ} \right)$$

Dem 2 :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q = (2\mu_{\text{NO}_2}^\circ - \mu_{\text{N}_2\text{O}_4}^\circ) + \left( RT \ln \frac{(2\xi)^2 P}{(2-\xi)(2+\xi)P^\circ} \right)$$

Dem 3 :  $\Delta_r G = \frac{\partial G}{\partial \xi} \Big|_{T,P} \dots$  il faut dériver !!!

4.



5.  $K = \exp(-\Delta_r G^\circ / RT) = \exp((-4.7 \cdot 10^3) / (8.314 \times 298)) = 0.150$

Par visualisation graphique :

**A l'équilibre G est minimale et  $\Delta_r G$  est nulle**, on peut alors trouver  $\xi_{\text{eq}}$ .

On trouve  $\xi_{\text{eq}} = 0.271 \text{ mol}$

De plus à l'équilibre  $K^\circ = Q_{\text{eq}} = \frac{(2\xi_{\text{eq}})^2 P}{(2-\xi_{\text{eq}})(2+\xi_{\text{eq}})P^\circ} = 0.150 = K^\circ$  ce qui est cohérent avec la valeur calculée.

6.  $\Delta G = G_F - G_I = G(\xi_{\text{eq}}) - \mu_{\text{N}_2\text{O}_4} = (2 - 0.271) \left( \mu_{\text{N}_2\text{O}_4}^\circ + RT \ln \frac{(2-0.271)P}{(2+0.271)P^\circ} \right) + 2 * 0.271 \left( \mu_{\text{NO}_2}^\circ + RT \ln \frac{2*0.271*P}{(2+0.271)P^\circ} \right) - \mu_{\text{N}_2\text{O}_4}^\circ - RT \ln 2$

$\Delta G = +98.3 \text{ J}$

**Ex 3 : De l'enthalpie libre à l'enthalpie et l'entropie:**

1. On a dans l'approximation d'Ellingham :

$$\Delta_r G^\circ(T_1) = \Delta_r H^\circ - T_1 \times \Delta_r S^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ - T_2 \times \Delta_r S^\circ$$

$$\Rightarrow \Delta_r H^\circ = (T_2 \times \Delta_r G^\circ(T_1) - T_1 \times \Delta_r G^\circ(T_2)) / (T_2 - T_1)$$

$$\text{AN: } \Delta_r H^\circ_1 = (800 \times -300 - 300 \times -230) / (800 - 300) = -342 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta_r H^\circ_2 = (800 \times -260 - 300 \times -170) / (800 - 300) = -314 \text{ KJ/mol}$$

$$\Rightarrow \Delta_r S^\circ = (\Delta_r G^\circ(T_1) - \Delta_r G^\circ(T_2)) / (T_2 - T_1)$$

$$\text{AN: } \Delta_r S^\circ_1 = (-300 - -230) / (800 - 300) = -140 \text{ J/mol/K}$$

$$\Delta_r S^\circ_2 = (-260 - -170) / (800 - 300) = -180 \text{ J/mol/K}$$

$$\Rightarrow \Delta_r G^\circ_1(T) = \Delta_r H^\circ_1 - T_1 \times \Delta_r S^\circ_1 = -342 \cdot 10^3 + 140 \times T$$

$$\Delta_r G^\circ_2(T) = \Delta_r H^\circ_2 - T_1 \times \Delta_r S^\circ_2 = -314 \cdot 10^3 + 180 \times T$$

$$2. (3) \text{ CuO} + \text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O}$$

$$\text{On observe que la réaction (3)} = 0.5 (1) - 0.5 (2) \Rightarrow K_3 = \sqrt{\frac{K_1}{K_2}}$$

$$\text{et } \Delta_r G^\circ_3(T) = 0.5 \Delta_r G^\circ_1(T) - 0.5 \Delta_r G^\circ_2(T)$$

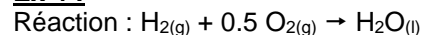
$$\text{AN: } \Delta_r G^\circ_3(T) = -14 \cdot 10^3 - 20 \times T$$

$$3. (4) 2\text{Cu}_2\text{O}(\text{cr}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{CuO}(\text{cr})$$

$$\text{On observe que la réaction (4)} = 2 \times (2) - (1) \Rightarrow K_4 = K_2^2 / K_1$$

$$\text{et } \Delta_r G^\circ_4(T) = 2 \Delta_r G^\circ_2(T) - \Delta_r G^\circ_1(T)$$

$$\text{AN: } \Delta_r G^\circ_4(T) = -286 \cdot 10^3 + 220 \times T$$

**Ex 4 :**

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q \quad \text{où } Q = \prod_i a_i^{v_i}$$

$$\text{Or } \Delta_r G^\circ(298) = \Delta_r H^\circ - 298 \times \Delta_r S^\circ = -285.8 - 298 \times -163.3 \cdot 10^{-3} = -237.1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\text{et } Q = \frac{p^{\circ 3/2}}{\sqrt{p_{\text{O}_2} p_{\text{H}_2}}} = 2.64$$

D'où  $\Delta_r G = -234.7 \text{ kJ.mol}^{-1} < 0$  or le principe d'évolution stipule que  $\Delta_r G \times d\xi \leq 0$ , donc  $d\xi > 0$ . Dans ces conditions le système évoluera dans le **sens direct** (formation de  $\text{H}_2\text{O}$ ).

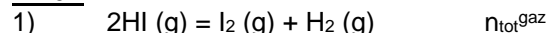
**Ex 5 :**

A l'équilibre, on peut écrire  $K_i^\circ = Q_i$

$$\text{D'où } K_3^\circ = \frac{p_{\text{SO}_3} p_{\text{CO}}}{p_{\text{SO}_2} p_{\text{CO}_2}} \quad \text{or } K_1^\circ = \frac{p_{\text{CO}}^2 p_{\text{O}_2}}{p_{\text{CO}_2}^2} \quad \text{et } K_2^\circ = \frac{p_{\text{SO}_3}^2}{p_{\text{SO}_2}^2 p_{\text{O}_2}}$$

$$\text{D'où } K_3^\circ = \sqrt{K_1^\circ K_2^\circ} = 1.17 \cdot 10^{11}$$

$$\text{Autre dem : } (3) = 0.5[(1)+(2)] \text{ d'où } K_3^\circ = \sqrt{K_1^\circ K_2^\circ}$$

**Ex 6 :**

$$\text{EI} \quad 2 \quad 0 \quad 0 \quad 2$$

$$\text{EF} \quad 2-2\xi \quad \xi \quad \xi \quad 2$$

$$P_{\text{tot}} = n_{\text{tot}}^{\text{gaz}} RT/V = 2 \times 8.314 \times 900 / (6 \cdot 10^{-3}) = 2.5 \cdot 10^6 \text{ Pa} = \mathbf{25 \text{ bar}}$$

$$\alpha(\text{HI}) = n(\text{HI ayant réagi}) / n(\text{HI initial}) = 2\xi/2 = \xi$$

$$\text{Or } p(\text{H}_2) = \xi RT/V \Rightarrow p(\text{H}_2)/P_{\text{tot}} = \xi/2$$

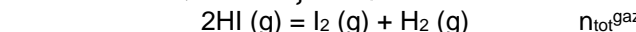
$$\text{D'où } \alpha(\text{HI}) = 2 p(\text{H}_2)/P_{\text{tot}} = \mathbf{0.25}$$

$$K = \frac{p(\text{H}_2)p(\text{I}_2)}{p(\text{HI})^2} = \frac{n(\text{H}_2)n(\text{I}_2)}{n(\text{HI})^2} = \frac{\xi^2}{(2-2\xi)^2} = \frac{\alpha^2}{(2-2\alpha)^2} = \mathbf{0.027=K}$$

$$2) Q = 1 \times 1/2^2 = 0.25 > K$$

$\Rightarrow A \neq 0 \Rightarrow$  le système n'est pas à l'équilibre

$\Rightarrow A = RT \ln K/Q < 0 \Rightarrow d\xi < 0 \Rightarrow$  **évolution dans le sens indirect.**



$$\text{EI(mol)} \quad 2 \quad 1 \quad 1 \quad 4$$

$$\text{EF(mol)} \quad 2-2\xi \quad 1+\xi \quad 1+\xi \quad 4$$

$$\mathbf{EF(mol)} \quad \mathbf{3.0} \quad \mathbf{0.50} \quad \mathbf{0.50}$$

$$\text{A l'équilibre } K = K_{\text{eq}} \Rightarrow K = \frac{p(\text{H}_2)p(\text{I}_2)}{p(\text{HI})^2} = \frac{n(\text{H}_2)n(\text{I}_2)}{n(\text{HI})^2} = \frac{(1+\xi)^2}{(2-2\xi)^2} = 0.027$$

$$\Rightarrow \text{On trouve } \xi = -1.99 \text{ mol et } \xi = -0.502 \text{ mol}$$

Or  $\xi < 0$  car évolution dans le sens indirect et  $\xi > -1$

$\Rightarrow \xi = \mathbf{-0.502 \text{ mol}}$ , d'où l'EF donné dans le tableau ci-dessus.

$$3) \text{ quand } T \searrow K \searrow. \text{ Or d'après la relation de Van't Hoff } \frac{d \ln K(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT^2} > 0 \Rightarrow$$

$\Delta_r H^\circ > 0$ , la réaction est endothermique.

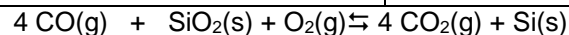
Autre façon de voir, lorsque  $T \searrow K \searrow$  donc  $K_F < K_I = Q_I = Q_F \Rightarrow \Delta_r G_F > 0 \Rightarrow d\xi_F < 0$  évolution dans le sens indirect. Or d'après la loi de modération, si on diminue la température, la nature tend à s'opposer à cette contrainte et donc à évoluer dans le sens exothermique. Donc dans le sens indirect, sens exothermique  $\Rightarrow$  sens direct, endothermique.

**Ex 7 :**

Calcul de v:	
6 Variables intensives	T, P, P(CO), x(SiO <sub>2</sub> ), P(O <sub>2</sub> ), P(CO <sub>2</sub> ), x(Si)
1 Contrainte chimique	$K(T) = \frac{P(\text{CO}_2)^4 P^\circ}{P(\text{CO})^4 P(\text{O}_2)}$
1 contrainte physique	P = P(CO) + P(O <sub>2</sub> ) + P(CO <sub>2</sub> ) X(SiO <sub>2</sub> )=1 X(Si)=1
Contraintes supplémentaires :	P(CO) = 4 P(O <sub>2</sub> )

## Correction TD Chap T-5 :

2 des <b>réactifs</b> sont dans la même phase et en <b>proportion stoechiométriques</b>	
PAS de Contraintes supplémentaires : Car les 2 produits ne sont dans la même phase	
V'	7-1-3-1 = 2
Conclusion	Il faut fixer 2 paramètres parmi les 7 pour connaître les 4 autres.



El	4n <sub>0</sub>	n <sub>0</sub>	n <sub>0</sub>		
EF	4(n <sub>0</sub> - ξ)	n <sub>0</sub> - ξ	n <sub>0</sub> - ξ	4ξ	ξ

$$K(T) = \frac{P(\text{CO}_2)^4 P^\circ}{P(\text{CO})^4 P(\text{O}_2)} = \frac{n(\text{CO}_2)^4 n_{\text{tot}}^g P^\circ}{n(\text{CO})^4 n(\text{O}_2) P}$$

K = K(T<sub>1</sub>) × exp(-ΔrH°/R (1/T - 1/T<sub>1</sub>)) d'après la loi de Van't Hoff

Et ΔrG = RT ln Q/K

⇒ d'après la principe d'évolution ΔrG dξ < 0, si K ↗ ΔrG<sub>F</sub> < 0 ⇒ dξ > 0, ξ ↗ : le rendement est meilleur

Si Q ↗, ΔrG<sub>F</sub> > 0 ⇒ dξ < 0, ξ ↘ : le rendement est moins bon.

- Effet de T (sur K)

ΔrH° = -221.1 kJ.mol<sup>-1</sup> > 0, la réaction est donc exothermique. L'élévation de T entraîne une ↘ de K, donc un déplacement dans le sens indirect (-1).

⇒ il vaut mieux travailler à basse T

- Effet sur P (sur Q)

Si P ↗, Q ↘ ⇒ évolution dans le sens direct

⇒ il vaut mieux travailler à haute P

- Ajout d'un gaz inerte à P constante (sur n<sub>tot</sub>, donc sur Q)

Si n<sub>tot</sub> ↗, Q ↗ ⇒ évolution dans le sens indirect

⇒ il vaut mieux travailler sans ajout d'un gaz inerte

- Ajout d'un gaz actif à P constante (sur n<sub>i</sub> et n<sub>tot</sub>, donc sur Q)

- Si on ajoute CO ou O<sub>2</sub> alors le dénominateur et le numérateur augmente, pas facile de conclure sans une vraie étude mathématique

- Si on ajoute CO<sub>2</sub> : Q ↗ ⇒ évolution dans le sens indirect

⇒ il vaut mieux travailler en enlevant CO<sub>2</sub>.

- L'ajout ou le retrait de composés solide ne modifie pas Q ⇒ pas d'effet.

### Ex 8 :

1-a- v = 3

6 Variables intensives	T, P, P(PCl <sub>5</sub> ), P(PCl <sub>3</sub> ), P(Cl <sub>2</sub> )
------------------------	---

1 Contrainte chimique	$K(T) = \frac{P(\text{PCl}_3)P(\text{Cl}_2)}{P(\text{PCl}_5)P^\circ}$
1 contrainte physique	P = P(PCl <sub>5</sub> ) + P(PCl <sub>3</sub> ) + P(Cl <sub>2</sub> )
V	2 + 3 - 1 - 1 = 3
Conclusion	Il faut fixer 3 paramètres parmi les 5 pour trouver les 3 autres.

1-b- v'=3-1=2, en effet il existe une relation de particularisation puisque P(Cl<sub>2</sub>) = P(Cl<sub>3</sub>).

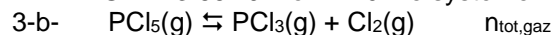
2- ΔrG° = ΔrH° - TΔrS° = 87.9 - 170.2 10<sup>-3</sup> T (kJ.mol<sup>-1</sup>)

à 500K ΔrG° = 2.8 kJ.mol<sup>-1</sup>

Et K = exp(-ΔrG°/RT) = 0.51

$$3-a- \Delta rG = \Delta rG^\circ + RT \ln Q = RT \ln \left( \frac{Q}{K} \right) = RT \ln \left( \frac{P(\text{PCl}_3)P(\text{Cl}_2)}{P(\text{PCl}_5)P^\circ K} \right)$$

D'où ΔrG = + 3.66 kJ.mol<sup>-1</sup> > 0. Le système va évoluer dans le sens indirect.



El	0.15	0.4	0.1	0.65
----	------	-----	-----	------

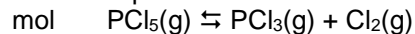
EF	0.15-ξ	0.4+ξ	0.1+ξ	0.65+ξ
----	--------	-------	-------	--------

$$A \text{ l'équilibre : } K^\circ = \frac{n_{\text{PCl}_3} n_{\text{Cl}_2} P^\circ}{n_{\text{PCl}_5} n_{\text{tot}} P^\circ} = \frac{(0.4+\xi)(0.1+\xi)3}{(0.15-\xi)(0.65+\xi)} = 0.51$$

$$\xi = -0.04 \text{ mol et } \xi = -0.46 \text{ mol}$$

(On prend la racine négative puisque l'on a montré que l'évolution se faisait dans le sens indirect !!! et inférieur à 0.1 mol, car pas de rupture d'équilibre)

D'où à l'équilibre :



EF	0.19	0.32	0.02
----	------	------	------

$$4- Q = \frac{P_{\text{PCl}_3} P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5} P^\circ} = \frac{n_{\text{PCl}_3} n_{\text{Cl}_2} P^\circ}{n_{\text{PCl}_5} n_{\text{tot}} P^\circ}$$

K = K(T<sub>1</sub>) × exp(-ΔrH°/R (1/T - 1/T<sub>1</sub>)) d'après la loi de Van't Hoff

Et ΔrG = RT ln Q/K

⇒ d'après la principe d'évolution ΔrG dξ < 0, si K ↗, ξ ↗ : le rendement est meilleur

Si Q ↗, ξ ↘ : le rendement est moins bon.

- Effet de T (sur K)

ΔrH° = 87.9 kJ.mol<sup>-1</sup> > 0, la réaction est donc endothermique. L'élévation de T entraîne une ↗ de K, donc un déplacement dans le sens direct (1).

⇒ il vaut mieux travailler à haute T

- Effet sur P (sur Q)

Si P ↗, Q ↗ ⇒ évolution dans le sens indirect

⇒ il vaut mieux travailler à basse P

- Ajout d'un gaz inerte à P constante (sur n<sub>tot</sub>, donc sur Q)

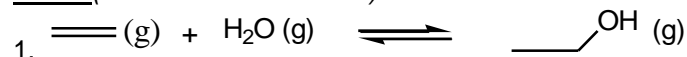
Si n<sub>tot</sub> ↗, Q ↘ ⇒ évolution dans le sens direct

## Correction TD Chap T-5 :

⇒ il vaut mieux travailler avec ajout d'un gaz inerte (He...)

- Ajout d'un gaz actif à P constante (sur  $n_i$  et  $n_{tot}$ , donc sur Q)
- Si on ajoute  $PCl_3$  ou  $Cl_2$ , on ne peut pas conclure sans valeur numérique

### Ex 9 : (Concours ENSI DEUG)



$$2.a) \frac{d \ln K(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT^2}$$

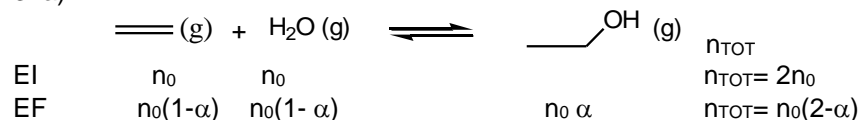
Intégrons entre 400K et T

$$\int_{K(400)}^{K(T)} d \ln K(T) = \int_{400}^T \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT^2} dT \Rightarrow \ln(K(T)) - \ln(K(400)) = - \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{400} \right)$$

$$\text{AN: } K(T) = K(400) \exp \left( -15.3 + \frac{5138}{T} \right)$$

$$b) K(600) = K(400) \exp \left( -15.3 + \frac{5138}{600} \right) = 1.19 \cdot 10^{-3}$$

3. a)



$$P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \frac{n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{n_{tot}} P_{tot} = \frac{\alpha}{(2-\alpha)} P_{tot}$$

$$\text{De même } P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{tot}} P_{tot} = \frac{(1-\alpha)}{(2-\alpha)} P_{tot} \Rightarrow K(T) = \frac{\left( \frac{P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{P^\circ} \right)}{\left( \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P^\circ} \right) \left( \frac{P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{P^\circ} \right)} = \frac{P^\circ}{P_{tot}} \frac{\alpha(2-\alpha)}{(1-\alpha)^2}$$

$$\text{On développe : } \alpha^2 \left( K \frac{P_{tot}}{P^\circ} + 1 \right) - 2\alpha \left( K \frac{P_{tot}}{P^\circ} + 1 \right) + K \frac{P_{tot}}{P^\circ} = 0$$

$$\text{On en déduit que } \alpha = 1 - \frac{1}{\sqrt{K \frac{P_{tot}}{P^\circ} + 1}} \quad b) \text{ AN : } \alpha = 1 - \frac{1}{\sqrt{8.6 \cdot 10^{-2} \times 100 + 1}} = 0.68$$

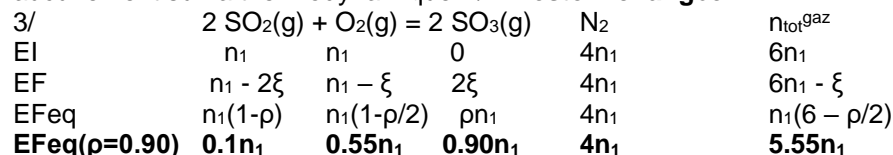
### Ex 10 :

$$1/ \text{ On applique la loi de Van't Hoff : } \frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \Rightarrow \Delta_r H^\circ = RT^2 \frac{d \ln K}{dT}$$

$$\text{Or avec l'expression de } \ln K, \text{ on trouve } \frac{d \ln K}{dT} = - \frac{22160}{T^2}$$

$$\Rightarrow \Delta_r H^\circ = -22160 \times 8.314 = -184.1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

2/ Un catalyseur joue sur la cinétique en accélérant la réaction, mais aucunement sur la thermodynamique ⇒ **K reste inchangée.**



$$\text{car } p = \xi / \xi_{max} \Rightarrow \xi = p \times \xi_{max} \text{ or } \xi_{max} = n_1/2 \text{ car SO}_2 \text{ est limitant} \Rightarrow \xi = p \times n_1/2$$

$$\text{Or à l'équilibre } K(T) = \frac{P(\text{SO}_3)^2 P^\circ}{P(\text{SO}_2)^2 P(\text{O}_2)} = \frac{n(\text{SO}_3)^2 n_{tot}^{gaz} P^\circ}{n(\text{SO}_2)^2 n(\text{O}_2) P} \Rightarrow P = \frac{n(\text{SO}_3)^2 n_{tot}^{gaz} P^\circ}{n(\text{SO}_2)^2 n(\text{O}_2) K(T)}$$

Or d'après l'expression de K  $K(740) = 4429$

$$\Rightarrow \text{AN } P = \frac{0.90^2 \times 5.55 \times n_1^3 \times P^\circ}{0.1^2 \times 0.55 \times n_1^3 \times 4429} = 0.185 \text{ Bar}$$

4/ On ajoute un gaz inerte à T et P constant

⇒  $n_{tot}^{gaz} \nearrow$ ,  $Q \nearrow \Rightarrow Q_F > Q_I = K_I = K_F$  car on part d'une situation à l'équilibre et T reste inchangée.

⇒  $\Delta_r G_F = RT \ln Q_F / K_F = RT \ln Q_F / Q_I > 0 \Rightarrow d\xi < 0 \Rightarrow$  évolution dans le sens indirect.

⇒ **l'ajout de N<sub>2</sub> diminue le rendement.**

### Ex 11 :

1. Le désordre diminue puisque  $\sum v_{i,gaz} = -1$ , donc  $\Delta_r S^\circ < 0$

$$\text{AN : } \Delta_r S^\circ = \sum v_i S_{m,i}^\circ = -171.8 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2. 5 inconnues : T, P,  $P(\text{CO}_2)$ ,  $a(\text{BaO})$ ,  $a(\text{BaCO}_3)$

4 contraintes :  $P = P(\text{CO}_2)$  ;  $a(\text{BaO}) = 1$ ,  $a(\text{BaCO}_3) = 1$  ;  $K = Q_{eq} = P^\circ / P(\text{CO}_2)_{eq}$

⇒ **v=1** ⇒ il suffit de fixer T pour connaître toutes les autres variables à l'équilibre.

$$3. \Delta_r H^\circ = -269.5 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$\text{Or } \Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \Rightarrow \Delta_r G^\circ(298K) = -218.3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\text{Et } K = \exp(-\Delta_r G^\circ / RT) \Rightarrow K(298K) = 1.85 \cdot 10^{38}$$

$$\text{Or à l'équilibre } K = Q_{eq} = P^\circ / P(\text{CO}_2)_{eq}$$

$$\Rightarrow P(\text{CO}_2)_{eq} = 5.41 \cdot 10^{-39} \text{ bar !!!}$$

$$4. \text{ En réalité } Q = P^\circ / P(\text{CO}_2) = 3.0 \cdot 10^3 < K^\circ$$

Donc  $\Delta_r G = RT \ln Q / K < 0 \Rightarrow d\xi > 0 \Rightarrow$  évolution dans le sens direct

Donc le système n'est pas à l'équilibre et BaO n'est pas stable est sera transformé spontanément en BaCO<sub>3</sub>. **Donc impossible de conserver BaO à l'air libre.**

5.a. On suppose que l'on est à l'équilibre au départ et que l'on augmente le volume. Alors  $\Delta_r G_I = 0 = RT \ln Q_I / K_I$  (ou encore  $K_I = Q_I$ )

comme T est constante K reste constante :  $K_I = K_F$

Par contre Q change : Q.  $Q = 1 / P(\text{CO}_2) = V / (n(\text{CO}_2) RT) \Rightarrow$  si V  $\nearrow$ , Q  $\nearrow \Rightarrow Q_F > Q_I$ .

$$\text{Or } \Delta_r G = RT \ln Q_F / K_F = RT \ln Q_F / Q_I < 0$$

⇒ évolution de l'équilibre dans le sens indirect.

**Donc plus V augmente, plus on transforme BaCO<sub>3</sub> en BaO et CO<sub>2</sub>.**

☛☛☛ à partir d'un certain volume on aura transformé tout le BaCO<sub>3</sub> en BaO et CO<sub>2</sub>, il y aura alors rupture d'équilibre !

b.

	BaO(s)	CO <sub>2</sub> (g)	BaCO <sub>3</sub> (s)	n <sub>tot</sub> <sup>gaz</sup>
EI	0	0	1	0
EF <sub>eq</sub>	ξ	ξ	1-ξ	ξ
EF <sub>rupture</sub>	1	1	0	1

- Tant que  $V < V_{lim}$  : équilibre

A l'équilibre  $K = Q_{eq} = (P^\circ V)/(RT\xi) = P^\circ/P(\text{CO}_2)$

$$\Rightarrow P(\text{CO}_2)_{eq} = P^\circ/K = 5.41 \cdot 10^{-39} \text{ bar} \Rightarrow P(\text{CO}_2) = f(V) \text{ constant}$$

$$\Rightarrow n(\text{CO}_2)_{eq} = \xi = P^\circ V / (RTK) = 2.19 \cdot 10^{-37} \times V \Rightarrow n(\text{CO}_2) = g(V) \text{ linéaire}$$

- Pour  $V > V_{lim}$  : rupture d'équilibre

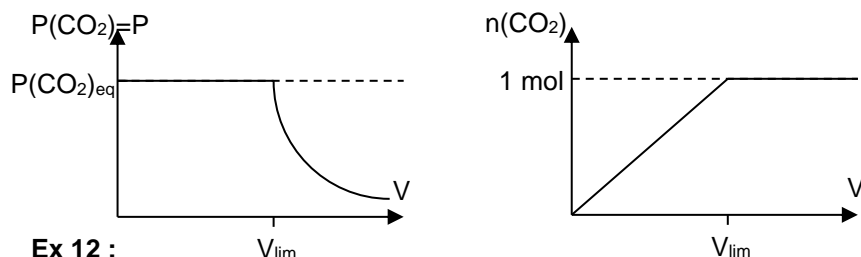
Une fois qu'il y a rupture d'équilibre  $n(\text{CO}_2) = 1 \text{ mol}$

$$\Rightarrow n(\text{CO}_2) = g(V) \text{ constant}$$

$$\Rightarrow P(\text{CO}_2) = 1 \times RT/V = 2.48 \cdot 10^3/V \text{ Pa} = 2.48 \cdot 10^{-2}/V \text{ Bar} \Rightarrow P(\text{CO}_2) = f(V) \text{ hyperbole}$$

Déterminons  $V_{lim}$  : 0 la limite de la rupture  $\xi_{lim} = 1 - \epsilon$

$$\text{D'où } K = P^\circ V_{lim} / (RT \times (1 - \epsilon)) \approx P^\circ V_{lim} / RT \Rightarrow V_{lim} = RTK / P^\circ = 4.58 \cdot 10^{36} \text{ m}^3$$



Ex 12 :

$$1 - v = 2 + 5 - 2 - 4 = 1$$

Le système est monovariant, si T est imposée les  $p_i$  et P sont connus à l'équilibre.

2- Si les 2 équilibres sont atteints alors  $K_i = Q_i$

$$\text{et } K_1 = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO_2} P^\circ} \quad \text{et} \quad K_2 = \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}$$

$$\text{D'où } P_{CO} = \frac{K_1}{K_2} P^\circ = 3.2 \text{ bar} \quad \text{et} \quad P_{CO_2} = \frac{K_1}{K_2^2} P^\circ = 2.56 \text{ bar}$$

3- Les 2 équilibres sont simultanés, il faut alors un tableau d'avancement global :

	C	CO <sub>2</sub>	CO	Fe	FeO
EI	1	1.2	0	1	0
Av1	-α	-α	+2α	0	0
Av2	0	-β	+β	-β	+β
EF	1-α	1.2-α-β	2α+β	1-β	β

Si les 2 équilibres sont atteints alors :

$$P_{CO} = 3.2 \cdot 10^5 \text{ Pa} = (2\alpha + \beta)RT/V \Rightarrow 2\alpha + \beta = 7.55 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$$

$$P_{CO_2} = 2.56 \cdot 10^5 \text{ Pa} = (1.2 - \alpha - \beta)RT/V \Rightarrow 1.2 - \alpha - \beta = 6.04 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$$

$$\text{D'où } \alpha = 1.58 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \quad \text{et} \quad \beta = 4.38 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$$

On remarque qu'il n'y a aucune rupture d'équilibre puisqu'il reste de tous les réactifs à l'état final.

Ex 13

1. Équation de la réaction modélisant la transformation :



En négligeant la conductivité initiale du solvant, la conductivité ( $\sigma$ , due à la formation de  $\text{H}^+$  et  $\text{Cl}^-$ ) est proportionnelle à l'avancement de la réaction. La connaissance de la conductivité au bout d'un temps assez long ( $\sigma_\infty$ ), quand le chlorure de *tert*-butyle (initialement à concentration  $C_0$ ) a totalement réagi permet de déterminer le coefficient de proportionnalité et donc d'en déduire l'avancement volumique ( $x$ ) à chaque instant :  $x = C_0 \sigma / \sigma_\infty$ .

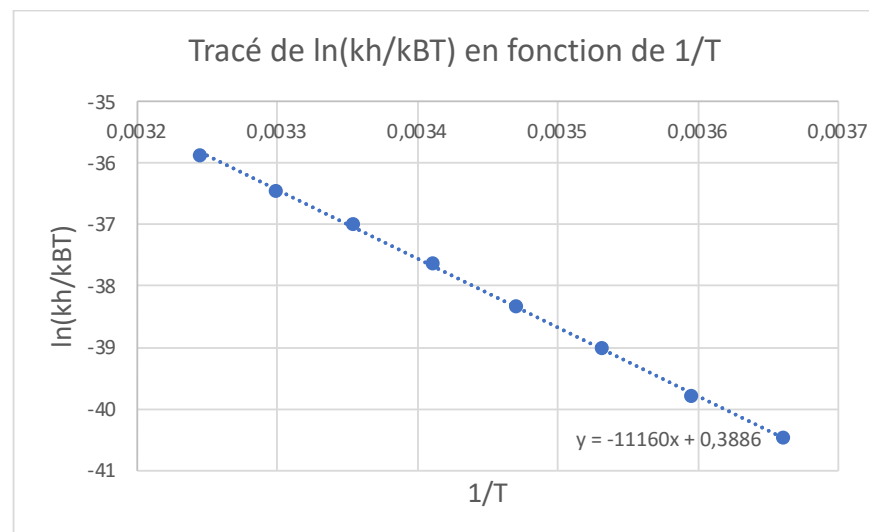
En effet  $\sigma_0 \approx 0$  ;  $\sigma_t = x \times (\lambda(\text{H}^+) + \lambda(\text{Cl}^-))$  et  $\sigma_\infty = C_0 \times (\lambda(\text{H}^+) + \lambda(\text{Cl}^-))$

2. L'expression de  $k$  dans le modèle d'Eyring conduit à :

$$\ln\left(\frac{kh}{k_B T}\right) = -\frac{\Delta^\ddagger H^\circ}{RT} + \frac{\Delta^\ddagger S^\circ}{R}$$

La régression linéaire de  $\ln(kh/k_B T)$  en fonction de  $1/T$  doit donc conduire à une droite de coefficient directeur  $-\Delta^\ddagger H^\circ/R$  et d'ordonnée à l'origine  $\Delta^\ddagger S^\circ/R$ .

Avec les données fournies on obtient le diagramme suivant :



## Correction TD Chap T-5 :

---

Visuellement, les points s'alignent bien sur la droite de régression on n'a donc pas de raison de rejeter le modèle qui conduit à  $\Delta^\ddagger H^\circ = 92,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $\Delta^\ddagger S^\circ = 3,2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

3. Si le mécanisme de la réaction est une  $S_N1$ , la loi de vitesse est de la forme  $v = k \cdot [{}^t\text{BuCl}]$ . Si c'est une  $S_N2$ , elle est de la forme  $v = k' \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot [{}^t\text{BuCl}] = k_{app} \cdot [{}^t\text{BuCl}]$  puisqu'il y a dégénérescence de l'ordre par rapport à l'eau. Les deux mécanismes conduisent donc à la même forme de la loi de vitesse et il est impossible de les distinguer par simple suivi temporel de la transformation. En revanche, les grandeurs d'activation donnent des indications : l'enthalpie d'activation est élevée, traduisant la rupture d'une liaison covalente « sans compensation » et l'entropie d'activation est très faible en valeur absolue, traduisant un complexe activé probablement peu contraint par rapport aux réactifs, c'est-à-dire sans condition géométrique rigoureuse. **Ces deux indices orientent vers un mécanisme ressemblant davantage à une  $S_N1$  qu'à une  $S_N2$**  (la  $S_N2$  passe par un complexe activé penta-coordiné très contraint, donc une  $\Delta^\ddagger S$  élevée).