

Ex 3 : Réact de dissociation

1) $\Delta_r H^\circ = 57,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $\Delta_r S^\circ = 175,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 $\Delta_r G^\circ(298) = 4,17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$K^\circ(298) = 0,15$

2) $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(298) - T \Delta_r S^\circ(298)$
 $K^\circ(373\text{K}) = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ(373)}{373R}} = 15$ (réact peu avancée)

3) $Q_r = \frac{P(\text{NO}_2)^2}{P(\text{N}_2\text{O}_4) P^\circ}$ $P(\text{NO}_2) = 0$ à EI $\rightarrow Q_r = 0 < K^\circ(373)$
 il n'y a pas de NO_2 initial (réaction vide) évolue vers l'équilibre de la consommation de N_2O_4
 On note $n_0 \Rightarrow n_{\text{N}_2\text{O}_4}$ initial n_{NO_2} initial $P_i = \frac{n_i RT}{V}$ (ou $P_i = x_i P$) $P_f = \frac{n_0 RT}{V}$ avec unique n_0 mol de gaz

Etat	N_2O_4 (g)	\rightarrow	2NO_2 (g)	n total
EI, $P = 0$	n_0		0	n_0
à l'éq	$n_0 - \xi$		2ξ	$n_0 + \xi$
EF, $P = P_f$	$n_0 - \xi_f$		$2\xi_f$	$n_0 + \xi_f$

$P(\text{NO}_2) = 2\xi_f \frac{RT}{V}$ $K^\circ = \frac{P(\text{NO}_2)^2}{P(\text{N}_2\text{O}_4) P^\circ}$ il faut trouver la relat entre les 2 P_i
 $P(\text{N}_2\text{O}_4) = (n_0 - \xi_f) \frac{RT}{V} = \frac{n_0 RT}{V} - \xi_f \frac{RT}{V} = P_f - \frac{P(\text{NO}_2)}{2}$

$K^\circ(373) = \frac{P(\text{NO}_2)^2}{\left(P_f - \frac{P(\text{NO}_2)}{2}\right) P^\circ} \rightarrow P(\text{NO}_2) = 2,85 \text{ bar}$
 $P(\text{N}_2\text{O}_4) = 0,54 \text{ bar}$

Ex 1 -

1) A l'équilibre liq/vapeur à 25°C \rightarrow égalité des potentiels μ des 2 états

$\mu^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) = \mu^\circ(\text{H}_2\text{O}, g) + RT \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right)$
 avec $P = P_{\text{SAT}}(298\text{K})$ pression de vapeur saturante

donc $P_{\text{SAT}}(298\text{K}) = P^\circ e^{\left(\frac{\mu^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) - \mu^\circ(\text{H}_2\text{O}, g)}{RT}\right)}$

$P_{\text{SAT}}(298\text{K}) = 26 \cdot 10^{-2} \text{ bar}$

2) L'eau introduite initialement dans l'enceinte vide va se vaporiser jusqu'à obtention de l'équilibre liq/vapeur sous $P_{\text{SAT}} = 26 \cdot 10^{-2} \text{ bar}$, si et seulement si elle a été introduite en quantité suffisante.

Déterminons le nombre de mol d'eau sous forme vapeur nécessaire pour un volume de $V = 5\text{L}$ $\rightarrow n_v = \frac{P_s V}{RT} = 5,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

Initialement, $n = \frac{2,7}{18} = 0,15 \text{ mol}$ ont été introduites, l'eau liquide n'est pas en défaut et l'équilibre sera atteint.

Sur la composition finale $\frac{n_l}{n_v} = \frac{0,15 - 5,3 \cdot 10^{-2}}{5,3 \cdot 10^{-2}} = 1,7$

$\frac{n_l}{n_v} = 1,7$
 \rightarrow vapeur d'eau

Ex 2) Reformulation

$$1) K^o(T) = \frac{P(\text{CO}) \times P(\text{H}_2)^3}{P(\text{CH}_4) P(\text{H}_2\text{O}) P^{o^2}}$$

	$\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$		m total		
EI, $\xi=0$	n_0	n_0	0	0	2n0
à t ξ	$n_0 - \xi$	$n_0 - \xi$	ξ	3ξ	$2n_0 + 2\xi$
à l'ET $\xi = \xi_f$	$n_0 - \xi_f$	$n_0 - \xi_f$	ξ_f	$3\xi_f$	$(2n_0 + 2)\xi_f$
$\xi_f = 0,28 \text{ mol}$	$0,22 \text{ mol}$	$0,22 \text{ mol}$	$0,28 \text{ mol}$	$0,84 \text{ mol}$	$3,56 \text{ mol}$

Pressions partielles P_i

$$P(\text{CH}_4) = P(\text{H}_2\text{O}) = x_i P = \frac{0,22 \text{ mol}}{3,56 \text{ mol}} P = \frac{0,22}{3,56} P$$

$$P(\text{H}_2) = \frac{0,84 \text{ mol}}{3,56 \text{ mol}} P = \frac{0,84}{3,56} P \quad \text{or} \quad P(\text{CO}) = \frac{0,28}{3,56} P$$

$$K^o = 16 \quad \text{or} \quad \Delta_r G^o = -RT \ln K = -23 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

2) les pressions partielles st égales $P_i = \frac{1}{4} P' = \frac{1}{4} P'$

$$Q_r = \left(\frac{P_i}{P^o} \right)^2 = \left(\frac{\frac{1}{4} P'}{P^o} \right)^2 = \left(\frac{1}{2} \right)^2 = \frac{1}{4}$$

$Q_r < K^o(T) \rightarrow$ réactifs sens direct

$$\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K} \right) = -34 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$$

$\Delta_r G < 0 \rightarrow$ réactifs sens direct de la consommation de CH_4

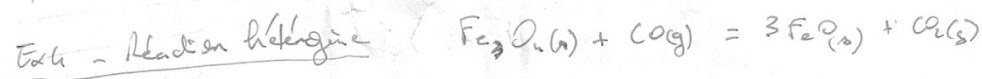
Tabelle d'avancement

$$I = \sum x_i P' = \frac{\sum n_i P'}{n_{\text{total}} P'}$$

avancement	$\text{CH}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$				m total gaz
EI $\xi=0$	1	1	1	1	4
à t ξ	$1 - \xi$	$1 - \xi$	$1 + \xi$	$1 + 3\xi$	$4 + 2\xi$
ET $\xi = \xi_f$	$1 - \xi_f$	$1 - \xi_f$	$1 + \xi_f$	$1 + 3\xi_f$	$4 + 2\xi_f$

à l'eq. $K^o = 16 = \frac{(1 + \xi_f)(1 + 3\xi_f)^3}{(1 - \xi_f)^2 (4 + 2\xi_f)^2} \frac{P'^2}{P^{o^2}}$

$\xi_f = 0,51 \text{ mol}$ (réactifs peu avancés)



1 - Evaluons Q_r à l'EI: $Q_r = \frac{P(\text{CO}_2)}{P(\text{CO})}$

$P(\text{CO}_2) = n(\text{CO}_2) \times \frac{RT}{V}$ avec $n(\text{CO}_2) = 1 \text{ mol}$

$P(\text{CO}) = n(\text{CO}) \times \frac{RT}{V}$ avec $n(\text{CO}) = 1 \text{ mol}$

$Q_r = \frac{n(\text{CO}_2)}{n(\text{CO})} = 1 > K^o = 1,1$ évolue dans le sens indirect de la consommation de $\text{FeO}(\text{s})$

Mais comme il n'existe pas de $\text{FeO}(\text{s})$ initialement, aucune réaction ne se produit

2 - A l'état initial $\rightarrow Q_r = \frac{n(\text{CO}_2)}{n(\text{CO})} = 1 \rightarrow$ évolue sens indirect

A l'état final $K = \frac{n(\text{CO}_2)}{n(\text{CO})} = 1,1$

CI $\rightarrow n_0(\text{FeO}) = \frac{200}{72} = 2,78 \text{ mol}$

$\rightarrow n_0(\text{Fe}_3\text{O}_4) = \frac{50}{132} = 0,38 \text{ mol}$

Il nous faut vérifier que l'équilibre est atteint à l'état final sans disparition totale d'un réactif (rupture)

	$\text{Fe}_3\text{O}_4(s)$	$+$	$\text{CO}(g)$	$=$	$3\text{FeO}(s)$	$+$	$\text{CO}_2(g)$
EI	0,22		1		2,8		2
EF	$0,22 - \xi_f$		$1 - \xi_f$		$2,8 + 3\xi_f$		$2 + \xi_f$

à l'éq. $K = 1,1 = \frac{2 + \xi_f}{1 - \xi_f} \rightarrow \xi_f = -0,43 \text{ mol}$
 < 0 car sens indirect!

Avec $\xi_{\text{max}} = \frac{2,8}{3} = 0,93 \text{ mol} \rightarrow |\xi_f| < \xi_{\text{max}}$
 $\hookrightarrow \text{FeO}$ pas limitant!

donc $\xi_f = -0,43 \text{ mol} \rightarrow n(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 0,65 \text{ mol}$
 $n(\text{CO}) = 1,43 \text{ mol}$
 $n(\text{CO}_2) = 1,57 \text{ mol}$ $n(\text{FeO}) = 4,51 \text{ mol}$

3- A l'EI $\rightarrow Q_r = \frac{n(\text{CO}_2)}{n(\text{CO})} = 0 < K^\circ \rightarrow$ évolue sans direct

Si aucun réactif limitant $K = 1,1 = \frac{\xi_f}{1 - \xi_f} \rightarrow \xi_f = 0,52 \text{ mol}$

$n_0(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 0,22 \text{ mol} \rightarrow$ réactif limitant $\xi_{\text{max}} = 0,22 \text{ mol}$
 $n_0(\text{CO}) = 1 \text{ mol}$

Comme $\xi_f > \xi_{\text{max}}$ il y a rupture avant d'atteindre l'éq.

\rightarrow réactif totale de Fe_3O_4 de $\xi_f = \xi_{\text{max}} \rightarrow n(\text{CO}) = 0,78 \text{ mol}$
 $\rightarrow n(\text{CO}_2) = 0,22 \text{ mol}$
 $\rightarrow n(\text{FeO}) = 0,66 \text{ mol}$

$K = \text{cste} = n(\text{Br}_2) \cdot \frac{RT}{VP^\circ}$
 Donc $n(\text{Br}_2)/V = \text{cste} \rightarrow n(\text{Br}_2)$ augmente avec V
 L'équilibre est déplacé dans le sens de la production de Br_2



1- $I_{\text{totale}} = I(\text{Br}_2) = n(\text{Br}_2) \frac{RT}{V}$

$K^\circ(T) = \frac{I(T)}{P^\circ}$ $I(T)$ donne accès à $K^\circ(T)$

Dans l'approx. d'Ellingham $\rightarrow \Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$

$\rightarrow \ln K^\circ = \frac{\Delta_r S^\circ}{R} - \frac{\Delta_r H^\circ}{RT}$ \rightarrow on réalise une régression linéaire de $\ln K^\circ = \ln \left(\frac{P}{P^\circ} \right)$ en f° de $\frac{1}{T}$

qui donne $\ln K^\circ = +14 = \frac{8000}{T}$

$\hookrightarrow \Delta_r H^\circ = 66,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r S^\circ = 116,5 \text{ K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

2- A $T = 473 \text{ K}$, on obtient $K^\circ = 0,053$

A l'EI, $Q_r = \frac{I(\text{Br}_2)}{P^\circ} = 0 < K^\circ$ évolue ds le sens direct de la consommation de CuBr_2

A l'EF, $K^\circ = 0,053 = \frac{n(\text{Br}_2)}{V} \times \frac{RT}{P^\circ}$

$n(\text{Br}_2) = 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ mol} < \xi_{\text{max}}$ car on a introduit 0,01 mol de CuBr_2

L'équilibre est atteint sans rupture.

$n(\text{Br}_2) = 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$n(\text{CuBr}) = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$n(\text{CuBr}_2) = 7,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

3- l'équilibre à $T = 473 \text{ K}$ est maintenant $\rightarrow K^\circ = \text{cste} = \frac{P}{P^\circ}$ et la pression demeure cste, tout pare tous les réactifs sont présents.

Pour maintenir cette pression cste, il faut former du $\text{Br}_2(g)$ et consommer du $\text{CuBr}_2(s)$ jusqu'à disparition de celui-ci!

(déplacement de l'équilibre) avec $P = P^\circ K^\circ = 0,053 \text{ bar}$

Cette disparité de produit pour $\xi = \xi_{max} = \frac{7,3}{2} \cdot 10^{-3}$
 alors $n(Br_2) = (1,35 + 3,65) \cdot 10^{-3} = 3,65 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$n(Br_2) = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

sait $I(Br_2) = n(Br_2) \frac{RT}{V P^0} = K^0$

$V = \frac{n(Br_2) RT}{K^0 P^0} = 3,7 \text{ L}$

Ex 6

1- Pour que les 2 équilibres existent simultanément leurs K^0 doivent le permettre. $K_1^0 = \frac{P(H_2O)}{P(H_2)} = 1,2$ et $K_2^0 = \frac{P(H_2O)}{P(H_2)} = 0,8$
 à $T = 1250 \text{ K}$
 \hookrightarrow impossible à éq. consécutifs!

2- Le premier ajout de H_2 permet au 1^{er} équilibre de s'établir en présence car il n'y a pas de GeO à l'instant initial!

Après lors de la production de GeO par (1) et tant que cet équilibre (1) est établi (surtout jusqu'à sa rupture éventuelle) $Q_2 = K_2^0 = 1,2 > K_2^0$
 la réact ne pourrait évoluer que de le sens indirect, ce qui demeure impossible en l'absence de Ge (les réact seront bien successives).

Évaluons la limite de rupture de l'équilibre (1) lorsque $GeO_2(s)$ est totalement consommé:

avancé	$GeO_2(s) + H_2(g) = GeO(s) + H_2O(g)$			
EI	1	n	0	0
Équilibre	$1 - \xi_1$	$n - \xi_1$	ξ_1	ξ_1
Fonction $\xi_1=1$	0	$n-1$	1	1

Tant que l'équilibre est établi $K_1^0 = \frac{P(H_2O)}{P(H_2)}$

avec $P(H_2O) = n(H_2O) \frac{RT}{V}$ (à T, V const)
 $P(H_2) = n(H_2) \frac{RT}{V}$

$K_1^0 = \frac{n(H_2O)}{n(H_2)} = \frac{\xi_1}{n - \xi_1} = 1,2$ soit $r = \frac{P(H_2)}{P(H_2O)} = \frac{1}{K_1^0}$

À la rupture, $\xi_1 = 1 \text{ mol}$, on note le

$\frac{1}{1,2} = 1,2 \rightarrow n_{H_2} = 1,83 \text{ mol}$

$n(GeO) = 1 \text{ mol}$
 $n(H_2O) = 1 \text{ mol}$ $n(H_2) = 0,83$

$r = \frac{1}{1,2} = 0,83$

l'ajout de H_2 provoque un déplacement jusqu'à rupture.

Alors $Q_{2,2} = \frac{P(H_2O)}{P(H_2)} = \frac{n(H_2O)}{n(H_2)} = \frac{1}{0,83} = K_2^0 > K_2^0$ déplacement indirect impossible

(2) n'est pas encore atteint cet équilibre, les 2 équilibres sont rompus! (par la Ge)
 l'ajout de H_2 ne permet pas à l'équilibre de s'établir.

Jusqu'à l'établissement de cet équilibre $r = \frac{P(H_2)}{P(H_2O)} = \frac{n(H_2)}{n(H_2O)}$

$r = \frac{n-1}{1} = \frac{n-1}{n-1}$ (droite de part 1 coupant l'axe des abscisses en $n=1$)

Il y aura apparition de l'équilibre pour $n = n_{i,2}$

$K_2^0 = \frac{1}{n_{i,2} - 1} \rightarrow n_{i,2} = 2,25 \text{ mol}$

Cette équilibre sera rompu lorsque $GeO_2(s)$ sera totalement consommé

EI	$GeO_2(s) + H_2(g) = Ge(s) + H_2O(g)$			
Eq.	$1 - \xi_2$	$n - 1 - \xi_2$	ξ_2	$1 + \xi_2$
EF, rupture $\xi_2=1$	0	$n-2$	1	2

Alors r est est/ : $r = \frac{r}{K_e^\circ} = 1,25$ jusqu'à rupture

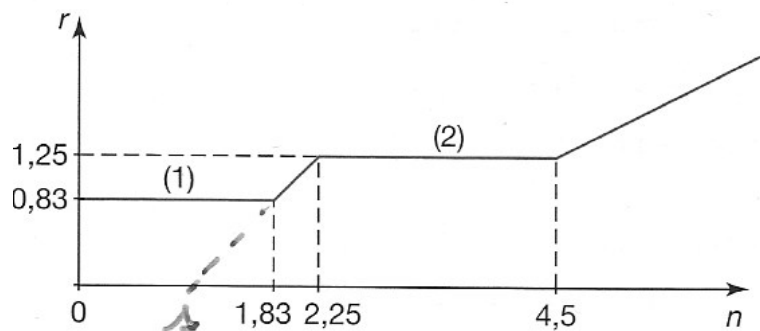
or $K_2^\circ = 0,83 = \frac{r}{n_2 - 2}$ à la rupture au moment $n = n_2$.

↳ $n_2 = 4,5 \text{ mol}$

Si on ajoute du H_2 , le rapport r croît entre linéairement

$r = \frac{n-2}{2}$

des paliers correspondant aux équilibres et les droites obliques les ruptures.



Dissociation de l'eau CCIN PSI 2012

1. D'après la loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ(298) = 483,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

et

$$\Delta_r S^\circ(298) = 89 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

L'enthalpie standard de réaction est positive : la réaction est donc endothermique. La réaction se fait avec augmentation du nombre de moles de gaz, l'entropie de réaction est donc positive.

2. On a, dans l'approximation d'Ellingham :

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(298) - T \Delta_r S^\circ(298)$$

Ainsi, à 400 K, on obtient : $\Delta_r G^\circ(400) = 448 \text{ kJ mol}^{-1}$. Soit :

$$K^\circ(400) = \exp\left(-\frac{-\Delta_r G^\circ(400)}{400R}\right) = 3,13 \cdot 10^{-59}$$

La constante d'équilibre est extrêmement faible : cette réaction sera, si elle se produit, très peu avancée.

3. Construisons le tableau d'avancement :

Équation de la réaction :		$2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$			
État du système	dissociation	$n(\text{H}_2\text{O})(\text{mol})$	$n(\text{H}_2)(\text{mol})$	$n(\text{O}_2)(\text{mol})$	$n(\text{gaz})$
État initial	0	n_0	0	0	n_0
État final à α_1	α_1	$n_0(1 - \alpha_1)$	$n_0\alpha_1$	$\frac{n_0\alpha_1}{2}$	$n_0\left(1 + \frac{\alpha_1}{2}\right)$

À l'équilibre, on obtient donc :

$$K^\circ(400) = \frac{\alpha_1^3}{2(1 - \alpha_1)^2 \left(1 + \frac{\alpha_1}{2}\right)}$$

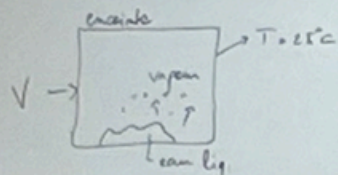
En considérant la valeur très faible de la constante d'équilibre, on peut supposer $\alpha_1 \ll 1$, et simplifier l'expression précédente pour obtenir :

$$K^\circ(400) \approx \frac{\alpha_1^3}{2}$$

et

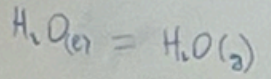
$$\alpha_1 \approx 4 \cdot 10^{-20}$$

Complément correction complète exo 1



$$\mu(T, p) = \mu^\circ(T) + RT \ln a_i$$

$$\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ \ln \left(\frac{p_i}{p^\circ} \right)$$



1) $\mu_{H_2O, l} = \mu_{H_2O, l}^\circ(T) \Rightarrow$ indpt de P

$$\mu_{H_2O, g} = \mu_{H_2O, g}^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{p_{H_2O}}{p^\circ} \right)$$

ici eau pure $\Rightarrow p_{H_2O} = ?$

2) A l'éq. \Rightarrow égalité des μ

$$\mu_{H_2O, l} = \mu_{H_2O, g}$$

$$\mu_{H_2O, l}^\circ = \mu_{H_2O, g}^\circ + RT \ln \left(\frac{p_{SAT}}{p^\circ} \right)$$

$$p_{SAT}(298 K) = p^\circ e^{\frac{\mu_{H_2O, l}^\circ - \mu_{H_2O, g}^\circ}{RT}}$$

$T = 25^\circ C$

AV $p_{SAT} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ bar}$

3) $K^\circ(T) = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}}$

$$\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ = \mu_{H_2O, g}^\circ - \mu_{H_2O, l}^\circ$$

AV: $\Delta_r G^\circ = 9 \text{ kJ.mol}^{-1}$

donc $K^\circ(T) = 2,6 \cdot 10^{-2}$ à $25^\circ C$

4) Comparaison Q_r et K°
(si $Q_r < K^\circ \rightarrow$ vers direct) et inversement

Rappel: $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_r$
 $= -RT \ln K^\circ + RT \ln Q_r$
 $= RT \ln \left(\frac{Q_r}{K^\circ} \right)$
 et $dQ_r = \Delta_r G d\xi = -T S S_c < 0$
 vs direct $d\xi > 0 \Rightarrow \Delta_r G < 0 \Rightarrow Q_r < K^\circ$

$$Q_r = \frac{a_{H_2O, g}}{a_{H_2O, l}} = \frac{p(H_2O)}{p^\circ}$$

et $\Delta_r G_i = 0$ car initial et post eq $p(H_2O) = 0$

$$Q_{p,i} = 0 < K^{\circ} = 2,6 \cdot 10^2$$

réactifs spontanément vers droite!

$$Q_p \Rightarrow \frac{Q_p}{K^{\circ}} = \frac{P(\text{H}_2\text{O})}{P_{\text{SAT}}} < 1 \text{ tant que } P(\text{H}_2\text{O}) < P_{\text{SAT}}$$

donc $\ln\left(\frac{Q_p}{K^{\circ}}\right) < 0$! sens direct

5) Etat final

vaporiser de l'eau à 25°C dans V

à l'éq. eau = vapeur d'eau

$$\text{loi des gaz} \Rightarrow PV = n_{\text{gaz}} RT \Rightarrow n_{\text{gaz}} = \frac{P_{\text{SAT}} V}{RT} = 5,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \Rightarrow \text{final}$$

$$\text{Initialement } n_{\text{eau},i} = 0,15 \text{ mol donc } n_{\text{eau}, \text{final}} = 0,15 - 0,053$$

$$= 9,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

A l'état final, éq. atteint et maintenu.

6) Pour aller à la rupture d'éq. avec $P_{\text{final}} < P_{\text{SAT}}$!

On augmente V de l'enceinte

$$\text{A la limite } n_{\text{gaz}} = \frac{P_{\text{SAT}} V_{\text{max}}}{RT} = n_{\text{eau},i}$$