

Ex 3 : Réact de dissociation

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

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

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 $P_i = \frac{n_i RT}{V}$ $P_f = \frac{n_f RT}{V}$
 (ou $P_i = x_i P$) $P_f = \frac{n_f RT}{V}$ 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, $P = P_f$	$n_0 - \xi_f$		$2\xi_f$	$n_0 + \xi_f$

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

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

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

$P_{\text{SAT}}(298\text{K}) = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ bar}$

2) L'eau introduite initialement dans l'enceinte vide va se vaporiser jusqu'à obtention de l'équilibre liq/vapeur sous $P_{\text{SAT}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ bar}$, 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 $\frac{n_l}{n_v} = 0,15 - 5,3 \cdot 10^{-2} = 5,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

$\frac{n_v}{n_v} = 5,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

\hookrightarrow vapeur d'eau

Ex 2) Reformulation

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

	$\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$		molar		
EI, $\xi = 0$	n_0	n_0	0	0	$2n_0$
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	$3\xi_f$	$(2n_0 + 2)\xi_f$
$\xi_f = 0,28 n_0$	$0,22 n_0$	$0,22 n_0$	$0,28 n_0$	$0,84 n_0$	$3,56 n_0$

Pression partielle P_i

$$P(\text{CH}_4) = P(\text{H}_2\text{O}) = x_i P = \frac{0,22 n_0}{3,56 n_0} P = \frac{0,22}{3,56} P$$

$$P(\text{H}_2) = \frac{0,84 n_0}{3,56 n_0} P = \frac{0,84}{3,56} P \quad \text{or} \quad P(\text{CO}) = \frac{0,28}{3,56} P$$

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

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

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

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

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

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

Tabelle d'avancement

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

avancement	$\text{CH}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$				molar P'
EI $\xi = 0$	1	1	1	1	4
à t ξ	$1 - \xi$	$1 - \xi$	$1 + \xi$	$1 + 3\xi$	$4 + 2\xi$
ET $\xi = \xi_f$	$1 - \xi_f$	$1 - \xi_f$	$1 + \xi_f$	$1 + 3\xi_f$	$4 + 2\xi_f$

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

$\xi_f = 0,51 \text{ mol}$ (réactif peu avancé)

Ex 3 - Réaction hétérogène $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) = 3\text{FeO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

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

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

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

$Q_r = \frac{n(\text{CO}_2)}{n(\text{CO})} = 1 > K^o = 1,1$ 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 $K = \frac{n(\text{CO}_2)}{n(\text{CO})} = 1,1$

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

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

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 $\xi_{\text{max}} = \frac{2,8}{3} = 0,93 \text{ mol} \rightarrow |\xi_f| < \xi_{\text{max}}$
 ↪ 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.

→ 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 $\rightarrow \Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$
 $= \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$

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

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

↪ $\Delta_r H^\circ = 66,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 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- d'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 premier car il n'y a pas de GeO à l'instant initial!

Après 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 ce sens indirect, ce qui demeure impossible en l'absence de Ge (les réact seront consommés successivement).

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

avancement	$GeO_2(s) + H_2(g) = GeO(s) + H_2O(g)$			
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

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

$n_{O_2} = 1 \text{ mol}$

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

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 (perte de Ge)

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

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

$r = \frac{n-1}{1} = \frac{n-1}{1}$ (droite de pente 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

Dissociation de l'eau CCIN PSI 2012

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

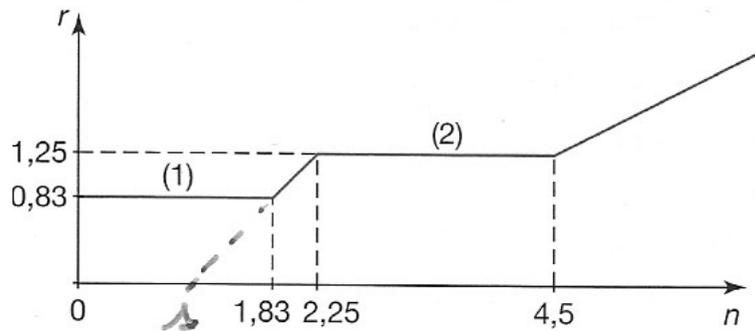
or $K_e = 0,83 = \frac{z}{n_2 - 2}$ à la rupture au moment $n = n_2$.

$$\text{soit } n_2 = 4,5 \text{ mol}$$

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

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

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



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

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