

EqB.

1) Le nombre de moles gazeuses est $n_g = 100 \text{ mol}$.

2) Avec les données fournies, on peut calculer $Q = Q_{eq}$ qui vaut K car on est à l'équilibre.

On rappelle : $a(\text{gaz } i) = n_i \left[\frac{1}{n_g} \cdot \left(\frac{P}{P^\circ} \right) \right]$. Le terme entre crochets est identique pour tous les gaz. Pour simplifier le calcul de Q , on peut uniquement écrire les nombres de moles et raisonner par AD pour placer le terme entre crochets.

$$Q = \frac{n^2(SO_3)}{n^2(SO_2) \cdot n(O_2)} \left(\frac{P}{n_g \cdot P^\circ} \right)^{-1} = \frac{n^2(SO_3) \cdot n_g}{n^2(SO_2) \cdot n(O_2)} \left(\frac{P^\circ}{P} \right)$$

On calcule : $K = Q_{eq} = \frac{10,3^2 \times 100}{0,21^2 \times 5,37} \times 1 \approx 45000$

Remarque très importante : le diazote n'apparaît pas dans le bilan mais apparaît dans le quotient de réaction.

3) On fait le bilan de matière et on obtient $\xi = 5,15 \text{ mol}$.

Au départ, on avait donc :

10,51 mol de SO_2

10,52 mol de O_2

84,12 mol de N_2

EqC

1)

$$\Delta_r H^\circ(T = 298K) = -287 + 0 + 374,9 = 87,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0 \text{ ENDOTHERMIQUE}$$

$$\Delta_r S^\circ(T = 298K) = 311,7 + 223 - 364,5 = 170,2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

grandeurs qu'on considère constantes dans l'hypothèse d'Ellingham.

Puis :

$$K(T = 500K) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ(T = 500K)}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{87900 - 500 \times 170,2}{8,314 \times 500}\right) \approx 0,51$$

2a) AU DEPART,

le nombre de moles gazeuses totales est : $n_g = 0,1 + 0,4 + 0,15 = 0,65 \text{ mol}$

Et on utilise la formule de l'activité d'un gaz pour calculer (Ne pas oublier la pression de 3 bars) :

$$a(PCl_5) = \frac{0,15}{0,65} \times \frac{3}{1} \approx 0,69 \quad a(PCl_3) = \frac{0,4}{0,65} \times \frac{3}{1} \approx 1,85 \quad a(Cl_2) = \frac{0,1}{0,65} \times \frac{3}{1} \approx 0,46$$

On peut maintenant alors calculer : $Q_{initial} = \frac{a(PCl_3) \cdot a(Cl_2)}{a(PCl_5)} \approx 1,23$

$Q_{initial} = 1,23 > K$ donc sens 2

2b) On fait le bilan de matière avec l'avancement :

$$n(PCl_5) = 0,15 - \xi \quad n(PCl_3) = 0,4 + \xi \quad n(Cl_2) = 0,1 + \xi \quad n_g = 0,65 + \xi$$

$$\text{On écrit : } Q = \frac{n(PCl_3) \cdot n(Cl_2)}{n(PCl_5) n_g} \left(\frac{P}{P^\circ} \right) \quad \text{et on résoud : } Q(\xi) = \frac{n(PCl_3) \cdot n(Cl_2)}{n(PCl_5) n_g} \left(\frac{P}{P^\circ} \right) = K$$

On obtient un polynôme de degré 2, qu'on est obligé de traiter de façon purement numérique :

$$3,51\xi^2 + 1,704\xi + 0,07 = 0$$

$$\Delta \approx 1,92$$

$$\xi_1 = -0,44 \text{ mol} \quad \text{ou} \quad \xi_1 = -0,045 \text{ mol}$$

La première est impossible car elle correspond à une quantité de matière négative. Il ne reste plus que l'autre :

$$\xi_{eq} = -0,045 \text{ mol}$$

$$n_{eq}(PCl_5) = 0,15 - \xi_{eq} \approx 0,195 \text{ mol}$$

$$n_{eq}(PCl_3) = 0,4 + \xi_{eq} \approx 0,355 \text{ mol}$$

$$n_{eq}(Cl_2) = 0,1 + \xi_{eq} \approx 0,055 \text{ mol}$$

EqD . Synthèse du trioxyde de soufre.

0) R est en $J.K^{-1}.mol^{-1}$ et A est en K.

1) La relation de Van't Hoff donne $\Delta_r H^\circ = -AR = -178 kJ.mol^{-1}$ constante.

On a d'autre part : $\Delta_r G^\circ = -RT \ln(K) = \Delta_r H^\circ - T.\Delta_r S^\circ$ d'où : $\Delta_r S^\circ = -BR = -188 J.mol^{-1}.K^{-1}$ constante aussi.

C'est une réaction exothermique, favorisée à basse température.

On peut aussi utiliser directement la relation de Guldberg-Waage et reconnaître les deux grandeurs en utilisant l'approximation d'Ellingham. La première méthode ne l'utilise pas.

2) Sur 100 mol d'air, on a 20 mol d' O_2 dont la moitié va disparaître en formant SO_2 . On aura donc finalement à la sortie : 80 mol N_2 , 10 mol O_2 et 10 mol SO_2 .

3) On souhaite maintenant l'état d'équilibre suivant :

80 mol N_2 , 9 mol SO_3 , 1 mol SO_2 et 5,5 mol O_2 soit un nombre de moles gazeuses $n_g = 95,5$ mol. Il ne reste plus qu'à écrire l'expression du quotient à l'équilibre :

$$Q_{eq} = \frac{n^2(SO_3)}{n^2(SO_2).n(O_2)} \left(\frac{P}{n_g P_o} \right)^{-1} \xrightarrow{\text{ici}} \frac{81 * 95,5}{1 * 5,5} = 1406,5 = K$$

ce qui donne une température d'environ 720K.

4) Une augmentation de pression provoque une baisse du nombre de moles gazeuses donc favorise la formation de SO_3 . Le nouvel état final d'équilibre souhaité est :

80 mol de N_2 ; 9,5 mol de SO_3 ; 0,5 mol de SO_2 ; et 5,25 mol de O_2 soit $n_g = 95,25$ mol.

$$P = \frac{P_o}{K} \frac{n^2(SO_3).n_g}{n^2(SO_2).n(O_2)} \approx 4,65 \text{ bar}$$

Le catalyseur ne modifie pas l'état final (car il n'apparaît pas dans le bilan thermodynamique) mais il augmente la vitesse de réaction et l'équilibre chimique est alors atteint plus vite.

Eq F.

0) On remarque que : $2(\beta) = (\alpha) + (\gamma)$. Ce qui conduit notamment à :

$$2\Delta_r G^\circ(\beta) = \Delta_r G^\circ(\alpha) + \Delta_r G^\circ(\gamma)$$

Et donc $K_\beta^2 = K_\alpha \cdot K_\gamma$

1) Si $\Delta_r G^\circ(\alpha) = \Delta_r G^\circ(\gamma)$ alors les trois sont égales. en vertu de l'équation de la question précédente.

2)

	(α)	(β)	(γ)
$\Delta_r H^\circ$ en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-221	-393,5	-566
$\Delta_r S^\circ$ en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	178,8	3	-172,8

Dans le cadre de l'hypothèse d'Ellingham, ces trois courbes sont des fonctions linéaires de la température. Le tableau ci-dessus donne les caractéristiques (ordonnée à l'origine et pente à un signe près des droites). La résolution de l'intersection donne : $T_0 \approx 980\text{K}$.

3) On peut remarquer, pour la réaction prise dans le sens 1 :

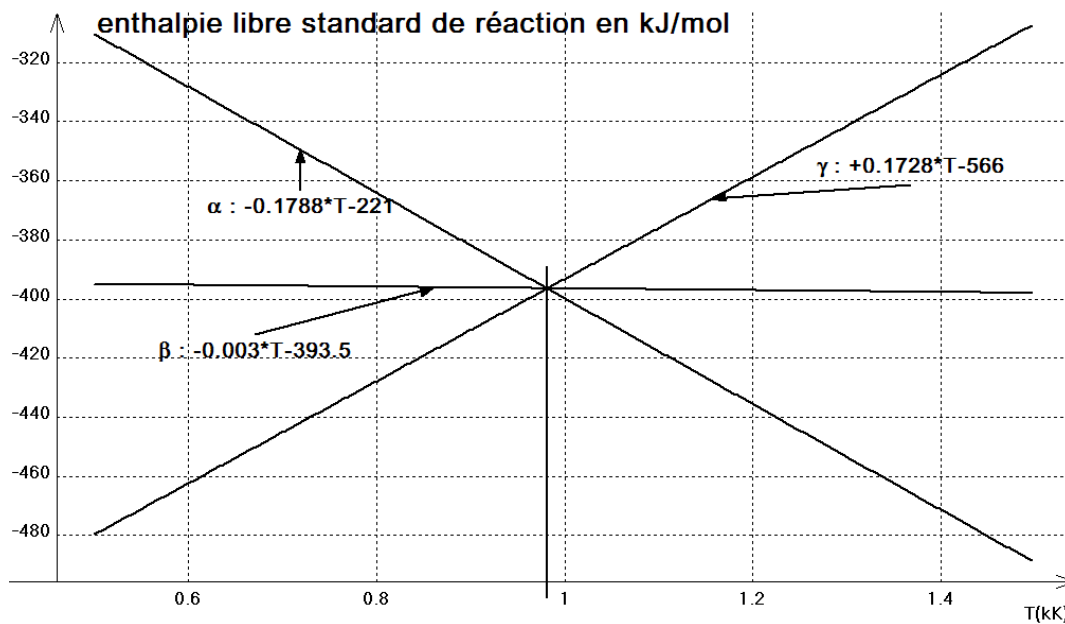
α : la réaction produit des moles gazeuses (création de matière désordonnée)

β : le nombre de moles gazeuses est constant

γ : la réaction consomme des moles gazeuses (consommation de matière désordonnée)

à comparer maintenant avec le signe des entropies des entropies standard de réaction, et avec l'interprétation statistique de S : S mesure le désordre ou l'absence d'information.

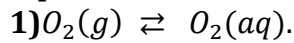
Conclusion : si le nombre de moles gazeuses augmente (baisse), on s'attend à $\Delta_r S^\circ > 0$ (< 0). Si le nombre de moles gazeuses reste constant , on s'attend à $\Delta_r S^\circ$ "quasi nulle", ou beaucoup plus faible en norme.



Pour (α), création de moles gazeuses , pente négative.

Pour (γ), destruction de moles gazeuses , pente positive.

Pour (β), ni l'un ni l'autre, pente quasi-nulle.

EqH.Extrait Centrale tsi 09.Le dioxygène dissous dans l'eau

2) A l'équilibre on a $Q=K^\circ(T)$ avec $Q=a(O_2(aq))/a(O_2(g))$. Avec les hypothèses habituelles sur les activités des gaz et des solutés, on obtient à l'équilibre la formule (α) :

$$P_{O_2(g)} = \frac{[O_2(aq)]}{c^\circ} \cdot \frac{P^\circ}{K^\circ}$$

3) A température constante, K° est une constante donc la formule précédente indique qu'une augmentation de la pression partielle en O_2 provoque une augmentation de la solubilité de O_2 .

4) Il faut maintenant connaître l'influence de la température sur $K^\circ(T)$ qui est fournie par la relation de Van't Hoff.

Si la variation d'enthalpie standard de la réaction notée $\Delta_{dissol}H^\circ$ est positive, $K^\circ(T)$ est une fonction croissante de la température et la formule (α) montre alors que la solubilité est une fonction croissante de la température. Evidemment, dans l'autre cas...

5) Le tableau montre que la solubilité baisse avec la température donc que $K^\circ(T)$ est une fonction décroissante de la température donc que $\Delta_{dissol}H^\circ$ est négative.

Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, $\Delta_{dissol}H^\circ$ peut être considérée comme une constante et la relation de van't Hoff est intégrable par rapport à la température :

$$\ln(K^\circ(T)) = -\frac{\Delta_{dissol}H^\circ}{RT} + A$$

A pression partielle constante en O_2 , on obtient alors que $\ln\left(\frac{[O_2(aq)]}{c^\circ}\right)$ est une fonction linéaire de $(1/T)$ de pente $-\frac{\Delta_{dissol}H^\circ}{R}$

La régression linéaire à la calculatrice donne un très bon coefficient de corrélation. La pente est évaluée à 1640,5K ce qui donne $\Delta_{dissol}H^\circ = -13,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$.

6) La réaction est exothermique donc la réaction de dissolution est défavorisée si la température augmente.

7) D'après l'écriture de la réaction, on a : $\Delta_{dissol}H^\circ = \Delta_f H^\circ(O_2(aq)) - \Delta_f H^\circ(O_2(g))$.

Or la seconde enthalpie de formation est nulle (état de référence de l'élément oxygène).

On a donc : $\Delta_f H^\circ(O_2(aq)) = \Delta_{dissol}H^\circ = -13,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Eq 1. ccp 2010 tsi.

1-Selon l'hypothèse justifiée d'Ellingham, $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ peuvent être considérées comme indépendantes de la température. Et dans ce cas $\Delta_r G^\circ(T)$ est une fonction linéaire de T. Donc, dans ce tableau, seule les enthalpies de formation peuvent être considérées comme indépendantes de T.

$$\Delta_r H^\circ = (\sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ) = -264,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ = (\sum_i \nu_i \Delta_f G_i^\circ) = -168,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$ donc $\Delta_r S^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ - \Delta_r G^\circ}{T} = -322 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} < 0$, donc le désordre diminue ce qui est cohérent puisqu'on passe de 5 moles de gaz à 2 moles de gaz au cours de la réaction.

2- $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ_1 \Rightarrow K^\circ_1 = 4,0 \cdot 10^{29}$

3- Le thiophène est noté Th.

	Th	H ₂	H ₂ S	C ₄ H ₁₀	N _{tot,gaz}
Etat initial	N ₁	4N ₁	0	0	
Etat d'équilibre	N ₁ (1-α)	4N ₁ -4N ₁ α=N ₁ (1-α)	N ₁ α	N ₁ α	5N ₁ -3N ₁ α=N ₁ (5-3α)

$$(a) K^\circ = \frac{a_{H_2S} \cdot a_{C_4H_{10}}}{a_{Th} \cdot a_{H_2}^4} = \frac{P_{H_2S} \cdot P_{C_4H_{10}} \cdot P^{\circ 3}}{P_{Th} \cdot P_{H_2}^4} = \frac{n_{H_2S} \cdot n_{C_4H_{10}} \cdot (n_{tot,gaz})^3 P^{\circ 3}}{n_{Th} \cdot n_{H_2}^4 \cdot P^3} = \frac{\alpha^2 \cdot (5-3\alpha)^3 P^{\circ 3}}{(1-\alpha)^5 \cdot 4^4 \cdot P^3}$$

(b) $K^\circ_2 = 11862$

(c) Loi de Van't Hoff, on intègre : $\ln\left(\frac{K^\circ(T_f)}{K^\circ(T_0)}\right) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{-1}{T_f} + \frac{1}{T_0}\right)$

avec $T_f = T_2 = \text{inconnu}$ et $T_0 = T_1 = 298\text{K} \Rightarrow T_2 = 662 \text{ K}$.

EqJ. Influence de la température sur le produit ionique de l'eau.

1) α est en K.

2) La relation fournie s'intègre sans problème : $\text{Ln}(K_E(T)) = -\frac{\alpha}{T} + \text{cte}$

En tenant compte du point fourni, on sort :

$$\text{Ln}(K_E(T)) = -\frac{\alpha}{T} + \frac{\alpha}{T_0} + \text{Ln}(K_0) \quad (2)$$

On utilise maintenant la loi de Gulberg-Waage $-RT \cdot \text{Ln}(K_E(T)) = \Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T)$

En supposant valide Ellingham, on sort : $\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ(T) = \Delta_r S^\circ$

Les deux écritures de $\text{Ln}(K_E(T))$ permettent de sortir alors :

$$\Delta_r H^\circ = \alpha R \approx 57,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = R \left(\frac{\alpha}{T_0} + \text{Ln}(K_0) \right) \approx -76 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

3) Pour l'eau pure, on a $a(\text{H}_3\text{O}^+) = a(\text{OH}^-)$ à l'équilibre.

On sort alors : $2\text{pH} = -\log_{10}(K_E(T))$ avec $\log_{10}(K_E(T)) = \frac{\text{Ln}(K_E(T))}{\text{Ln}(10)}$

et la relation (2) donne alors :

$$\text{pH} = \frac{1}{2\text{Ln}(10)} \left\{ \frac{\alpha}{T} - \frac{\alpha}{T_0} - \text{Ln}(K_0) \right\}$$

et on peut alors remplir le tableau :

θ en °C	0	25	50	75
T en K	273	298	323	348
pH	7.5	7	6.6	6.3

EqK.

On note $h = [H_3O^+]$, $\omega = [OH^-]$ et $h\omega = K_e$

Dans le becher, il y a $n_a = c_a v_a = 0,1 \text{ mmol}$ d'ions hydronium. On verse $n_b = c_b v_b$ d'ions oxynium.

Le volume total en cours de dosage est $v = v_a + v_b$.

1) $K \gg 1$ donc on peut penser que la réaction est totale et le corps en défaut disparaît presque entièrement.

Il ne reste plus qu'à faire le bilan de matière :

Si $n_b < n_a$, OH^- est en défaut. A l'équilibre, il n'en reste que des traces et il reste $(n_a - n_b)$ mol d'ions H_3O^+ .

Si $n_b > n_a$, H_3O^+ est en défaut. A l'équilibre, il n'en reste que des traces et il reste $(n_b - n_a)$ mol d'ions OH^- .

A la frontière, on a $n_b = n_a$, qu'on appelle l'équivalence.

2a) $v_{be} = v_a = 10 \text{ mL}$.

2b) Pour $n_b = 0,99n_a$, l'ion hydroxyde est en défaut et disparaît presque complètement. Le bilan de matière montre qu'il reste $0,01n_a$ mol d'ion hydronium. D'autre part, le volume a pratiquement doublé. Par rapport au début du dosage, la concentration en ion hydronium a donc été divisée par 200 et $h = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ soit $pH = p(5 \cdot 10^{-4}) = 3,3$.

2c) Pour $n_b = 1,01n_a$, l'ion hydronium est maintenant en défaut et il reste après réaction $0,01n_a$ mol d'ion oxynium, et le volume n'a guère changé par rapport à la question précédente, donc $\omega = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ soit $pOH = p(5 \cdot 10^{-4}) = 3,3$ et $pH = 10,7$.

2d) pour $n_b = n_a$, les deux ions sont initialement en même quantité et sont consommés mol à mol donc leurs quantités sont égales à la fin et donc $h = \omega$ donc $pH = 7$.

Au passage à l'équivalence, on a une brusque variation de pH, qu'on peut détecter au pHmètre ou avec un indicateur coloré. On peut évaluer la pente :

$$\frac{\Delta pH}{\Delta V} = \frac{10,7 - 3,3}{0,02 \cdot 20} \approx 18,5 \text{ unité pH par mL}$$

3) A l'équivalence, on a ici $c_b v_{beq} = c_a v_a$. Si on mesure v_a , si on connaît c_b , la détection de l'équivalence permet de mesurer v_{beq} , ce qui permet de calculer c_a . On a réalisé un DOSAGE.

Dans le cas fourni, on peut maintenant calculer $c_a = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$.