

Devoir maison 3 - à rendre le jeudi 28 novembre 2013 :

**Thermodynamique : Equilibres chimiques**

Oxyde d'argent

①  $\nu = 3 + 2 - 1 - 3 = 1$  → un seul paramètre intensif peut être fixé pour atteindre l'équilibre chimique.  
 → Toute perturbation de l'équilibre chimique entraînera une rupture d'équilibre.

② T et P sont 2 variables intensives → non ( $\nu = 1$ ).

③ a)  $K^\circ(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$  sans dimension

b) à  $T_1 = 450\text{K}$ ,  $\Delta_r G^\circ(T_1) = 650\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} \Rightarrow \boxed{K^\circ(T_1) = 0,84}$

c)  $\frac{d\Delta_r G^\circ}{dT} = -\Delta_r S^\circ = -B \Rightarrow \boxed{\Delta_r S^\circ(T) = 63,0\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$

$\Delta_r H^\circ = \Delta_r G^\circ + T\Delta_r S^\circ \Rightarrow \boxed{\Delta_r H^\circ(T) = 29,0\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$

d)  $\Delta_r S^\circ > 0$  : logique : la  $R^\circ$  augmente en sens direct la qt de gaz (donc désordre)  
 $\Delta_r H^\circ > 0$  : transformation endothermique

④ a)  $P_{O_2} = 0,2$   $P_{\text{tot}} = 0,2$  bar  $\Delta = RT \ln \frac{K^\circ}{Q_r}$   $Q_r = \left(\frac{P_{O_2}}{P^\circ}\right)^{1/2}$   
 $\Delta(T) = RT \ln \left(\frac{K^\circ(T)}{(0,2)^{1/2}}\right)$

Il faut calculer  $K^\circ(T)$  à 300K :  $K^\circ(300\text{K}) = 1,74 \cdot 10^{-2} \Rightarrow \Delta = -8,2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\Delta < 0$  : Réaction spontanée ds le sens inverse : oxydation de l'argent.

Astiquer l'argent permet d'enlever la couche d'oxyde qui se forme spontanément à la surface de l'argent :

⑤ b) Pour que l'équilibre chimique soit établi, il faut  $\Delta = 0$

$K^\circ(T_2) = Q_r = \sqrt{0,2}$  car  $P_{O_2} = 0,2$  bar.

$\exp\left(\frac{B T_2 - A}{R T_2}\right) = \sqrt{0,2} \Rightarrow \boxed{T_2 = \frac{A}{B - \frac{R}{2} \ln(0,2)}} \Rightarrow \boxed{T_2 = 416\text{K}}$

⑤ a)

	$\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}$	=	$\text{Ag}_{(s)}$	+ $\frac{1}{2}\text{O}_{2(g)}$	
$\Delta_p$	1		0	0	) mol
$\Delta_f$	1 - 3		3	$\frac{1}{2} \cdot 3$	

si l'état final est un état d'équilibre,  $\left(\frac{P_{O_2}}{P^\circ}\right)^{1/2} = K^\circ(T_1) = 0,84$  ①

$$P_{O_2,eq} = 0,71 \text{ bar} \Rightarrow n_{O_2,eq} = \frac{1}{2} \xi_{eq} = \frac{P_{O_2,eq} V}{RT} \Rightarrow \xi_{eq} = 0,038 \text{ mol}$$

$$n_{Ag_2O} = n_0 - \xi_{eq} = 6,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_{Ag} = 7,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_{O_2} = 4,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

état final.

↓  
valeur qui peut être atteinte  
→ Etat final = équilibre chim.

b) Etat final = équilibre chimique:  $A_{finale} = 0$ .

⑥ a) On se place à la limite de la rupture d'équilibre: il reste 1 dernier grain de  $Ag_2O$  ⇒  $\xi_f \approx 0,10 \text{ mol} = n_0$

Comme le grain existe, le système est encore à l'équilibre chimique

$$\Rightarrow K^0(T_1) = \left(\frac{P_{O_2}}{P^0}\right)^{1/2} = \left(\frac{\frac{1}{2} \xi_f RT_1}{V_1 P^0}\right)^{1/2} \Rightarrow V_1 = \frac{n_0 R T_1}{(K^0(T_1))^2 P^0 \cdot 2} \quad \text{AN: } V_1 = 2,6 \text{ L}$$

b) Si  $V < V_1$

Comme  $T = \text{cte}$ , le système cherche à atteindre l'équilibre chimique caractérisé ici par  $P_{O_2} = P_{O_2,eq} = 0,71 \text{ bar}$ .

La question est de savoir s'il y a assez d'oxyde d'argent pour produire la quantité de  $O_2$  nécessaire pour que  $P_{O_2} = 0,71 \text{ bar}$ .

Dans ce premier cas,  $V$  est faible: il faut donc moins de  $O_2$  pour atteindre  $P_{eq}$ . le système final sera donc à l'équilibre chimique.

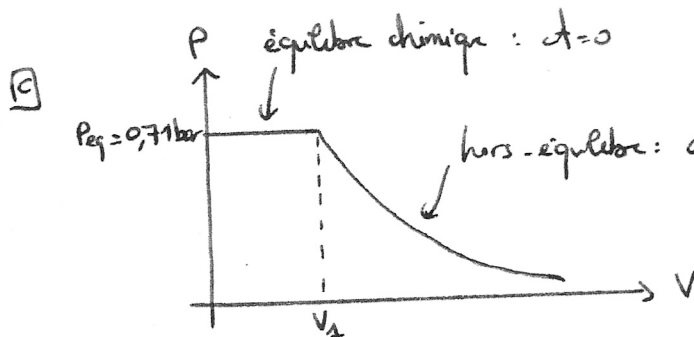
$$P = P_{eq} = 0,71 \text{ bar.}$$

Si  $V = V_1$ , disparition du dernier grain d'oxyde.

Si  $V > V_1$ : le volume est trop grand, on ne peut pas former assez de  $O_2$ : tout l'oxyde est consommé

$$\Rightarrow n_{Ag_2O, \text{final}} = 0 \Rightarrow \xi_f = n_0 \Rightarrow n_{O_2} = \frac{n_0}{2}$$

$$\Rightarrow P = P_{O_2} = \frac{n_0 R T}{V} \quad (\text{hyperbole})$$



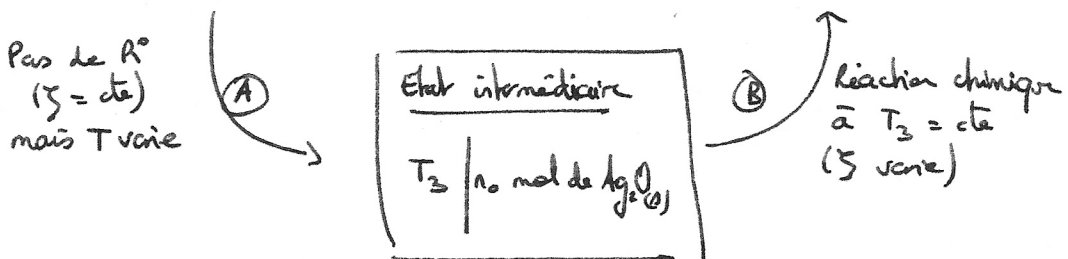
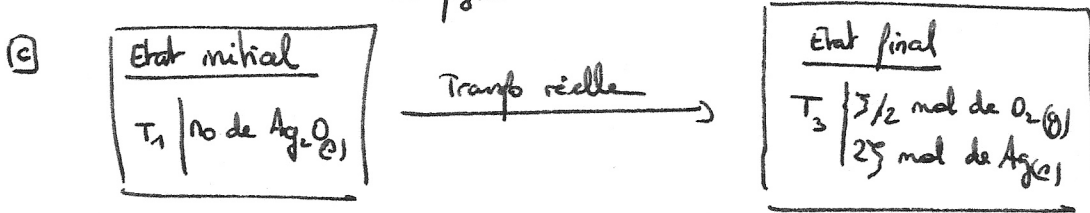
car  $P_{O_2} < P_{O_2,eq}$   
le système veut réagir en sens direct  
mais le réactif a disparu.

②

⑦ a) la R° est endothermique (cf 3d) : la température finale est inférieure à  $T_1$   
 (le système est calorifuge : le milieu extérieur ne peut réchauffer l'enceinte).

b)  $V_0 = \text{cte} \Rightarrow$  Travail des forces pressantes  $\delta W = -P_{\text{ext}} dV_0 = 0$ .

$\Rightarrow dU = \delta Q = 0 \Rightarrow U \text{ est constante}$   
 ↑  
 enceinte calorifuge



i) H : fonction d'état : ses variations ne dépendent pas du chemin suivi.

ii) 1<sup>ère</sup> étape :  $dH_{\text{Ⓐ}} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P, \zeta} dT = C_{\text{ystème}} dT = n_0 C dT$ .

$\Delta H_{\text{Ⓐ}} = n_0 C (T_3 - T_1)$  C molaire constante.

2<sup>ème</sup> étape :  $dH_{\text{Ⓑ}} = \left(\frac{\partial H}{\partial \zeta}\right)_{T, P} d\zeta = \Delta H d\zeta \approx \Delta H^0 d\zeta = A d\zeta$ .  
 ↑  
 approx mélanges idéaux.

$\Delta H_{\text{Ⓑ}} = A(\zeta_f - \zeta_i) \Rightarrow \Delta H_{\text{Ⓑ}} = \zeta A$  A = cte.

$\Delta H = \Delta H_{\text{Ⓐ}} + \Delta H_{\text{Ⓑ}} = n_0 C (T_3 - T_1) + \zeta A$ .

d)  $H = U + PV \Rightarrow \Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + V_0 \Delta P$

↑  
V = cte

$\Delta P = P_{\text{fin}} - P_{\text{init}} = \frac{\sum RT_3}{V_0} - 0$   
 ↑  
 premier partielle de  $\text{O}_2$       aucun gaz initialement

or  $\Delta U = 0 \Rightarrow$

$\Delta H = n_0 C (T_3 - T_1) + \zeta A$ d'après 7c. $\Delta H = \frac{\sum RT_3}{2}$ d'après 7d.
--

$$\textcircled{e} \quad n_0 C T_3 - n_0 C T_1 + \sum A = \frac{\sum R T_3}{2} \Rightarrow T_3 = \frac{\sum A - n_0 C T_1}{\frac{\sum R}{2} - n_0 C} \Rightarrow \boxed{T_3 = 446 \text{ K}}$$

$T_3 < T_1 : \text{OK.}$