

2 - VARIATION DE K° AVEC T

- ① K° demeure grand T augmente : transfo exothermique.
- ② relation de van't Hoff. $d \ln K^\circ = \frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{dT}{T^2}$.

Intégration avec $\Delta H^\circ = \text{cte}$ (Ellingham)

$$\ln \frac{K^\circ(T_2)}{K^\circ(T_1)} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\Delta_r H^\circ = \frac{R \cdot \ln \left(\frac{K^\circ(T_2)}{K^\circ(T_1)} \right)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{8,31 \times \ln \left(\frac{1,5}{30,5} \right)}{\frac{1}{1073} - \frac{1}{1273}}$$

$$\Delta_r H^\circ = -174 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

↳ signe cohérent : exotherm.

③ $K^\circ(T) = K^\circ(T_1) \exp \left(\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right) \right)$

$$K^\circ(T) = 30,5 \cdot \exp \left(- \frac{171,6^3}{8,31} \times \left(\frac{1}{1073} - \frac{1}{T} \right) \right)$$

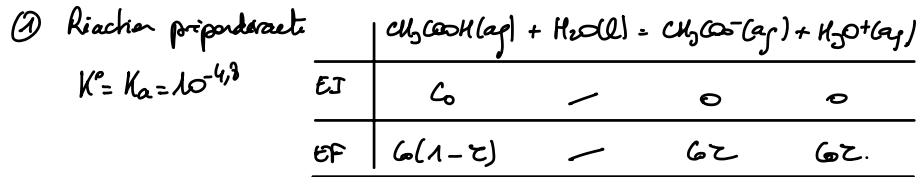
à 900K, $K^\circ = 1,2 \cdot 10^3$

En réduisant la température par rapport à 900°C (900K \leftrightarrow 627°C), on note une augmentation de la valeur de K° (exotherm.)

1 - VRAI / FAUX

- ① Vrai
- ② Faux : tout dépend de savoir si le sens d'évolution correspond à un phase condensée pure et si celle-ci est introduite en quantité suffisante ou non pour atteindre l'équilibre chim.
- ③ Faux : $\Delta_r G$ renseigne sur le sens d'évolution. (alors que $\Delta_r G^\circ$ renseigne sur la valeur de K°).
- ④ Faux $\Delta_r G > 0$ implique $d\xi > 0$: le système doit évoluer dans le sens inverse à condition que les "produits" soient en quantité non nulle.
- ⑤ Faux : la valeur de K° ne suffit pas pour qualifier le taux d'avancement final.
- ⑥ Faux : T non facteur d'équilibre ni transfo athermique. P _____ si $\sum \nu_i \nu_j = 0$.
- ⑦ Faux : Augmenter T amoindrit la cinétique. En revanche, pour le rendement, cela n'est vrai que pour des transformations endothermiques.
- ⑧ Faux : $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ ne se forme que si $[\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2 > K_s(\text{s})$. Il ne suffit pas de mettre en présence des ions. Il faut aussi que ceux-ci soient en concentrations suffisantes.

3 - EFFET D'UNE DILUTION SUR LA DISSOCIATION D'UN ACIDE.



à l'équilibre chimique final, $K_a = \frac{C_0 z^2}{C_0(1-z)}$ $\Delta C^0 \neq C_0$

↳ Résolution :

C_0	1.10^{-1}	1.10^{-3}	1.10^{-5}	1.10^{-6}	mol.l ⁻¹
z	1%	12%	70%	94%	

La dilution augmente le taux de dissociation de l'acide faible : il tend à se comporter comme un acide fort (totalement dissocié) lorsqu'il est très dilué.

⚠ c'est bien la peur que K^0 n'est pas un critère suffisant pour juger du caractère total ou peu avancé de la transform. (tous les cas précédents sont associés à la même valeur de K^0).

② Justification :

Considérons un système à l'équilibre chimique.

$$K^0 = Q_r = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} = \dots = \frac{\gamma_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}}{\gamma_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot C^0}$$

la dilution est assimilable à une augmentation de volume par ajout d'eau.

L'ajout d'eau diminue Q_r .

Après perturbation, $Q_r < K^0$

le système évolue en sens direct
le taux d'avancement augmente.

4 - SOLUBILITE D'UN DIPOLE EN SOLUTION AQUEUSE.

① $|\bar{\mu} - \bar{\mu}|$ apolaire \Rightarrow faible solubilité dans l'eau (polarité prépondérante).

Les interactions de Debye (dipôle permanent - dipôle induit) sont bien moins intéressantes que les interactions de Keesom (dip. perm - dip. perm) et de London (dip. induit - dip. induit) ainsi que des liaisons hydrogène.

② I_2 en équilibre avec 2 phases dans la solution saturée.

$$\mu_{\text{I}_2, \text{sol}} = \mu_{\text{I}_2, \text{aq}}$$

modèle soluté dilué

$$\mu_{\text{I}_2, \text{sol}}^0 = \mu_{\text{I}_2, \text{aq}}^0 + RT \ln \left(\frac{a_{\text{I}_2}}{C^0} \right)$$

concentration de I_2 en sol⁰.

influence P négligée
et solide pur ($a_{\text{I}_2}^0 = 1$)

$$\Delta V = \nu_{\text{I}_2}$$

③ Eau solvant $\mu_{\text{H}_2\text{O}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 + RT \ln a_{\text{H}_2\text{O}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 + RT \ln \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta V}$

↳ état standard = eau liq pure à $T = 25^\circ\text{C}$ et $p = 1 \text{ bar}$.

④ * Si diiode pollué de la cadre d'une solution solide

$$\mu_{\text{I}_2, \text{sol}}^0 + RT \ln a_{\text{I}_2}^0 = \mu_{\text{I}_2, \text{aq}}^0 + RT \ln \left(\frac{a_{\text{I}_2}}{C^0} \right)$$

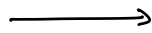
* Si diiode pollué avec impureté non miscible à $\text{I}_2(\text{s})$ (donc $\text{I}_2(\text{s})$ pur)

AUCUN CHANGEMENT

* Si $P \neq P^0$, on conserve la même expression dans le cas où l'effet de la pression est négligeable.

* si I_2 participe à des réactions en solution, la solubilité ne s'exprime plus sous la forme $s = [\text{I}_2]$ mais $s = [\text{I}_2] + \dots$ autres concentrations. le potentiel chimique $\mu_{\text{I}_2, \text{aq}}$ change donc d'expression.

⑤ **Etat initial**
56 mol d'eau (l)
0,10 mol $I_2(s)$



Etat final
56 mol d'eau
0,10 - ξ mol $I_2(s)$
 ξ mol $I_2(aq)$

avec $\xi = \Delta V$
 $\xi = 10^{-3}$ mol.

$$G_{init} = n_{H_2O} \mu_{H_2O}^* + n_{I_2} \mu_{I_2(s)}^*$$

$$G_{init} = n_{H_2O} \mu_{H_2O}^0 + n_{I_2} \mu_{I_2(s)}^0$$

$$\begin{aligned} G_{final} &= n_{H_2O} \mu_{H_2O} + (n_{I_2} - \xi) \mu_{I_2(s)}^0 + \xi \mu_{I_2(aq)} \\ &= n_{H_2O} (\mu_{H_2O}^0 + RT \ln x_{H_2O}) + (n_{I_2} - \xi) \mu_{I_2(s)}^0 + \xi \mu_{I_2(aq)} \\ &= G_{init} + \underbrace{\xi (\mu_{I_2(aq)} - \mu_{I_2(s)}^0)}_{= 0 \text{ à l'équilibre du diiode dans cette solution}} + n_{H_2O} RT \ln x_{H_2O} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \Delta G = n_{H_2O} RT \ln \frac{n_{H_2O}}{n_{H_2O} + \Delta V}$$

$$\Delta G = -n_{H_2O} RT \ln \left(1 + \frac{\Delta V}{n_{H_2O}} \right)$$

qualitativement, $\Delta G < 0$
cohérent avec le caractère
potentiel humo de G
pr système fermé à T, P etc.

AN: $\Delta G = -56 \times 8,314 \times 298 \times \ln \left(1 + \frac{10^{-3}}{56} \right)$

$\Delta G = -2,5$ J (valeur cohérente)

S- SOLUBILITE D'UNE ESPECE MOLECULAIRE = f(T)

l'équilibre de dissolution est modélisé par la réaction d'équation
 $A(s) = A(l)$

À l'équilibre chimique, $K^o(T) = Q_r = \frac{a_{A(l)}}{a_{A(s)}} = \frac{x_{A(l)}}{x_{A(s)}} = x_{A(l)}$
liquide = mélange idéal. solide pur

La valeur de la constante d'équilibre dépend de la température.

relation de van't Hoff: $\frac{d \ln K^o}{dT} = \frac{\Delta_f H^o}{RT^2}$ avec $\Delta_f H^o = \Delta_f H^o$
car $S \rightarrow L = \text{fusion}$.

par intégration en considérant $\Delta_f H^o = \text{cte}$.

$$\ln K^o(T) = \ln K^o(T_f) + \frac{\Delta_f H^o}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T} \right)$$

En choisissant $T_f = T_f^*$ (température de fusion du corps pur)
on a $K^o(T_f) = \frac{a_{A(l)}^*}{a_{A(s)}^*} = \frac{1}{1} = 1$.

$$\ln K^o(T) = \ln(1) + \frac{\Delta_f H^o}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T} \right)$$

} relation de Guldberg-Waage

$$\ln(x_{A(l)}) = \frac{\Delta_f H^o}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T} \right)$$

Dans un mélange idéal, la solubilité ne dépend que de T et pas du solvant
(normal puisqu'on ne change pas de solvant, on ne doit pas modifier les interactions
de ce cas: le solvant ne "distingue" pas les entités de solvant
et de soluté).

6. SYSTEMES METTANT EN JEU UNE SOLUTION SOUS

① Δ solution solide \Rightarrow activité = fraction molaire.

$$K^{\circ}(T) = \frac{(a_{O_2})^m \cdot x_{NaNO_2}^{\Delta}}{x_{NaNO_3}^{\Delta}} \left(\frac{P}{P^{\circ}}\right)^m$$

② Variance.

Espèces chimiques présentes à l'éq. chim: $NaNO_3(s)$; $NaNO_2(s)$; $O_2(g)$

Variables intéressées retenues par décrit le système:

$$T, P, x_{NaNO_3}^{\Delta}, x_{NaNO_2}^{\Delta}, a_{O_2}^g \Rightarrow X=5$$

Relations liant ou fixant les valeurs des variables listées

$$Y=3 \left\{ \begin{array}{l} K^{\circ}(T) = 0 \\ a_{O_2}^g = 1 \\ x_{NaNO_3}^{\Delta} + x_{NaNO_2}^{\Delta} = 1 \quad (\text{solution solide}) \end{array} \right.$$

Variance $\boxed{v = X - Y = 2}$

l'opérateur peut imposer jusqu'à 2 paramètres intéressés sans remettre en cause l'équilibre.

③ $NaNO_3(s) = NaNO_2(s) + \frac{1}{2} O_2(g)$

Et	n	0	0
EF	n- ζ	ζ	$\frac{1}{2}\zeta$

) mol

$$x_{NaNO_3}^{\Delta} = \frac{n-\zeta}{n} \quad x_{O_2}^g = 1$$

$$x_{NaNO_2}^{\Delta} = \frac{\zeta}{n}$$

RGN $K^{\circ}(T) = \frac{\zeta}{n-\zeta} \left(\frac{P}{P^{\circ}}\right)^{1/2}$

Calcul de K°

$$K^{\circ}(T) = \exp\left(-\frac{\Delta G^{\circ}(T)}{RT}\right)$$

$$K^{\circ}(T) = \exp\left(\frac{-26820}{8.31 \times (647+273)}\right) = 3 \cdot 10^{-2}$$

$$K^{\circ}(T) = \frac{\zeta}{n-\zeta} \left(\frac{P}{P^{\circ}}\right)^{1/2}$$

Accès à ζ

$$K^{\circ} n = \zeta \left(K^{\circ} + \sqrt{P/P^{\circ}} \right) \Rightarrow \zeta = \frac{K^{\circ} n}{K^{\circ} + \sqrt{P/P^{\circ}}}$$

$$\Rightarrow \zeta = 0,049 \text{ mol.}$$

La solution solide est constituée à 5% de $NaNO_2$ et 95% de $NaNO_3$.

Accès à V

$$\left. \begin{array}{l} n_{O_2} = \frac{1}{2}\zeta \\ P = \frac{n_{O_2} RT}{V} \\ (O_2 \text{ seul gaz}) \end{array} \right\} \Rightarrow$$

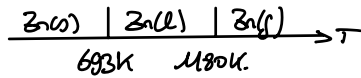
$$V = \frac{\zeta RT}{2P} = \frac{0,049 \times 8,31 \times (647+273)}{2 \times 0,34 \cdot 10^5}$$

$$V = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$\underline{V = 5,5L}$$

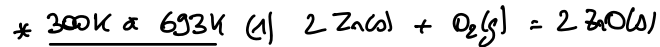
7. APPROCHE GRAPHIQUE DE L'EVOLUTION ...

① Etat physique du zinc change si phase de T élevée



En revanche l'oxyde de zinc reste solide $\forall T$.

Equation de réaction modélisant l'oxydation ne s'écrit pas de la même manière sur toute la phase de T.



↳ Note stoch. imposé par l'énoncé.

Loi de Hess

$$\Delta_r H_1^\circ = 2 \Delta_f H^\circ(\text{ZnO,s}) - \underbrace{\Delta_f H^\circ(\text{O}_2,\text{g})}_{=0} - 2 \underbrace{\Delta_f H^\circ(\text{Zn,s})}_{=0}$$

état standard de ref d'éléments chim.

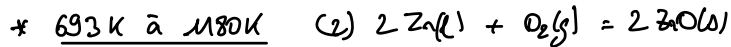
$$\Delta_r H_1^\circ = -696 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ (exothermique)}$$

df de $\Delta_r S^\circ$

$$\Delta_r S_1^\circ = 2 S^\circ(\text{ZnO,s}) - S^\circ(\text{O}_2,\text{g}) - 2 S^\circ(\text{Zn,s})$$

$$\Delta_r S_1^\circ = -201 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{ (cohérent avec } \sum \nu_{ij} = -1 \text{)}$$

$$\Delta_r G_1^\circ(T) = -696 \cdot 10^3 + 201T \quad (\text{en J.mol}^{-1})$$



On remarque que (2) = (1) - 2(fus) avec (fus) $\text{Zn(l)} = \text{Zn(s)}$

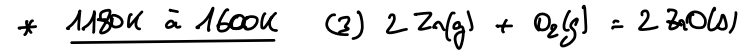
Loi de Hess $\Delta_r H_2^\circ = \Delta_r H_1^\circ - 2 \Delta_f H^\circ(\text{Zn}) = -710 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$$\Delta_r S_2^\circ = \Delta_r S_1^\circ - 2 \Delta_f S^\circ(\text{Zn}) = -221 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

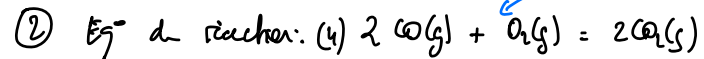
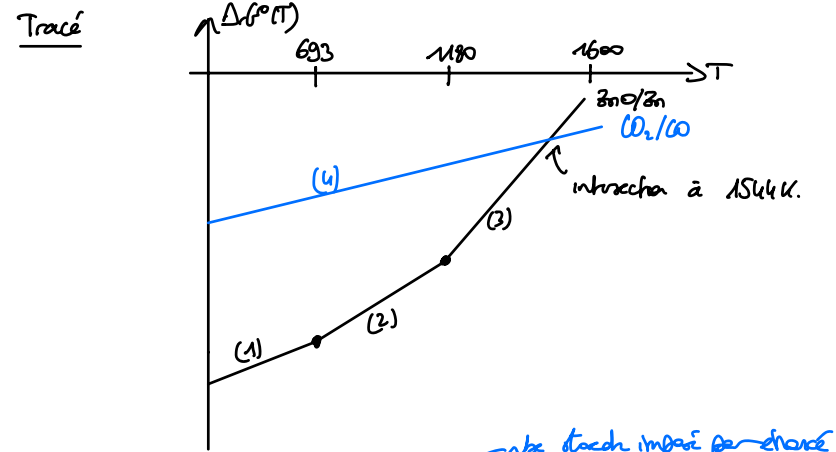
df et état isoT isoP comp p ←

$$\Delta_f S^\circ = \frac{\Delta_f H^\circ}{T_f} \quad (\Delta \text{ kJ vs J})$$

$$\Delta_r G_2^\circ(T) = -710 \cdot 10^3 + 221T \quad (\text{en J.mol}^{-1})$$

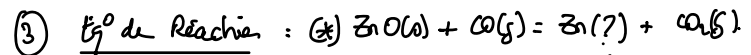


... $\Delta_r G_3^\circ(T) = -940 \cdot 10^3 + 416T \quad (\text{en J.mol}^{-1})$



$\sum \nu_{ij} = -1 \Rightarrow \Delta_r S^\circ < 0$ (diminution qt de mat de pag)
 $\Rightarrow \Delta_r G^\circ(T)$ a un coefficient directeur (+)

$$\Rightarrow \Delta_r G_4^\circ(T) = -568 \cdot 10^3 + 175T \quad \text{en J.mol}^{-1}$$



(*) $= \frac{1}{2}((4) - (1/2/3)) \Rightarrow \Delta_r G_7^\circ = \frac{1}{2}(\Delta_r G_4^\circ - \Delta_r G_{1/2/3}^\circ)$

$K^\circ > 1 \Rightarrow \Delta_r G_7^\circ < 0 \Rightarrow \Delta_r G_4^\circ < \Delta_r G_{1/2/3}^\circ \Rightarrow T > 1544 \text{ K}$ zinc obtenu gazeux.

9. EQUILIBRE D'UN SYSTEME HOMOGENE.

$$\textcircled{1} \Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S_m^\circ = -S_m^\circ(\text{CO}_g) - S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}_g) + S_m^\circ(\text{CO}_2_g) + S_m^\circ(\text{H}_2_g)$$

$$\Delta_r S^\circ = -42,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{difficile à interpréter puisque } \sum \nu_j g_j = 0)$$

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ = -41,1 \cdot 10^3 + 298 \times 42,6 = -28,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K^\circ(298 \text{ K}) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = 9,6 \cdot 10^4 \quad : \text{ réaction t. favorable à cette température}$$

② Bilan de matière :

	CO(g) + H ₂ O(g) = CO ₂ (g) + H ₂ (g)				n _{gaz}
EI	1,2	1,2	0	0	2,4
EF	1,2-ξ	1,2-ξ	ξ	ξ	2,4

) mol

$n_{\text{CO}}(g) = n_{\text{H}_2\text{O}}(g) \Rightarrow P_{\text{CO}} = P_{\text{H}_2\text{O}}$
 $n_{\text{CO}}(g) = n_{\text{H}_2}(g) \Rightarrow P_{\text{CO}_2} = P_{\text{H}_2}$
 Le n_{gaz} = de p_{max} ∑ ν_j g_j = 0 ⇒ P = de

ⓐ À l'équilibre chimique, $P_{\text{CO}_2} = 2,3 \text{ bar} = \frac{\sum RT}{V} \Rightarrow \xi = 1,1 \text{ mol}$.

$$\Rightarrow P_{\text{CO}} = \frac{(1,2 - \xi)RT}{V} = 0,19 \text{ bar}$$

Relation de Gibbs-Woeg

$$K^\circ(T) = \frac{a_{\text{CO}_2} \cdot a_{\text{H}_2}}{a_{\text{CO}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} = \left(\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}\right)^2 = \frac{\xi^2}{(1,2 - \xi)^2} = 142$$

Avec les valeurs tabulées.

$$\Delta_r G^\circ(500 \text{ K}) = \Delta_r H^\circ - 500 \cdot \Delta_r S^\circ \Rightarrow \dots \Rightarrow K^\circ(500 \text{ K}) = 117$$

La valeur expérimentale et la valeur théorique sont du même ordre de grandeur. L'écart ne peut être dû à des incertitudes de mesures expérimentales ou à un défaut de l'approximation d'ellingham ($\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) = \Delta_r H^\circ(500 \text{ K}) + \Delta_r S^\circ(298 \text{ K}) = \Delta_r S^\circ(500 \text{ K})$).

ⓑ K° a diminué avec l'augmentation de T.

→ cohérent avec le caractère exothermique $\Delta_r H^\circ < 0$.

ⓒ

	CO(g) + H ₂ O(g) = CO ₂ (g) + H ₂ (g)				n _{gaz}
EI	2	1	0	0	3
EF	2-ξ	1-ξ	ξ	ξ	3

) mol

$n_{\text{CO}}(g) \neq n_{\text{H}_2\text{O}}(g) \Rightarrow P_{\text{CO}} \neq P_{\text{H}_2\text{O}}$
 $n_{\text{CO}}(g) = n_{\text{H}_2}(g) \Rightarrow P_{\text{CO}_2} = P_{\text{H}_2}$
 Le n_{gaz} = de p_{max} ∑ ν_j g_j = 0 ⇒ P = de

$$K^\circ(T) = \frac{a_{\text{CO}_2} \cdot a_{\text{H}_2}}{a_{\text{CO}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} = \dots = \frac{\xi^2}{(2 - \xi)(1 - \xi)}$$

$$\Rightarrow \xi = 0,99 \text{ mol} \quad (\text{taux quasi-totale } z = \frac{\xi}{\xi_{\text{max}}} = 99\%)$$

Composition finale

$$n_{\text{CO}_2} = n_{\text{H}_2} = 0,99 \text{ mol}$$

$$n_{\text{CO}} = 1,0 \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

9 - UTILISATION DE LA DENSITE ...

① Bilan de matière (en g/mol).

	$(HF)_n = n HF$	$n HF$	n_{gaz}
ti	n_0	0	n_0
tf	$n_0 - \xi$	$n \xi$	$n_0 + (n-1)\xi$
	$n_0(1-\alpha)$	$n n_0 \alpha$	$n_0(1+(n-1)\alpha)$

Taux dissociation
 $\alpha = \frac{\xi}{n_0}$

(gr dissociée / gr initiale)

Densité $d = \frac{\rho}{\rho_{air}} = \frac{M}{M_{air}}$ (modèle GP)

avec $M = \frac{mass}{n_{mat}} = \frac{mass\ initiale}{n_{mat}}$

$M = \frac{n_0 M(HF)_n}{n_{gaz}} = \frac{n_0 n M_{HF}}{n_0(1+(n-1)\alpha)}$

$\Rightarrow d = \frac{n}{1+(n-1)\alpha} \frac{M_{HF}}{M_{air}}$

(la conservation de atomes implique la conservation de la masse les d.s. étant chim et réaction formé)

② La densité est maximale lorsque α est minimal, soit $\alpha = 0$.

$d_{max} = n \frac{M_{HF}}{M_{air}}$

$n = \frac{d_{max} M_{air}}{M_{HF}}$

$n = \frac{4,14 \times 29}{20} = 6$

(cohérent avec le fait que la densité est maximale si tout HF est "condensé" sous forme $(HF)_n$).

③ A l'équilibre chimique.

$K^o = Q = \frac{(a_{HF})^n}{a_{HF_n}} = \frac{(P_{HF})^n}{P_{HF_n} \cdot (P^o)^{n-1}}$
 $= \frac{(n_{HF})^n}{n_{HF_n} \cdot n_{gaz}} \left(\frac{P}{P^o}\right)^{n-1}$

$K^o = \frac{(n\alpha)^n}{(1-\alpha)(1+(n-1)\alpha)^{n-1}} \left(\frac{P}{P^o}\right)^{n-1}$

comme $n=6$: $K^o = \frac{6^6 \alpha^6}{(1-\alpha)(1+5\alpha)^5} \left(\frac{P}{P^o}\right)^5$

à 25°C, pas P = P^o, d = 1,77

$d = \frac{6}{1+5\alpha} \frac{M_{HF}}{M_{air}} \Rightarrow \alpha = \frac{1}{5} \left[\frac{6 M_{HF}}{d \cdot M_{air}} - 1 \right]$
 $\Rightarrow \alpha = 0,27$

dissociation à 27%.

accès à K^o $K^o = \frac{6^6 \times (0,27)^6}{0,73 \times (1+5 \times 0,27)^5}$
 $K^o(298K) = 0,24$

④ À 25°C et P = 5 bar, K^o inchangé car K^o(T).

α est solution de $K^o = \frac{6^6 \alpha^6}{(1-\alpha)(1+5\alpha)^5} \left(\frac{P}{P^o}\right)^5$

↳ résolution numérique : $\alpha = 0,042$ (4%)
 $\Rightarrow d = \frac{6}{1+5\alpha} \frac{M_{HF}}{M_{air}} = 3,4 < d_{max}$.

l'augmentation de pression a augmenté Q_r : pr retourner à l'équilibre le système évolue en sens inverse par rapport à Q_r vers K^o.
 $\Rightarrow \alpha \downarrow$ est cohérent.

10 - Décomposition Hydrogencarbonate de Calcium.

① $\Delta H^\circ = 136 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Loi de Hess)
↳ endothermique

② Relation de van't Hoff : intégrée dans le cadre de l'approx. d'Ellingham

$$K^\circ(350\text{K}) = K^\circ(298\text{K}) \exp\left(\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{350}\right)\right)$$

$$= 4,9 \cdot 10^{-7} \exp\left(\frac{135,6 \cdot 10^3}{8,314} \times \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{350}\right)\right)$$

$$K^\circ(350\text{K}) = 1,7 \cdot 10^{-3}$$

l'augmentation de K° avec T est cohérente avec la rel^o de V.H.

③ Bilan de matière.

	2 NaHCO ₃ (s) = Na ₂ CO ₃ (s) + CO ₂ (g) + H ₂ O(g)				η_{eq}
EI	2	0	0	0	0
EF	2-2 ξ	ξ	ξ	ξ	2 ξ

⚠ Système hétérogène : l'équilibre chimique pourrait ne pas être l'état final puisqu'il y a un sens direct d'évolution (sel pour le ici) consommant une espèce en phase condensée pure.

hyp de transp total :

$$\xi_{\text{max}} = \frac{\eta}{2} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

hyp d'eq. chimique

$$K^\circ = Q_r = \frac{a_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot a_{\text{CO}_2} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}{(a_{\text{NaHCO}_3})^2}$$

$$= \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2\text{O}}}{(p^\circ)^\nu}$$

solids sel dans les phases

$$K^\circ = \left(\frac{P_{\text{CO}_2}}{p^\circ}\right)^\nu$$

$$\eta_{\text{CO}_2}^\circ = \eta_{\text{H}_2\text{O}}^\circ$$

$$\sqrt{K^\circ} = \frac{\xi_{\text{eq}} RT}{\sqrt{p^\circ}}$$

$$\rightarrow P_{\text{CO}_2, \text{eq}} = 7 \cdot 10^{-4} \text{ bar} = 70 \text{ Pa.}$$

$$\xi_{\text{eq}} = \eta_{\text{CO}_2} = \frac{P_{\text{CO}_2} V}{RT} = 9,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Conclusion sur l'état final $\xi_{\text{eq}} < \xi_{\text{max}}$ l'eq. chim peut être atteint

$$\left| \begin{aligned} P_{\text{tot}} &= P_{\text{CO}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} = 2P_{\text{CO}_2} = 140 \text{ Pa.} \\ \eta_{\text{Na}_2\text{CO}_3} &= \eta_{\text{CO}_2} = \eta_{\text{H}_2\text{O}} = 9,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.} \\ \eta_{\text{NaHCO}_3} &= \eta - 2\xi = 4,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.} \end{aligned} \right.$$

④ la transformation est endothermique : K° croît avec T.

A partir d'un état d'équilibre chimique, si K° augmente, alors le système augmente la valeur de Q_r pour la ramener à K°

→ évolution ds le sens direct (consommation de solide)

⇒ état final = eq. chimique ou transp total.

$$\xi_f = \xi_{\text{eq}} \quad \xi_f = \xi_{\text{max}} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\xi_{\text{eq}} = \frac{P^\circ V \sqrt{K^\circ(T)}}{RT} \text{ dépend de T.}$$

(V = dt)

Tant que $\xi_{eq} < \xi_{max}$, le système se trouve à l'éq chimique à l'état initial.

$$K^o(T) = \left(\frac{P_{CO_2}}{P^o}\right)^{-1} = \left(\frac{P}{4P^o}\right)^{-1} \Rightarrow P = 4P^o \sqrt{K^o(T)}$$

$$P_{CO_2} = P_{H_2O} = \frac{1}{2}P$$

$$P = 4P^o \sqrt{K^o(298K)} \exp\left(\frac{\Delta H^o}{2R} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T}\right)\right)$$

partie courbe

à l'état final, syst à l'éq. chim $\Rightarrow \Delta G = 0$

A partir du moment où $\xi_{eq} > \xi_{max}$

alors $\xi_f = \xi_{max}$

$$n_{eq} = 2\xi_{max} = n$$

$$P = \frac{nRT}{V} \Rightarrow P = \frac{nRT}{V}$$

$$n = \frac{d\xi}{V = d\xi} \rightarrow P = f(T) \text{ droite}$$

coef dir $\frac{nR}{V}$

Dans cette partie de courbe, le système se trouve interrompu dans son évolution en sens direct vers l'éq. chimique par consommation totale du solide.

Or il n'a pas assez augmenté pour rejoindre $K^o(T)$

$$\text{donc } Q_r < K^o \Rightarrow \Delta G < 0$$

11 - CONVERSION DE L'OXIDE DE BARYUM

① $\sum \nu_i g_{ij} < 0 \Rightarrow$ la réaction tend à diminuer le nombre de micro-états.
 $\Rightarrow \Delta S^o < 0$.

$$\left. \begin{array}{l} \Delta_r H^o = -269,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (Men)} \\ \Delta_r S^o = -171,9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{ (def)} \end{array} \right\} \Delta_r G^o(298K) = -219 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K^o(298K) = 1,8 \cdot 10^{38}$$

à l'équil - lin, $K^o = Q_r = \frac{a_{BaO}^{200}}{a_{BaCO_3}^{200}} = \frac{P}{P_{CO_2}} \Rightarrow P_{CO_2} = 5,5 \cdot 10^{-39} \text{ bar}$
 $P_{CO_2} = 5,5 \cdot 10^{-34} \text{ bar}$

③ Variance - Espèces ph-ch présents à l'éq. : $BaO(s), BaCO_3(s), CO_2(g)$
 - Variables indépendantes de description : $T, P, x_{BaO}^s, x_{BaCO_3}^s, x_{CO_2}^g$.
 - Relations indep fixent ou lient ces variables.

$$K^o(T) = Q_r(P, x_i)$$

$$x_{CO_2}^g = 1 \quad x_{BaO}^s = 1 \quad x_{BaCO_3}^s = 1$$

solides non miscibles.

- Variance : $\nu = 5 - 4 = 1$

système monovariant: en imposant T, l'opérateur ne laisse aucun degré de liberté au système. Ainsi, l'éq chimique se trouve à l'éq. par exemple.

④ Dans l'air $P_{CO_2} \neq P_{CO_2}^o$ à $T = 298K$. Avec ce qui précède, on prévoit que le syst. ne peut être à l'éq. chim : une phase condensée pure n'est pas présente.

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_r$$

$$= -RT \ln(K^\circ) + RT \ln(Q_r)$$

$$\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K^\circ} \right)$$

$$\text{or } Q_r = \frac{P^\circ}{P_{\text{CO}_2}} \quad \text{et } Q_{\text{eq}} = K^\circ = \frac{P^\circ}{P_{\text{CO}_2, \text{eq}}}$$

$$\Rightarrow \Delta_r G = RT \ln \left(\frac{P_{\text{CO}_2, \text{eq}}}{P_{\text{CO}_2}} \right) \Rightarrow \Delta_r G < 0$$

$$\Rightarrow \text{Evolution attendue dans le sens direct.}$$

La mise en présence de BaO avec le dioxyde de carbone de l'air entraîne une évolution ds le sens direct: l'oxyde de baryum se carbonate.

⑤ Si le système est à l'éq. chimique $K^\circ = Q_r$

$$\left| \begin{array}{l} T \text{ de} \Rightarrow K^\circ \text{ inchangé} \\ V \text{ augmenté} \Rightarrow Q_r = \frac{P^\circ}{P_{\text{CO}_2}} = \frac{P^\circ V}{n_{\text{CO}_2} RT} \text{ augmente (T et compo de)} \end{array} \right.$$

Après la perturbation, $Q_r > K^\circ$.

L'augmentation isolée du volume à T et compo de entraîne une évolution ds le sens inverse. Cette évolution consomme le solide par BaO.

⑥ $Q_r = \frac{P^\circ V}{n_{\text{CO}_2} RT}$

ANALYSE QUALITATIVE

On veut de voir qu'une augmentation de volume entraînerait une évolution dans le sens de consommation de BaO.
 Pour atteindre l'équilibre chimique à partir de BaO seul, le système doit produire du dioxyde de carbone, et par conséquent consommer BaO, tant la quantité introduite est finie.

Deux cas possibles

↳ Si le volume imposé est faible, Q_r atteint K° en produisant peu de $\text{CO}_2 \Rightarrow$ besoin en BaO faible.

↳ Si le volume imposé est important, Q_r risque de ne pas atteindre K° car le besoin en BaO devient important.

APPROCHE QUANTITATIVE

	BaO(s) + CO ₂ (g) = BaCO ₃ (s)		
ET	0	0	n_0
CF	ξ	ξ	$n_0 - \xi$

$$\xi_{\text{max}} = n_0$$

$$\xi_{\text{eq}} \Leftrightarrow K^\circ = Q_r = \frac{P^\circ V}{n_{\text{CO}_2} RT}$$

$$\text{↳ } \xi_{\text{eq}} = \frac{P^\circ V}{K^\circ RT} \rightarrow \text{seule variable ici}$$

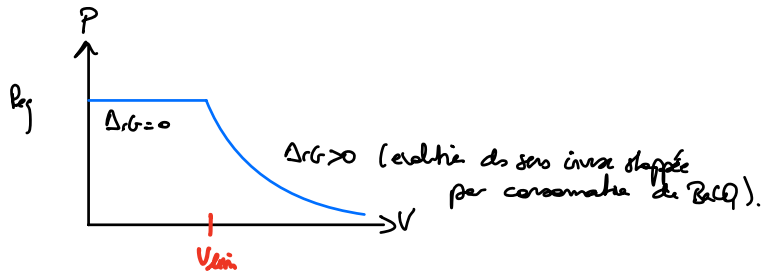
Syst final à l'éq chim si $\xi_{\text{eq}} < \xi_{\text{max}}$

\Rightarrow volume faible.

dans ce cas, $P = P_{\text{eq}} = 5,5 \cdot 10^{-24} \text{ bar}$ (m T qu'on ②)

Syst final avec conversion totale de BaCO_3 . si $\sum_{\text{max}} < \sum_g$.
 si volume grand.

dans ce cas, $\xi = \sum_{\text{max}} = n_0$
 $P = P_{\text{CO}_2} = \frac{n_0 RT}{V}$. (parten d'hyprbode).



Le volume limite correspond à la situation de "jonction"

$$\begin{cases} P = P_{\text{atm}} \\ P = \frac{n_0 RT}{V} \end{cases} \Rightarrow V_{\text{lim}} = \frac{n_0 RT}{P_{\text{atm}}}$$

12- COURSE $G = f(\xi)$

$$\textcircled{1} \left. \begin{array}{l} T, P, x_{\text{H}_2\text{O}}^g, x_{\text{O}_2}^g : X=4 \\ \nu^0 = 0 \\ x_{\text{H}_2\text{O}}^g + x_{\text{O}_2}^g = 1 \end{array} \right\} \Rightarrow \nu = 2 \text{ dans le cas général.}$$

Fais la particularisation de la composition initiale (H_2O seul)

$$\text{impos } x_{\text{H}_2\text{O}}^g = 2 x_{\text{O}_2}^g \Rightarrow Y=3 \\ \Rightarrow \nu = 1.$$

la fixation de T impose une valeur unique de P à l'équilibre (mais n'impose rien par V qui est externe).

Imposer T et P empêche l'équilibre chimique

$$Q_r = \dots = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^2 n_{\text{O}_2}}{(n_{\text{H}_2\text{O}})^3 P}$$

à T fixe, imposer $P > P_{\text{atm}}$ entraîne une évolution en sens inverse
 $P < P_{\text{atm}}$ direct

$$\textcircled{2} \textcircled{a} \quad G = \sum_i n_i \mu_i \quad \begin{array}{c} 2 \text{ H}_2\text{O} = 2 \text{ H}_2 + \text{O}_2 \\ \begin{array}{cccc} n_0 & 0 & 0 & 0 \\ n_0 - 2\xi & 2\xi & \xi & 3\xi \end{array} \\ \Rightarrow \nu^g, \quad x_{\text{H}_2}^g = \frac{2}{3} \quad x_{\text{O}_2}^g = \frac{1}{3} \end{array}$$

$$G = n_0 \left(\mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 + RT \ln(x_{\text{H}_2\text{O}}) \right) + \xi \left(-2\mu_{\text{H}_2\text{O}} + 2\mu_{\text{H}_2} + \mu_{\text{O}_2} \right) \\ = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 \text{ car } x_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \quad \quad \quad = \Delta rG$$

$$\text{or } \Delta rG = \Delta rG^0 + RT \ln Q$$

$$\Delta rG = \Delta rG^0(T) + RT \ln \left(\frac{(x_{\text{H}_2}^g)^2 (x_{\text{O}_2}^g)^1}{1^2} \left(\frac{P}{P^0} \right)^3 \right)$$

$$\Delta rG = \Delta rG^0(T) + RT \ln \left(\frac{4}{27} \left(\frac{P}{P^0} \right)^3 \right)$$

$$G = n_0 \mu_{H_2O}^0 + \int (\Delta r G^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{4}{27} \left(\frac{P}{P^0} \right)^3 \right))$$

$$\Rightarrow f(T) = n_0 \mu_{H_2O}^0(T) \quad \Rightarrow g(P) = \ln \left(\frac{4}{27} \left(\frac{P}{P^0} \right)^3 \right)$$

b) $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = 0 + \Delta r G^\circ(T) + RT g(P) = \Delta r G$
 \hookrightarrow cohérent car par def;
 $\Delta r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P}$

c) $\Delta r G^\circ(T) = -RT \ln(K^\circ) = -RT \ln(Q_{reg}) = -RT \ln \left(\frac{4}{27} \left(\frac{P_{reg}}{P^0} \right)^3 \right)$

donc $\Delta r G = \Delta r G^\circ + RT \ln Q$

$$\Delta r G = 3RT \ln \left(\frac{P}{P_{reg}} \right) \quad (\text{on note que } \Delta r G = 0 \text{ si } P = P_{reg} \text{ à } T \text{ fixés.})$$

d) Pour tracer $G(\xi)$ on commence par évaluer sa dérivée $\frac{dG}{d\xi} = \Delta r G$ car T et P sont constants ici.
 Le signe de $\Delta r G$ dépend de P/P_{reg} .

Calcul de P_{reg} à 500K à l'équilibre chimique à 500K

$$K^\circ = 8,8 = Q_{reg} = \frac{4}{27} \left(\frac{P_{reg}}{P^0} \right)^3$$

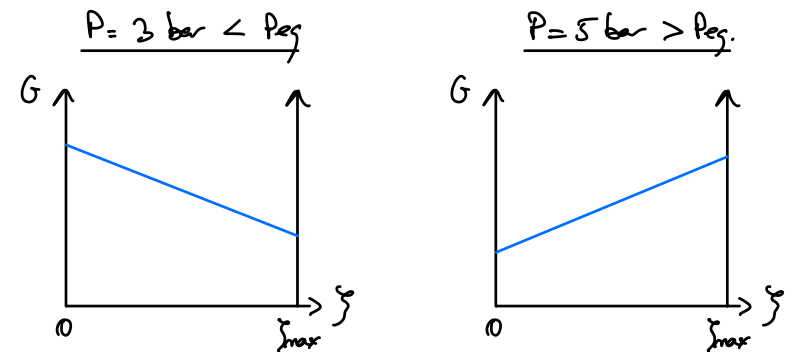
$$\Rightarrow P_{reg} = \left(\frac{27 K^\circ}{4} \right)^{1/3} P^0 = 3,9 \text{ bar.}$$

si $P > P_{reg}$: $\Delta r G > 0$ G augmente avec ξ .

si $P < P_{reg}$: $\Delta r G < 0$ G diminue avec ξ .

Comme P est fixé, $\Delta r G$ ne peut s'annuler, il n'y a pas de point d'équilibre pour $\xi \neq 0$ ou ξ_{max} .

d) Dans les 2 cas, $\Delta r G = \text{cte}$: si la dérivée de G par rapport à ξ est constante, alors $G(\xi)$ est une droite.



e) le système évolue vers le sens qui minimise G à T, P fixés.

donc cas 1 $P < P_{reg}$ évolution de sens direct jusqu'à $\xi = \xi_{max}$ disparition phase solide.

cas 2 $P > P_{reg}$ "évolution" de sens inverse mais, comme l'état initial correspond à H_2O pur ($\xi=0$) il n'y a pas d'évolution du syst.

Résultat concordant avec question 1.

13- OPTIMISATION D'UN PROCÉDÉ.

① Bilan de matière en pt de réaction.

	2NOCl = 2NO + Cl ₂			n _{gaz}
EI	n ₀	0	0	n ₀
EF	n ₀ (1-z)	n ₀ z	$\frac{1}{2}n_0z$	n ₀ (1+z)

$z = \frac{J}{J_{max}}$
 $z = \frac{2x}{n_0}$

À l'équilibre chimique final (OK puisque système homogène)

$$K^o = Q_r = \frac{(n_{NO})^2 n_{Cl_2}}{(n_{NOCl})^2 n_{gaz}} \frac{P}{P^o}$$

$$K^o = \frac{\frac{1}{2} z^3}{(1-z)^2 (1+\frac{z}{2})}$$

$$K^o (1-2z+z^2) (1+\frac{z}{2}) = \frac{1}{2} z^3$$

$$K^o (1+\frac{z}{2} - 2z - z^2 + z^2 + \frac{1}{2} z^3) = \frac{1}{2} z^3$$

$$K^o (1 - \frac{3}{2}z + \frac{1}{2}z^3) = \frac{1}{2} z^3$$

$$K^o = \frac{1}{J} \left(1 - \frac{3}{2}z + \frac{1}{2}z^3 = \frac{J}{2} z^3 \right)$$

$$2z^3 + \frac{3}{2}z - 1 = 0. \Rightarrow \boxed{z = \frac{2}{3}}$$

② $\Delta_r H^o = 2 \Delta_f H^o(CNO, g) + \Delta_f H^o(Cl_2, g) - 2 \Delta_f H^o(CNOCl, g) = 77 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Relation de van't Hoff $\frac{d \ln K^o}{dT} = \frac{\Delta_r H^o}{RT^2}$: K^o fonction croissante de T

Une augmentation de T sur un système réalisable mène à l'équilibre chimique pour la perturbation suivante.

$K^o = Q_r$ avant perturbation.

$K^o > Q_r$ après _____

Évolution de la sens direct : augmentation de z.

③ K^o dépend uniquement de T.

Une augmentation de pression à T, compo de modifié car $Q_r = \frac{(n_{NO})^2 n_{Cl_2}}{(n_{NOCl})^2 n_{gaz}} \frac{P}{P^o}$: Q_r croissant de P.

Avant perturbation $K^o = Q_r$
 Après perturbation $K^o < Q_r$ → évolution de la sens inverse.

cd Par augmenter le temps de dissociation de NOCl, il n'est pas préférable de

- travailler à hte T
- _____ à basse pression.

14 - EQUILIBRES CHIMIQUES SIMULTANES.

Bilan de matière imposé par les 2 réactions. (avancements respectifs ξ_1 et ξ_2)

	MnSO_4	Mn_2O_3	SO_3	SO_2	O_2	n_{gaz}
EI	10	0	0	0	0	0
EF	$10 - 3\xi_1$	ξ_1	$2\xi_1 - 2\xi_2$	$\xi_1 + 2\xi_2$	ξ_2	$3\xi_1 + \xi_2$

Variance : $\left. \begin{array}{l} * T, P, x_{\text{SO}_3}^g, x_{\text{SO}_2}^g, x_{\text{O}_2}^g \\ * K^0 = Q \text{ et } \sum_i x_i^g = 1 \end{array} \right\} \nu = 3$

Fixer la température n'implique pas une valeur unique de pression à l'équilibre. (d'où le fait qu'2 pressions aient été fournies par la résolution du problème).

Détermination des pressions partielles.

$$P_{\text{SO}_2} = x_{\text{SO}_2}^g P = \frac{\xi_1 + 2\xi_2}{3\xi_1 + \xi_2} P = \frac{1 + 2\alpha}{3 + \alpha} P \quad \text{avec } \alpha = \frac{\xi_2}{\xi_1}$$

$$\Rightarrow (3 + \alpha) = (1 + 2\alpha) \frac{P}{P_{\text{SO}_2}}$$

$$\Rightarrow \alpha (1 - 2 \frac{P}{P_{\text{SO}_2}}) = \frac{P}{P_{\text{SO}_2}} - 3$$

$$\Rightarrow \alpha = \frac{2P_{\text{SO}_2} - P}{2P - P_{\text{SO}_2}} = 0,97$$

$$P_{\text{O}_2} = x_{\text{O}_2}^g P \Rightarrow P_{\text{O}_2} = \frac{\xi_2}{3\xi_1 + \xi_2} P = \frac{\alpha}{3 + \alpha} P = 176 \text{ mmHg}$$

$$P_{\text{SO}_3} = P - P_{\text{O}_2} - P_{\text{SO}_2} = 51,6 \text{ mmHg}$$

Traitement des équilibres chimiques

si équilibre chimique 1 stable : $K_1^0 = \dots = \frac{(P_{\text{SO}_2})^2 P_{\text{SO}_3}}{(P^0)^3}$

2 : $K_2^0 = \dots = \frac{(P_{\text{SO}_2})^2 P_{\text{O}_2}}{(P_{\text{SO}_3})^2 P^0}$

AN Δ prend 760 mmHg par P^0 si les pressions partielles sont laissées en mmHg.

$$K_1^0 = \frac{(51,6)^2 \times 555}{(760)^3} = 3,4 \cdot 10^{-3}$$

$$K_2^0 = \frac{555^2 \times 176}{51,6^2 \times 760} = 27$$

15- EQUILIBRES CHIMIQUES SIMULTANES.

① En considérant les solides seuls dans la phase:

si équilibre chimique 1 établi : $K_1^o = \dots = \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} = 2$

_____ 2 _____ : $K_2^o = \dots = \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} = 4$.

Le rapport $\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}$ ne peut prendre 2 valeurs différentes. La réalisation simultanée des 2 équilibres chimiques est impossible.

Les équilibres ont lieu successivement : d'abord Fe/FeO, puis FeO/Fe₃O₄.

② Bilan de matière global:

	Fe	FeO	Fe ₃ O ₄	CO	CO ₂	gaz
ES	n	0	0	n ₀	0	n ₀
EF	n - ξ_1	$\xi_1 - 3\xi_2$	ξ_2	n ₀ - $\xi_1 - \xi_2$	$\xi_1 + \xi_2$	n ₀

Limitations

une qt de matière ne peut être négative !

$$\left| \begin{array}{l} \xi_1 < n \\ 3\xi_2 < \xi_1 \\ \xi_1 + \xi_2 < n_0 \end{array} \right.$$

Rq: si eq(1) établi, $\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} = 2$ mais par eq(2), $Q_2 = \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} = 2 > K_2^o$

⇒ évolution en sens inverse par (2)
⇒ Fe₃O₄ n'est pas présent.

De façon symétrique, si eq(2) établi, $Q_1 = \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} = 1 < 2$

donc évolution en sens direct par (2) ⇒ FeO n'est pas présent.

③ Beaucoup de fer solide est introduit : on peut raisonnablement faire l'hypothèse que du fer solide reste à l'état final.
⇒ équilibre (1) établi mais pas l'eq. (2)

$$\xi_1 \text{ inconnu} \\ \text{mais } \xi_1 < n.$$

$$\xi_2 = 0.$$

Initialement, $Q_{r1} = \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} = 0 < K_1^o$: il y a évolution des sens de consommation de Fe.

A l'équilibre, $K_1^o = \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} = 2$

$$\text{or } \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} = \frac{n_{CO}}{n_{CO_2}} = \frac{\xi_1}{n_0 - \xi_1} \Rightarrow \boxed{\frac{\xi_1}{n_0 - \xi_1} = 2}$$

$$\left. \begin{array}{l} \xi_1 = \frac{2}{3} n_0 \\ \xi_2 = 0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{compatible} \\ \text{avec (1) à} \\ \text{l'équilibre?} \end{array}$$

④ Cette fois, on a toujours $\xi_1 = \frac{2}{3} n_0 = 0,67 n_0$

mais cette valeur est impossible à atteindre puisque $\xi_1 < n = 0,6 n_0$

l'équilibre (1) ne peut être atteint : le système se crée dans son évolution vers l'équilibre par suite de la consommation totale de Fe(s).

On envisage donc que l'équilibre (2) est établi une fois que la transformation (1) est totale.

$$\xi_1 = \xi_{\max 1} = 0,6 n_0.$$

$$\text{eq(2) établi} \Rightarrow \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} = \frac{n_{CO}}{n_{CO_2}} = 1 \Leftrightarrow \frac{\xi_1 + \xi_2}{n_0 - (\xi_1 + \xi_2)} = 1$$

$$\Rightarrow \xi_1 + \xi_2 = \frac{n_0}{2}$$

$$\Rightarrow \xi_2 = \frac{n_0}{2} - \xi_1$$

Valeur impossible : aucun équilibre n'est établi.

Le système (2) s'évalue pas ds le sens direct :

En effet, si $\xi_1 = 0,6 \text{ mol}$ et $\xi_2 = 0 \text{ mol}$

$$\text{alors } \frac{P_{\text{Co}}}{P_{\text{Co}_2}} = \frac{n_{\text{Co}}}{n_{\text{Co}_2}} = \frac{0,6}{1-0,6} = 1,5.$$

on a $Q_{r,1} < K_1^0 \rightarrow$ évolt attendue ds sens direct
 $Q_{r,2} > K_2^0 \rightarrow$ évolt attendue ds sens invers.

↳ 2 évolutions sont impossibles | FeO absent
 Fe_3O_4 absent.

1c) $n = 0,4 \text{ mol}$: comme précédemment, $\xi_{1 \text{ eq}} > \xi_{1 \text{ max}}$.

Tout le fer est transformé.

La réaction (2) a-t-elle lieu ?

à la "fin" de la transp(1), on a $Q_{r,2} = \frac{n_{\text{Co}}}{n_{\text{Co}_2}} = \frac{0,4}{0,6} = \frac{2}{3}$

$Q_{r,2} < K_2^0 \Rightarrow$ le système (2) évolue en sens direct.

Si (2) est à la fin de son évolution à l'équilibre,

$$\text{alors } \frac{n_{\text{Co}}}{n_{\text{Co}_2}} = \frac{0,4 + \xi_2}{0,6 - \xi_2} = 1. \quad (Q_{r,2} = K_2^0)$$

$$\Rightarrow \underline{\xi_2 = 0,1 \text{ mol}} \quad (\text{et } \xi_1 = 0,4 \text{ mol})$$

valor acceptable car

$$\xi_1 < n \quad (\text{OK})$$

$$3\xi_2 < \xi_1 \quad (\text{OK})$$

$$\xi_1 + \xi_2 < n_0 \quad (\text{OK})$$

FeO et Fe_3O_4 coexistent à l'état final.

1d) $n = 0,2 \text{ mol}$ Tout Fe est consommé.

Fe_3O_4 se forme également car après la consommation de Fe, on a $Q_{r,2} = \frac{0,2}{0,8} = 0,25 < K_2^0$.

l'état final de (2) est-il un équilibre chimique ?

$$\text{peut-on avoir } K_2^0 = Q_{r,2} = \frac{n_{\text{Co}}}{n_{\text{Co}_2}} = \frac{0,2 + \xi_2}{0,8 - \xi_2}$$

$$0,2 + \xi_2 = 0,8 - \xi_2 \Rightarrow \xi_2 = 0,3 \text{ mol.}$$

valor inacceptable car ($\xi_1 = 0,2 \text{ mol}$)

$$\xi_1 < n \quad (\text{OK})$$

$$3\xi_2 < \xi_1 \quad (\text{non: correspond à consommation totale de FeO})$$

$$\xi_1 + \xi_2 < n_0 \quad (\text{OK})$$

Cette fois-ci, à l'état final, seul existe Fe_3O_4 .

le système a consommé tout Fe, puis tout FeO.

les 2 critères d'évolution donnent $Q_{r,1} < K_1^0$

$$Q_{r,2} < K_2^0$$

ce qui prouve une attente à l'évolution ds 2 réactions dans le sens direct, mais une impossibilité liée à l'absence de réactifs Fe(s) et FeO(s) .

16 - SYSTEME HETEROGENE P = f(n)

① A 150°C à l'éq. chim: $K^o(T) = Q = \frac{P_{H_2O}}{P^o} \Rightarrow K^o = 1,01$

On remarque q'à l'équilibre chimique, si T et V sont fixes, alors la valeur de $n_{H_2O,eq}$ est unique:

$$K^o = Q_r = \frac{P_{H_2O}}{P^o} = \frac{n_{H_2O} RT}{V P^o} \Rightarrow n_{H_2O,eq} = \frac{K^o(T) P^o V}{RT} = \text{cte}$$

AN: $n_{H_2O,eq} = 0,29 \text{ mol.}$

② Quotient d'analyse préalable

T constante K^o inchangé

$Q_r = \frac{P_{H_2O}}{P^o} = \frac{n_{H_2O} RT}{V P^o}$: une introduction de vapeur d'eau à T, V de entraîne un augmentation de Q_r .

⇒ cette perturbation entraîne une évolution dans le sens de consommation de l'eau et de H_2O ($Q_r > K^o$ après perturbation).

Consignes par la trace de P = f(n)

* si trop peu d'eau (n faible): $Q_r < K^o$: évolution

Ⓐ | attendue de la sens direct mais H_2O absent donc pas de consommation d'eau: elle s'accumule.

* si trop d'eau introduite, $Q_r > K^o$: évolution en

sens inverse : consommation d'eau ou de H_2O

et sa valeur à l'équilibre

Sous-cas B1: il y a suffisamment de H_2O pour consommer l'excès d'eau et revenir à $n_{H_2O,eq}$

Sous-cas B2: il n'y a pas assez de H_2O pour consommer l'excès d'eau : la transformation est totale.

③ Cas A accumulé d'eau $P = n \frac{RT}{V}$ partie de droite (linéaire)

Cas B Trop d'eau introduite : consommation de l'eau en excès.

$$\frac{n_{H_2O}(A)}{0} = \frac{n_{H_2O}(B)}{n_{H_2O,i}} + \frac{n_{H_2O}(g)}{n}$$

$$\sum \quad \quad \quad \sum \quad \quad \quad \sum$$

Et atteindre l'éq chimique, il faut $n - \sum = n_{H_2O,eq} = 0,29 \text{ mol}$

$$\sum_{H_2O} = n - n_{H_2O,eq}$$

Mais l'évolution peut être stoppée par consommation de tout H_2O :

$$n_{H_2O,i} - \sum > 0$$

$$\sum < n_{H_2O,i} = 1,24 \text{ mol}$$

$$\sum_{max} = 1,24 \text{ mol.}$$

$$\sum_f = \min(\sum_{eq}, \sum_{max})$$

↳ si n est faible, $\sum_f = \sum_{eq} \Rightarrow n_{H_2O} = n_{H_2O,eq}$

$P = P_{eq}$ droite horizontale.

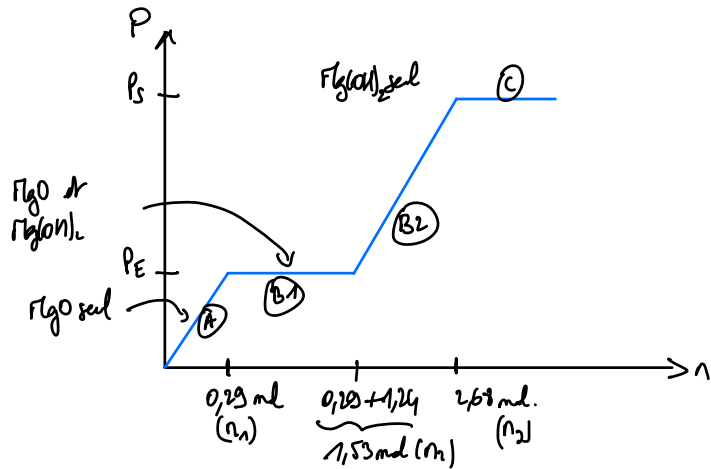
↳ si n trop grand, $\sum_f = \sum_{max} \Rightarrow n_{H_2O} = n - n_{H_2O,i}$

$$P = \frac{n_{H_2O} RT}{V}$$

$$P = \frac{n RT}{V} - \frac{n_{H_2O,i} RT}{V}$$

partie de droite courbée

A partir de là, il n'y a plus de H_2O , mais il persiste de la vapeur d'eau. Celle-ci s'accumule. La pression augmente jusqu'à atteindre l'état où débute la liquéfaction de la vapeur d'eau.



Les abscisses s'obtiennent aux intersections des points.

$$\left. \begin{array}{l} \textcircled{A} \quad P = n_1 \frac{RT}{V} \\ \textcircled{B1} \quad P = P_E \end{array} \right\} \rightarrow n_1 = 0,29 \text{ mol.}$$

$$\left. \begin{array}{l} \textcircled{B1} \quad P = P_E \\ \textcircled{B2} \quad P = \frac{n_2 RT}{V} - \frac{n_{\text{sel}} RT}{V} \end{array} \right\} n_2 = n_1 + n_{\text{sel}}$$

$$\left. \begin{array}{l} \textcircled{B2} \quad P = \frac{n_2 RT}{V} - \frac{n_{\text{sel}} RT}{V} \\ \textcircled{C} \quad P = P_s \end{array} \right\} n_2 = 2,68 \text{ mol.}$$

18 - EQUILIBRES SIMULTANES.

$$\textcircled{1} \quad X: T, P, x_{\text{CO}_2}^g, x_{\text{CO}}^g \quad : X = 4.$$

$$Y: \left. \begin{array}{l} K_1^g = Q_{r1} = \frac{x_{\text{CO}_2}^g}{x_{\text{CO}}^g} \frac{P}{P^0} \\ K_2^g = Q_{r2} = \frac{x_{\text{CO}}^g}{x_{\text{CO}_2}^g} \frac{P}{P^0} \\ x_{\text{CO}_2}^g + x_{\text{CO}}^g = 1 \end{array} \right\} Y = 3$$

$\nu = 1$

on ne remarque pas de pb p q de L relations de GW sont vérifiées simultanément.

Fixer la température implique q l'intégralité de variables internes sont fixés à l'équilibre chimique ($P, P_{\text{CO}_2}, P_{\text{CO}}, x_{\text{CO}_2}^g, x_{\text{CO}}^g, \dots$)

$$\textcircled{2} \quad \begin{array}{l} \text{Fixer arbitrairement } T \text{ et } P ? \\ \text{Fixer } \text{---} \text{---} \text{---} T \text{ et } V ? \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{Equilibre chimique impossible} \\ \text{Pas de problème car } V \text{ est ext.} \\ \text{(mais la réalisation de 2 équilibres nécessite des q de matière suffisantes} \\ \text{pour les phases condensées...)} \end{array}$$

$$\textcircled{3} \quad \left. \begin{array}{l} \Delta_r G_1^0(T) = 79 - 0,134T \\ \Delta_r G_2^0(T) = 173 - 0,175T \end{array} \right\} \text{ en } \underline{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} \quad \triangle$$

$$\textcircled{4} \quad \text{Equilibres de l'air: } K_1^g = Q_{r1} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P^0} \Rightarrow K_1^g = 5,0$$

$$\begin{aligned} \text{or } -RT \ln K_1^g &= \Delta_r G_1^0(T) \\ -RT \ln 5 &= +79 \cdot 10^3 - 134 T \quad (\text{en } \underline{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}) \\ \Rightarrow T &= \underline{655 \text{ K}} \end{aligned}$$

$$\text{D'après } \textcircled{3}, \text{ on a alors } K_2^g = \exp\left(\frac{-173 \cdot 10^3 + 175T}{RT}\right) = \underline{2,2 \cdot 10^{-5}}$$

$$K_2^g = Q_{r2} = \frac{(P_{\text{CO}})^2}{P_{\text{CO}_2} P^0} \Rightarrow \underline{P_{\text{CO}} = \sqrt{K_2^g P_{\text{CO}_2} P^0} = 1,05 \cdot 10^{-2} \text{ bar}}$$

⑤ Bilan de matière global.

	CO_2	CO	CO_2	C	CO	gaz
EI	n_1	0	0	n_2	0	0
EF	$n_1 - \xi_1$	ξ_1	$\xi_1 - \xi_2$	$n_2 - \xi_2$	$2\xi_2$	$\xi_1 + \xi_2$

on a montré qu'à T fixée, alors P_{CO_2} et P_{CO} et fixés.

donc $P_{\text{CO}_2} = 5,0 \text{ bar}$ et $P_{\text{CO}} = 1,05 \cdot 10^{-2} \text{ bar}$ (cf ④)

$$\begin{aligned} \xi_2 &= \frac{P_{\text{CO}} V}{2RT} = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \\ \xi_1 - \xi_2 &= \frac{P_{\text{CO}_2} V}{RT} \\ \xi_1 &= \frac{(P_{\text{CO}_2} + P_{\text{CO}}) V}{RT} = 2,2 \text{ mol} \end{aligned}$$

À l'équilibre chimique, tous les constituants coexistent.

$$\text{donc } n_1 - \xi_1 > 0 \Rightarrow n_1 > 2,2 \text{ mol}$$

$$n_2 - \xi_2 > 0 \Rightarrow n_2 > 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\xi_1 - \xi_2 > 0 \text{ (OK)}$$

⑥ Avant perturbation, les équilibres sont établis :

$$K_1^0 = \frac{n_{\text{CO}_2} RT}{V P^0}$$

$$K_2^0 = \frac{(n_{\text{CO}})^2}{n_{\text{CO}_2} \cdot n_{\text{gaz}}}$$

Or exprimé avec la variable V apparente car $V = \text{cte}$.

⑦ a) ajout de C(s) à T, V de : $\begin{cases} T \text{ cte : } K^0 \text{ inchangé} \\ n_{\text{C(s)}} \text{ n'intervient dans aucun } K^0 \end{cases}$

\Rightarrow aucune conséquence à cette introduction.

⑧ Ajout de $\text{CO}_2(\text{g})$ à T, V de : $n_{\text{CO}_2} \uparrow$ et $n_{\text{gaz}} \uparrow$.

Q_{r2} et augmenté mais K_2^0 constant $\Rightarrow Q_{r1} > K_2^0$

Q_{r1} et diminué mais K_1^0 constant $\Rightarrow Q_{r1} < K_1^0$

On note une consommation de CO_2 par les 2 équilibres

(1) évolue en sens inverse

(2) évolue en sens direct.

18. DISSOCIATION DE DEUX CARBONATES.

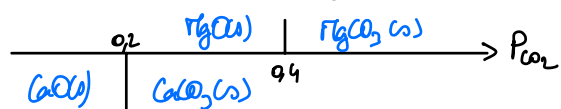
① Expt: $\text{CaCO}_3(s) = \text{CaO}(s) + \text{CO}_2(g)$

$$\left. \begin{array}{l} X: T, P, x_{\text{CO}_2}^g : X=3. \\ Y: K_2 = Q_r : Y=2 \\ x_{\text{CaO}} = 1 \end{array} \right\} \nu = 1.$$

système non-couvrant...

② Un carbonate se forme si l'équilibre s'écoule du sens inverse

$$Q_r \geq K^0 \Leftrightarrow \frac{a_{\text{CaO}} \cdot a_{\text{CO}_2}}{a_{\text{CaCO}_3}} \geq K^0 \Rightarrow \frac{P_{\text{CO}_2}}{P^0} \geq K^0$$



③ $\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q$

déterminé par l'entropie
l'inverse

$$Q_{r*} = \frac{a_{\text{CaCO}_3} \cdot a_{\text{CaO}}}{a_{\text{CO}_2} \cdot a_{\text{CaO}}} = 1 \quad (\forall \xi : Q_r \text{ reste } < 1)$$

$$\Rightarrow \underline{RT \ln Q = 0}$$

$$\begin{aligned} \text{④} &= \text{②} - \text{①} \\ \Delta_r G_*^0 &= \Delta_r G_2^0 - \Delta_r G_1^0 \\ &= -RT \ln K_2 + RT \ln K_1 \end{aligned}$$

$$\underline{\Delta_r G_*^0 = + RT \ln \left(\frac{K_1}{K_2} \right)}$$

$$\underline{\Delta_r G_* = RT \ln \left(\frac{K_1}{K_2} \right) = -6,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

quel que soit l'avancement, $\Delta_r G_*$ reste négatif: le système s'écoule du sens direct continuellement jusqu'à épuisement du réactif limitant solide

\Rightarrow Transformation TOTALE.

④ D'après ce qui vient d'être dit, la transformation est totale dans le sens direct.

Or K_1 logarithme à 1 et inférieur à K^0 .

L'évolution du système ne permet pas de rapprocher Q_r de K^0 .

Tableau de réaction

	$\text{CaCO}_3(s)$	$\text{CaO}(s)$	$\text{CaCO}_3(s)$	$\text{CO}_2(g)$
EA	3	1	1	1
EF	3- ξ	1- ξ	1+ ξ	1+ ξ

$$\xi_f = \xi_{\text{max}} = 1 \text{ mol.}$$

à l'état final:

$n_{\text{CaCO}_3} = 2 \text{ mol}$
$n_{\text{CaO}} = 0 \text{ mol}$
$n_{\text{CO}_2} = n_{\text{CO}} = 2 \text{ mol}$