



Équilibres chimiques

1. VRAI / FAUX

- (1) Vrai
- (2) Faux : tout dépend de savoir si le sens d'évolution est imposé en 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 si transfo athermique
P _____ si $\sum_i \nu_i g_i = 0$.
- (7) Faux Augmenter T accélère la cinétique. En revanche, par le rendement, cela n'est vrai que pour des transformations endothermiques.
- (8) Faux $Fe(OH)_2(s)$ ne se forme que si $[Fe^{2+}][OH^-]^2 > K_s(CO^2)$.
Il ne suffit pas de mettre en présence les ions. Il faut aussi que ceux-ci soient en concentrations suffisantes.

2. VARIATION DE K° AVEC T

- ① K° demeure grand quand T augmente : bande exothermique.
- ② relation de van't Hoff. $dl_n K^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \frac{dT}{T^2}$.

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

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

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

$$\Delta_r H^\circ = -171 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

↳ signe cohérent : exotherm.

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

$$K^\circ(T) = 30,5 \cdot \exp \left(- \frac{171 \cdot 10^3}{8,31} \times \left(\frac{1}{1073} - \frac{1}{T} \right) \right)$$

à 900K, $K^\circ = 1,2 \cdot 10^3$

En réduisant la température par rapport à 800°C (900K \leftrightarrow 627°C), on note une augmentation de la valeur de K° (exotherm.)

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

① Réaction propionique

$$K^0 = K_a = 10^{-4,3}$$

	$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$			
EI	C_0	—	0	0
EF	$C_0(1-\tau)$	—	$C_0\tau$	$C_0\tau$

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

↳ Résultat :

C_0	1.10^{-1}	1.10^{-3}	1.10^{-5}	1.10^{-6} mol.l ⁻¹
τ	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 preuve que K^0 n'est pas un critère suffisant pour juger du caractère total ou peu avancé de la transformation. (tous les cas précédents sont associés à la même valeur de K^0).

② Justification :

Considérons un système à l'équilibre chimique.

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

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 DIODE EN SOLUTION AQUEUSE.

① $|\bar{E} - \bar{I}|$ apolar \Rightarrow faible solubilité dans l'eau (polar protogène).
Les interactions de Debye (dipôle permanent - dipôle induit) sont bien moins intenses 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 sur 2 phases dans la solution saturée.

$$\mu_{I_2, s} = \mu_{I_2, aq} \quad \text{modèle solide dilué}$$

$$\mu_{I_2, s}^{\circ} = \mu_{I_2, aq}^{\circ} + RT \ln \left(\frac{a}{c^{\circ}} \right)$$

influence P négligée
et solide pur ($x_{I_2}^{\circ} = 1$)

concentration de I_2 en sol^o.

$$\Delta V = n_{I_2}$$

③ Eau solvant $\mu_{H_2O} = \mu_{H_2O}^{\circ} + RT \ln x_{H_2O} = \mu_{H_2O}^{\circ} + RT \ln \frac{n_{H_2O}}{n_{H_2O} + \Delta V}$

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

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

$$\mu_{I_2, s}^{\circ} + RT \ln x_{I_2}^s = \mu_{I_2, aq}^{\circ} + RT \ln \left(\frac{a}{c^{\circ}} \right)$$

* Si diode pollué avec impureté non miscible à I_2 (donc I_2 pur)

AUCUN CHANGEMENT

* Si $P \neq P^{\circ}$, 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 $a = [I_2]$ mais $a = [I_2] + \dots$ autres concentrations.
le potentiel chimique $\mu_{I_2, aq}$ change donc d'expression.

⑤

<u>Etat initial</u>
56 mol d'eau (l)
0,10 mol $I_2(s)$



<u>Etat final</u>
56 mol d'eau
$0,10 - \xi$ mol $I_2(s)$
ξ mol $I_2(aq)$

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

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

$$G_{init} = n_{H_2O} \mu_{H_2O}^{\circ} + n_{I_2} \mu_{I_2,s}^{\circ}$$

$$G_{final} = n_{H_2O} \mu_{H_2O} + (n_{I_2} - \xi) \mu_{I_2,s}^{\circ} + \xi \mu_{I_2,aq}$$

$$= n_{H_2O} (\mu_{H_2O}^{\circ} + RT \ln x_{H_2O}) + (n_{I_2} - \xi) \mu_{I_2,s}^{\circ} + \xi \mu_{I_2,aq}$$

$$= G_{init} + \underbrace{\xi (\mu_{I_2,aq} - \mu_{I_2,s}^{\circ})}_{= 0 \text{ à l'équilibre}}$$

l'équilibre du diiode dans cette solution.

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

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

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

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

$$\Delta G = - 2,5 \text{ J}$$
 (signe cohérent)

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, $K^{\circ}(T) = Q = \frac{a_{A,l}}{a_{A,s}} = \frac{x_{A,l}}{x_{A,s}} = x_{A,l}$
liquide = mélange idéal. solide pur

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

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

Par intégration en considérant $\Delta_f H^{\circ} = \text{cte}$.

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

En choisissant $T_{ref} = T_{fs}^*$ (température de fusion du corps pur)
on a $K^{\circ}(T_{fs}^*) = \frac{a_{A,l}^*}{a_{A,s}^*} = \frac{1}{1} = 1$.

$$\ln K^{\circ}(T) = \ln(1) + \frac{\Delta_f H^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T_{fs}^*} - \frac{1}{T} \right)$$

} relation de Guldberg-Waage

$$\boxed{\ln(x_{A,l}) = \frac{\Delta_f H^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T_{fs}^*} - \frac{1}{T} \right)}$$

Or, à mélange idéal, la solubilité ne dépend que de T et pas du solvant (normal puisque le min en solution ne doit pas modifier les enthalpies de ce cas: le soluté ne "distingue" pas les entités du solvant et du soluté).

6 - SYSTEMES METTANT EN JEU UNE SOLUTION SOLIDE

① Δ solution solide \Rightarrow activité = fraction molaire.

$$K^{\circ}(T) = \frac{(a_{O_2})^{1/2} x_{NaNO_2}^{\Delta}}{x_{NaNO_3}^{\Delta}} \left(\frac{P}{P^{\circ}}\right)^{1/2}$$

② Variance.

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

Variables intensives retenues pour décrire 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 $\boxed{\nu = X - Y = 2}$

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

③

	$NaNO_3(s) = NaNO_2(s) + \frac{1}{2}O_2(g)$		
EE	n	0	0
EF	$n-3$	3	$\frac{1}{2}3$

) mol

$$x_{NaNO_3}^{\Delta} = \frac{n-3}{n}$$

$$a_{O_2}^g = 1$$

RGN $K^{\circ}(T) = \frac{3}{n-3} \left(\frac{P}{P^{\circ}}\right)^{1/2}$

$$x_{NaNO_2}^{\Delta} = \frac{3}{n}$$

Calcul de K°

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

$$K^{\circ}(T) = \exp\left(\frac{-26820}{8,31 \times (647 + 273)}\right) = 3 \cdot 10^{-2}$$

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

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

$$n_{\text{O}_2} = \frac{1}{2} \zeta$$

$$P = \frac{n_{\text{O}_2} RT}{V}$$

(O_2 seul gaz)

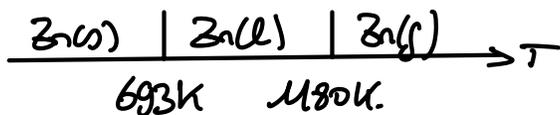
$$\left. \begin{array}{l} n_{\text{O}_2} = \frac{1}{2} \zeta \\ P = \frac{n_{\text{O}_2} RT}{V} \end{array} \right\} \Rightarrow \boxed{V = \frac{\zeta RT}{2P}} = \frac{0,049 \times 8,31 \times (647 + 273)}{2 \times 0,34 \cdot 10^5}$$

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

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

7. APPROCHE GRAPHIQUE DE L'EVOLUTION ...

① Etat physique du zinc
change et phase de T
évidée



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 plage de T.



↑ Un Δ est imposé par l'énoncé.

loi de
Hess

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

états standard de ref d'éléments chim.

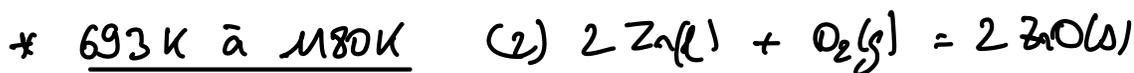
$$\Delta_r H_1^\circ = -696 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ (exothermique)}$$

df° de
 $\Delta_r S^\circ$

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

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

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



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

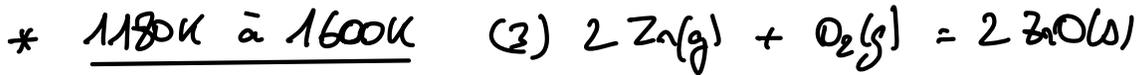
loi de Hess $\Delta_r H_2^\circ = \Delta_r H_1^\circ - 2 \Delta_f H^\circ(\text{Zn}) = -716 \text{ kJ.mol}^{-1}$

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

diff état isoT isoP \Rightarrow

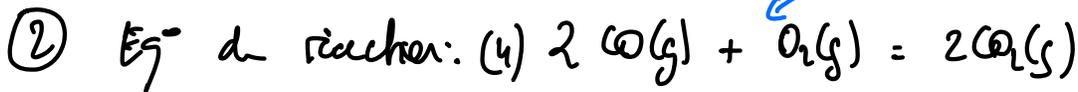
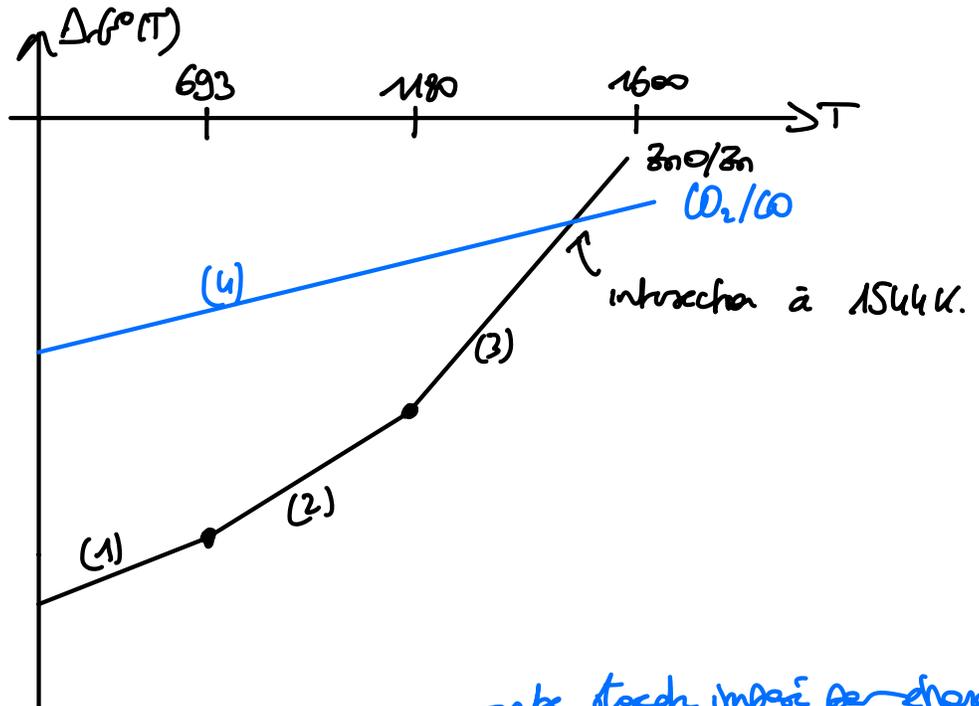
$$\Delta_f S^\circ = \frac{\Delta_f H^\circ}{T_f} \text{ (}\Delta \text{ kJ vs J)}$$

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



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

Tracé



$\sum \nu_{ij} = -1 \Rightarrow \Delta_r S^\circ < 0$ (diminution gr de mat de gaz)

$\Rightarrow \Delta_r G^\circ(T)$ a un coefficient directeur (+)

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



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

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

8. EQUILIBRE D'UN SYSTEME HOMOGENE.

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

\uparrow
 def

$$\underline{\Delta_r S^\circ = -42,6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}} \quad (\text{difficile à interpréter puisque } \sum_i \nu_i \gamma_i = 0)$$

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

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

② Bilan de matière :

	$\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} = \text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$				n_{gaz}	} mol
EI	1,2	1,2	0	0	2,4	
EF	$1,2 - \xi$	$1,2 - \xi$	ξ	ξ	2,4	

$$\begin{array}{l}
 \underbrace{n_{\text{CO(g)}} = n_{\text{H}_2\text{O(g)}}}_{\Rightarrow P_{\text{CO}} = P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \underbrace{n_{\text{CO}_2\text{(g)}} = n_{\text{H}_2\text{(g)}}}_{\Rightarrow P_{\text{CO}_2} = P_{\text{H}_2}} \quad \text{so } n_{\text{gaz}} = \text{cte} \\
 \text{puisque } \sum_i \nu_i \gamma_i = 0 \quad \Rightarrow P = \text{cte}
 \end{array}$$

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

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

Relations de Gibbs-Waage

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

Avec les valeurs tabulées.

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

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 ($\Delta_r H^\circ(298K) = \Delta_r H^\circ(500K) + \Delta_r S^\circ(298K) = \Delta_r S^\circ(500K)$)

1) K° a diminué avec l'augmentation de T .

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

2)

	$CO(g) + H_2O(g) = CO_2(g) + H_2(g)$				$n_{j,g}$
EI	2	1	0	0	3
EF	$2 - \xi$	$1 - \xi$	ξ	ξ	3

$$n_{CO(g)} \neq n_{H_2O(g)}$$

$$\Rightarrow P_{CO} \neq P_{H_2O}$$

$$n_{CO_2(g)} = n_{H_2(g)}$$

$$\Rightarrow P_{CO_2} = P_{H_2}$$

↳ $n_{j,g} = d_i$
 puisqu' $\sum_j \nu_j = 0$
 $\Rightarrow P = d_i$

$$K^\circ(T) = \frac{a_{CO_2} a_{H_2}}{a_{CO} \cdot a_{H_2O}} = \dots = \frac{\xi^2}{(2-\xi)(1-\xi)}$$

$$\Rightarrow \xi = 0,99 \text{ mol}$$

(taux quasi-total)

$$\xi = \frac{\xi}{\xi_{\max}} = 99\%$$

Composants finaux

$$n_{CO_2} = n_{H_2} = 0,99 \text{ mol}$$

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

$$n_{H_2O} \approx 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

9 - UTILISATION DE LA DENSITE ...

① Bata de matière (en qt de mat).

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

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

(qt dissociée / qt initiale)

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

avec $M = \frac{\text{masse}}{\text{qt mat}} = \frac{\text{masse initiale}}{\text{qt mat}}$

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

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

(La conservation des atomes indique la conservation de la masse lors d'un transfert chim. en réacteur fermé)

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

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

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

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

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

③ A l'équilibre chimique.

$$K^{\circ} = Q = \frac{(a_{HF})^n}{a_{HF_n}} = \frac{(P_{HF})^n}{P_{HF_n} \cdot (P^{\circ})^{n-1}}$$

$$= \frac{(n_{HF})^n}{n_{HF_n} \cdot n_{\text{gaz}}} \left(\frac{P}{P^{\circ}} \right)^{n-1}$$

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

comme $n=6$:

$$K^{\circ} = \frac{6^6 \alpha^6}{(1-\alpha)(1+5\alpha)^5} \left(\frac{P}{P^{\circ}} \right)^5$$

à 25°C , sous $P = P^{\circ}$, $d = 1,77$

$$d = \frac{6}{1+5\alpha} \frac{P_{HF}}{P_{\text{air}}} \Rightarrow \alpha = \frac{1}{5} \left[\frac{6 P_{HF}}{d \cdot P_{\text{air}}} - 1 \right]$$

$$\Rightarrow \alpha = 0,27$$

dissociation à 27%.

accès à K°

$$K^{\circ} = \frac{6^6 \times (0,27)^6}{0,73 \times (1+5 \times 0,27)^5}$$

$$\underline{K^{\circ}(298\text{K}) = 0,24}$$

④ À 25°C et $P = 5\text{ bar}$, K° inchangé car $K^{\circ}(T)$.

α et solides de

$$K^{\circ} = \frac{6^6 \alpha^6}{(1-\alpha)(1+5\alpha)^5} \left(\frac{P}{P^{\circ}} \right)^5$$

↳ résolution numérique: $\alpha = 0,042$ (4%)

$$\Rightarrow d = \frac{6}{1+5\alpha} \frac{P_{HF}}{P_{\text{air}}} = 3,4 < d_{\text{max}}$$

l'augmentation de pression a augmenté Q_r : pour retourner à l'équilibre, le système évolue en sens inverse pour ramener Q_r vers K° .

$\Rightarrow \alpha \downarrow$ et cohérent.

10 - DECOMPOSITION HYDROGENOCARBONATE 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

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

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

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

l'augmentation de K° avec T est cohérente avec le signe de ΔH .

③ Bilan de matière.

		2 NaHCO ₃ (s) = Na ₂ CO ₃ (s) + CO ₂ (g) + H ₂ O(g)				$\nu_{\text{pe}} 2$
en qt de matière	ET	n	0	0	0	0
	EF	n-2,5	5	5	5	2,5.

⚠ Système hétérogène : l'équilibre chimique pourrait ne pas être l'état final puisqu'il s'agit d'éviter (seul possible ici) comme une espèce en phase condensée pure.

typ de transfo totale:

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

hyp d'eq. chimique

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

solids selb dans
les phases

$$= \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2\text{O}}}{(p^o)^2}$$

$$K^o = \left(\frac{P_{\text{CO}_2}}{p^o} \right)^2$$

$$n_{\text{CO}_2}^g = n_{\text{H}_2\text{O}}^g$$

$$\sqrt{K^o} = \frac{\xi_{\text{CO}_2} RT}{\sqrt{p^o}}$$

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

$$\xi_{\text{CO}_2} = n_{\text{CO}_2} = \frac{P_{\text{CO}_2} V}{RT} = \underline{8,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}$$

Conclusion sur l'état final $\xi_{\text{CO}_2} < \xi_{\text{max}}$ l'eq. chim peut être atteint.

$$\left| \begin{array}{l} P_{\text{tot}} = P_{\text{CO}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} = 2P_{\text{CO}_2} = 140 \text{ Pa.} \\ n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = n_{\text{CO}_2} = n_{\text{H}_2\text{O}} = 8,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.} \\ n_{\text{NaHCO}_3} = n - 2\xi = 4,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.} \end{array} \right.$$

④ la transformation est endothermique: K^o croît avec T .

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

→ évolution du système vers la droite (consommation de solide)

⇒ état final = eq. chimique ou transfo totale.

$$\xi_f = \xi_{\text{eq}}$$

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

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

Tant que $\zeta_{eq} < \zeta_{max}$, le système se à l'eq change 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'eq. chim $\Rightarrow \Delta G = 0$

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

alors $\zeta_f = \zeta_{max}$

$$n_{eq} = 2\zeta_{max} = n.$$

$$P = \frac{n_{eq}RT}{V} \Rightarrow P = \frac{nRT}{V}$$

$n = \frac{d\epsilon}{V = d\epsilon} \rightarrow P = f(T)$ droite
coef dir $\frac{nR}{V}$

Dans cette partie de courbe, le système se interromp dans son évolution en sens direct vers l'eq. change par consommation totale du solide.

Or, si a pas assez augmenté par rejoindre $K^o(T)$

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

11 - CONVERSION DE L'OXYDE DE BARYUM

① $\sum_i \nu_i g_{i,m} < 0 \Rightarrow$ la réaction tend à diminuer le nombre de micro-états.
 $\Rightarrow \Delta_r S^\circ < 0$.

$$\left. \begin{array}{l} \textcircled{2} \Delta_r H^\circ = -269,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (Hen)} \\ \Delta_r S^\circ = -171,9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{ (def)} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \Delta_r G^\circ(298 \text{ K}) = -2,18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \underline{\underline{K^\circ(298 \text{ K}) = 1,8 \cdot 10^{39}}} \end{array}$$

à l'équil - lin, $K^\circ = Q_r = \frac{a_{\text{BaCO}_3}}{a_{\text{BaO}} a_{\text{CO}_2}} = \frac{P^\circ}{P_{\text{CO}_2}} \Rightarrow \begin{array}{l} P_{\text{CO}_2} = 5,5 \cdot 10^{-39} \text{ bar} \\ \underline{\underline{P_{\text{CO}_2} = 5,5 \cdot 10^{-34} \text{ Pa}}} \end{array}$

③ Variance

- Espèces ph. ch. présents à l'éq. : $\text{BaO}(s), \text{BaCO}_3(s), \text{CO}_2(g)$
- Variables intéressantes de description : $T, P, x_{\text{BaO}}^\circ, x_{\text{BaCO}_3}^\circ, x_{\text{CO}_2}^\circ$.
- Relations indep fixant ou liant ces variables.

$$K^\circ(T) = Q_r(P, x_i)$$

$$x_{\text{CO}_2}^\circ = 1 \quad \underbrace{x_{\text{BaO}}^\circ = 1 \quad x_{\text{BaCO}_3}^\circ = 1}_{\text{solids non miscibles}}$$

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

Système monovariant : en imposant T , l'opérateur ne laisse aucun degré de liberté au système. Ainsi, l'éq. chimique est unique (1 seule valeur possible du produit à l'éq. par exemple)

④ Dans l'air $P_{\text{CO}_2} \neq P_{\text{CO}_2}^\circ$ à $T = 298 \text{ K}$. Avec ce qui précède, on prévoit que le syst. ne peut être à l'éq. chim : une phase condensée pure n'est pas présente.

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

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

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

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

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

$$\Rightarrow \Delta_r G < 0$$

\Rightarrow Evolution attendue dans le sens direct.

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

⑤

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

| T dé \Rightarrow K° inchangé

| V augmenté $\Rightarrow Q_r = \frac{P^\circ}{P_{\text{CO}_2}} = \frac{P^\circ V}{n_{\text{CO}_2} RT}$ augmente (T et compo dé).

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

l'augmentation isolée de volume à T et compo dé entraîne une évolution de ce sens inverse. Cette évolution consomme le solide par BaO.

$$⑥ \quad Q_r = \frac{p^0 V}{n_{CO_2} RT}$$

ANALYSE QUALITATIVE

On veut du voir qu'une augmentation de volume entraînerait une évolution dans le sens de consommation de $BaCO_3$.

Par atteindre l'équilibre chimique à partir de $BaCO_3$ seul, le système doit produire du dioxyde de carbone, et par conséquent consommer $BaCO_3$ tout la quantité introduite et finie.

Deux cas possibles

↳ Si le volume imposé est faible, Q_r atteint K^0 en produisant peu de CO_2 \Rightarrow besoin en $BaCO_3$ faible.

↳ Si le volume imposé est important, Q_r risque de ne pas atteindre K^0 car le besoin en $BaCO_3$ devient important.

APPROCHE QUANTITATIVE

	$BaO(s)$	$CO_2(g)$	$BaCO_3(s)$
EI	0	0	n_0
EF	ξ	ξ	$n_0 - \xi$

$$\xi_{max} = n_0$$

$$\xi_{eq} \Leftrightarrow K^0 = Q_r = \frac{p^0 V}{n_{CO_2} RT}$$

$$\hookrightarrow \xi_{eq} = \frac{p^0 V}{K^0 RT} \rightarrow \text{seule variable ici}$$

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

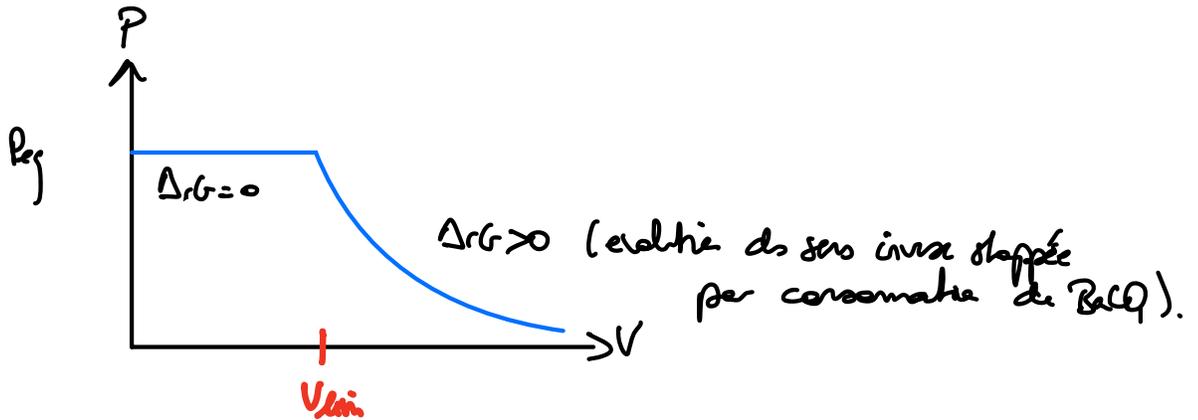
\Rightarrow volume faible.

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

Syst final avec conversion totale de $2nO_2$. si $\zeta_{max} < \zeta_g$.
 si volume grand.

dans ce cas, $\zeta = \zeta_{max} = n_0$

$$P = P_{O_2} = \frac{n_0 RT}{V}. \quad (\text{portion d'hyperbole}).$$



le volume limite correspond à la situation de "pochon"

$$\left\{ \begin{array}{l} P = P_g \\ P = \frac{n_0 RT}{V} \end{array} \right. \Rightarrow V_{lim} = \frac{n_0 RT}{P_g}$$

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

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

$$\text{b) } \left(\frac{\partial G}{\partial \zeta} \right)_{T,P} = 0 + \Delta_r G^\circ(T) + RT g(P) = \Delta_r G$$

↳ cohérent car par def°,
 $\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \zeta} \right)_{T,P}$.

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

donc $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$

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

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

Calcul de P_{eq} à 500K à l'équilibre change à 500K

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

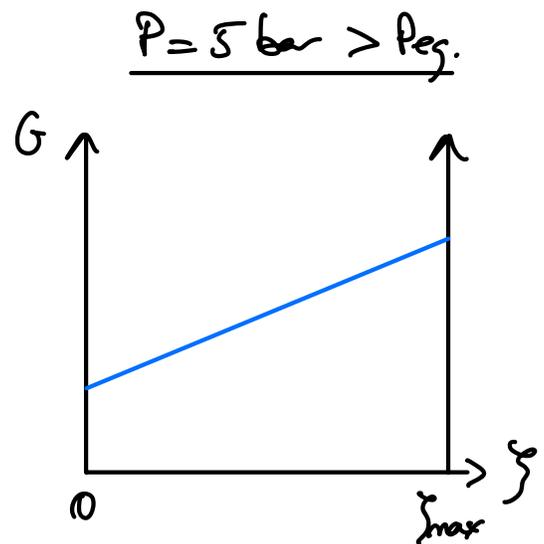
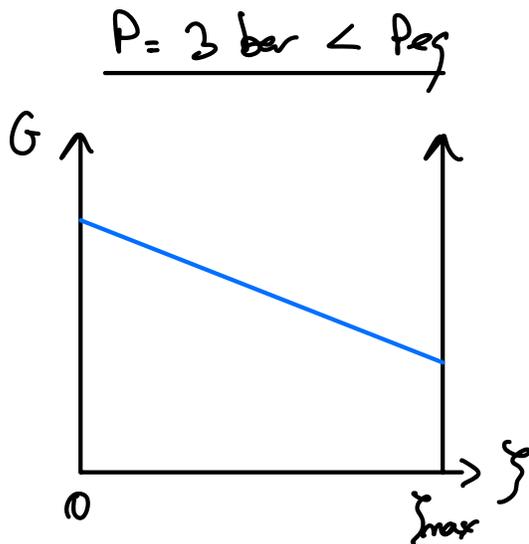
$$\rightarrow \boxed{P_{eq} = \left(\frac{27 K^0}{4} \right)^{1/3} P^0 = 3,9 \text{ bar.}}$$

si $P > P_{eq}$: $\Delta_r G > 0$ G augmente avec ζ .

si $P < P_{eq}$: $\Delta_r G < 0$ G diminue avec ζ .

Comme P est fixée, $\Delta_r G$ ne peut s'annuler, il n'y a pas de point d'équilibre par $\zeta \neq 0$ ou ζ_{max} .

(d) Dans les 2 cas, $\Delta G = dG$: 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 fixes.

donc cas 1 $P < P_{eq}$

Évolution de sens direct jusqu'à $\xi = \xi_{max}$
distribution phase solide.

cas 2 $P > P_{eq}$

"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 matière.

	$2\text{NOCl} = 2\text{NO} + \text{Cl}_2$			n_{gaz}
ET	n_0	0	0	n_0
EF	$n_0 - 2z$	$2z$	z	$n_0 + z$
	$n_0(1-z)$	$n_0 z$	$\frac{1}{2} n_0 z$	$n_0(1 + \frac{z}{2})$

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

A l'équilibre chimique final (on prend système homogène)

$$K^0 = Q_r = \frac{(n_{\text{NO}})^2 n_{\text{Cl}_2}}{(n_{\text{NOCl}})^2 n_{\text{gaz}}} \frac{P}{P^0}$$

$$K^0 = \frac{\frac{1}{2} z^3}{(1-z)^2 (1 + \frac{z}{2})}$$

$$K^0 (1 - 2z + z^2) (1 + \frac{z}{2}) = \frac{1}{2} z^3$$

$$K^0 (1 + \frac{z}{2} - 2z - z^2 + z^2 + \frac{1}{2} z^3) = \frac{1}{2} z^3$$

$$K^0 (1 - \frac{3}{2} z + \frac{1}{2} z^3) = \frac{1}{2} z^3$$

$$K^0 = \frac{1}{J} \quad \hookrightarrow \quad 1 - \frac{3}{2} z + \frac{1}{2} z^3 = \frac{J}{2} z^3$$

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

② $\Delta H^0 = 2 \Delta_f H^0(\text{NO}, g) + \underbrace{\Delta_f H^0(\text{Cl}_2, g)}_{=0 \text{ (ESPEC)}} - 2 \Delta_f H^0(\text{NOCl}, g) = 77 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Relat° de van't Hoff $\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$; K^0 fonction croissante de T

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

$K^o = Q_r$ avant perturbation.

$K^o > Q_r$ après _____

Evolution de la sens direct : augmentation de z .

③ K^o dépend uniquement de T .

Une augmentation de pression à T , compo cte modifie Q_r

car $Q_r = \frac{(\eta_{NO})^2 \eta_{O_2}}{(\eta_{NO_2})^2 \eta_{O_2}} \frac{P}{P^o}$: Q_r croissant de P .

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

cd Pour augmenter le taux de dissociation de NO_2 , il est préférable de

— travailler à hte t^o

— _____ à basse pression.

14 - EQUILIBRES CHIMIQUES SIMULTANES.

Bilan de matière conjoint 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 : * $T, P, x_{\text{SO}_3}^g, x_{\text{SO}_2}^g, x_{\text{O}_2}^g$
 * $K^p = Q$ (x2) et $\sum_i x_i^g = 1$ } $\nu = 2$

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

Détermination des pressions partielles.

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

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

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

$$\Rightarrow \alpha = \frac{2P_{\text{O}_2} - P}{2P - P_{\text{O}_2}} = 0,87.$$

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

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

Traitement des équilibres chimiques

si équilibre chimique 1 établi : $K_1^0 = \dots = \frac{(P_{SO_2})^2 P_{SO_2}}{(P^0)^3}$

_____ 2 _____ : $K_2^0 = \dots = \left(\frac{P_{SO_2}}{P_{SO_3}}\right)^2 \frac{P_{O_2}}{P^0}$

} 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 : $K_1^0 = \dots = \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} = 2$

_____ 2 _____ : $K_2^0 = \dots = \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} = 1.$

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 ₂	CO	rgaz
EI	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 pr eq(2), $Q_2 = \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} = 2 > K_2^0$

⇒ évoluer en sens inverse pr(2)

⇒ Fe₃O₄ n'est pas présent.

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

donc évoluer en sens direct pr(2) ⇒ Fe(s) n'est pas présent.

a) 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'éq. (2)

$$\xi_1 \text{ inconnu}$$

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

$$\xi_2 = 0.$$

Initialement, $Q_{r,1} = \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} = 0 < K_1^0$: il y a évolution de la sens de consommation de Fe.

À l'équilibre, $K_1^0 = \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} = 2$

$$\text{or } \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} = \frac{n_{CO}}{n_{CO_2}} = \frac{\xi_1}{n_0 - \xi_1} \Rightarrow \boxed{\xi_1 = \frac{2}{3} n_0}$$

$$\begin{aligned} \hookrightarrow n_{Fe,f} &= \frac{1}{3} n_0 \\ n_{FeO,f} &= \frac{2}{3} n_0 \end{aligned} \left. \begin{array}{l} \text{compatible} \\ \text{avec (1) à} \\ \text{l'équilibre.} \end{array} \right\}$$

b) Cette fois, on a toujours $\xi_{1,eq} = \frac{2}{3} n_0 = 0,67 \text{ mol}$

mais cette valeur est impossible à atteindre puisque $\xi_1 < n = 0,6 \text{ mol}$

l'équilibre (1) ne peut être atteint : le système se dirige 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.

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

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

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

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

Valeur impossible : aucun équilibre n'est établi. $\xi_2 = -0,1 \text{ mol}$

Le système (2) évolue 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 $Q_{r1} < K_1^0 \rightarrow$ évolt attendu ds sens direct

$Q_{r2} > K_2^0 \rightarrow$ évolt attendu ds sens invers.

↳ 2 évolters sont impossibles | Fe_2O_3 absent
 Fe_3O_4 absent.

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

Tout le fer st transféré.

La réaction (2) a-t-elle lieu ?

à la "fin" de la transp(1), on a $Q_{r2} = \frac{n_{\text{CO}}}{n_{\text{CO}_2}} = \frac{0,4}{0,6} = \frac{2}{3}$

$Q_{r2} < K_2^0 \Rightarrow$ le système (2) évolue en sens direct.

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

alors $\frac{n_{\text{CO}}}{n_{\text{CO}_2}} = \frac{0,4 + \xi_2}{0,6 - \xi_2} = 1. \quad (Q_{r2} = K_2^0)$

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

valeur acceptable car

$\xi_1 < n$ (OK)

$3\xi_2 < \xi_1$ (OK)

$\xi_1 + \xi_2 < n_0$ (OK)

FeO et Fe_3O_4 coexistent à l'état final.

d) $n = 0,2 \text{ mol}$

Tot Fe est consommé.

Fe_2O_3 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) et il y a un équilibre chimique?

peut-on avoir $K_2^0 = Q_{r_2} = \frac{n_{\text{FeO}}}{n_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} = \frac{0,2 + \xi_2}{0,8 - \xi_2}$

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

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

$\xi_1 < n$ (OK)

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

$\xi_1 + \xi_2 < n_0$ (OK)

Cette fois-ci, à l'état final, seul existe Fe_2O_3 .

le système a consommé tout Fe, pris 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 des 2 réactions dans le sens direct, mais une impossibilité liée à l'absence des réactifs Fe(s) et FeO(s).

16 - SYSTEME HETEROGENE $P = f(n)$

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

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

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

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

② Quotient d'analyse préalable

T constante K^o inchangé

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

\Rightarrow cette perturbation entraîne une évolution dans le sens de consommation de l'eau et de $\uparrow p_{H_2O}$ ($Q_r > K^o$ après perturbation).

Conséquence par le tracé de $P = f(n)$

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

(A) | attendre ds le sens direct mais $\uparrow p_{H_2O}$ absent donc pas de consommation d'eau: elle s'accumule.

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

sens inverse : consommation d'eau ou de $\uparrow p_{H_2O}$

pr se ramener à l'équilibre

(B)

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

Sous-cas B2: il n'y a pas assez de H_2O pr consommer l'excès d'eau : la transformation s'arrête.

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

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

$$\frac{n_{\text{H}_2\text{O}}(s) = n_{\text{H}_2\text{O}}(g) + n_{\text{H}_2\text{O}}(l)}{0 \quad n_{\text{H}_2\text{O}}(g) \quad n}$$

$$\sum \quad n_{\text{H}_2\text{O}}(g) - \sum \quad n - \sum$$

Pr atteindre l'éq chimique, il faut $n - \sum = n_{\text{H}_2\text{O}}(g) = 0,29 \text{ mol}$
 $\sum_{\text{eq}} = n - n_{\text{H}_2\text{O}}(g)$

Mais l'édifice peut être stoppé par consommation de tout H_2O :

$$n_{\text{H}_2\text{O}}(g) - \sum > 0$$

$$\sum < n_{\text{H}_2\text{O}}(g) = 1,24 \text{ mol}$$

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

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

↳ si n est faible, $\sum_f = \sum_{\text{eq}} \Rightarrow n_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2\text{O}}(g)$
 $P = P_{\text{eq}}$ droite horizontale.

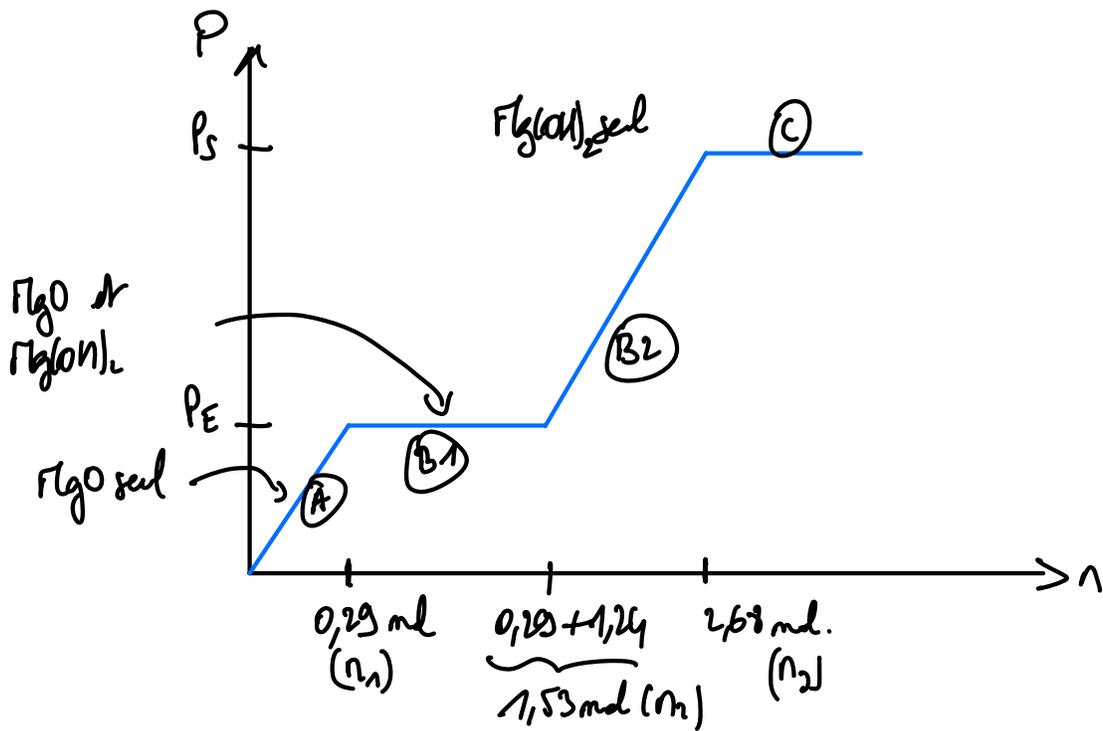
↳ si n trop grand, $\sum_f = \sum_{\text{max}} \Rightarrow n_{\text{H}_2\text{O}} = n - n_{\text{H}_2\text{O}}(g)$

$$P = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}} RT}{V}$$

$$P = \frac{n RT}{V} - \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}(g) RT}{V}$$

partie de droite courbée

A partir de là, il n'y a plus de H_2O , mais il subsiste 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 portions.

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

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

$$\left. \begin{array}{l} \textcircled{B2} \quad P = \frac{n_3 RT}{V} - \frac{n_1 RT}{V} \\ \textcircled{C} \quad P = P_s \end{array} \right\} n_3 = 2,68 \text{ ml.}$$

13 - EQUILIBRES SIMULTANES.

① $X: T, P, x_{CO_2}^g, x_{CO}^g : X=4.$

$$Y: \left. \begin{aligned} K_1^o &= Q_{r1} = \frac{x_{CO_2}^g}{x_{CO}^g} \frac{P}{P^o} \\ K_2^o &= Q_{r2} = \frac{x_{CO}^g}{x_{CO_2}^g} \frac{P}{P^o} \\ x_{CO_2}^g + x_{CO}^g &= 1 \end{aligned} \right\} Y=3$$

on ne remarque pas de pb pour les relations de GV sont vérifiées simultanément.

$\nu = 1$

Fixer la température implique qd l'intégralité de variables internes sont fixés à l'équilibre chimique ($P, P_{CO_2}, P_{CO}, x_{CO_2}^g, x_{CO}^g, \dots$)

② Fixer arbitrairement T et P ? Equilibre chimique impossible

Fixer _____ (T et V) Pas de problème car V extensif.
(mais la réalisation de 2 équilibres nécessite de qd de matière suffisante pour les phases condensées...)

③ $\Delta_r G_1^o(T) = 79 - 0,134T$
 $\Delta_r G_2^o(T) = 173 - 0,175T$ } en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 

④ Equilibres établis: $K_1^o = Q_{r1} = P_{CO_2}/P^o \Rightarrow K_1^o = 5,0$

ou $-RT \ln K_1^o = \Delta_r G_1^o(T)$

$-RT \ln 5 = +79.6^3 - 134 T$ (en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)

$\Rightarrow T = \underline{655 \text{ K}}$

D'après ③, on a alors $\underline{K_2^o} = \exp\left(\frac{-173.6^3 + 175T}{RT}\right) = \underline{2,2 \cdot 10^{-5}}$

$K_2^o = Q_{r2} = \frac{(P_{CO})^2}{P_{CO_2} P^o} \Rightarrow \underline{P_{CO} = \sqrt{K_2^o P_{CO_2} P^o} = 1,05 \cdot 10^{-2} \text{ bar}}$

(5) Porteur de matière global.

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

on a montré qu si T fixé, alors P_{CO_2} et P_{CO} st fixes.

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

$$\xi_2 = \frac{P_{\text{CO}} V}{2RT} = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\xi_1 - \xi_2 = \frac{P_{\text{CO}_2} V}{RT}$$

$$\xi_1 = \frac{(P_{\text{CO}_2} + P_{\text{CO}}) V}{RT} = 2,2 \text{ mol.}$$

A 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 :

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

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

Q_r exprimé avec la variable V appropriée car $V = \text{cte}$.

(a) ayant C(s) à T, V de : $\rightarrow T \text{ de } : K^0 \text{ mchange}$
 $\rightarrow n_{\text{C(s)}} \text{ n'intervient dans aucun } Q_r$

\Rightarrow aucune conséquence à cette introduction.

1) Apres de $\text{CO}_2(g)$ à T, V de : $n_{\text{CO}_2} \uparrow$ et $p_{\text{O}_2} \uparrow$.

Q_{r1} se augmente mais K_{r1} constante $\Rightarrow Q_{r1} > K_{r1}^0$

Q_{r2} se diminue mais K_{r2} constante $\Rightarrow Q_{r2} < K_{r2}^0$

On note une consommation de CO_2 par les 2 équilibres

(1) évolue en sens inverse

(2) évolue en sens direct.

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

Or $\Delta_r G_0^\circ$ à 1 est inférieur à K° .

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

Tableau de réaction

	$\text{Pb}(\text{CO}_3(\text{s})) + \text{CO}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{PbO}(\text{s})$			
EI	3	1	1	1
EF	$3 - \xi$	$1 - \xi$	$1 + \xi$	$1 + \xi$

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

à l'état final :

$n_{\text{PbCO}_3} = 2 \text{ mol}$
$n_{\text{CO}} = 0 \text{ mol}$
$n_{\text{CO}_2} = n_{\text{PbO}} = 2 \text{ mol}$