

Corr.1 Équilibre de Deacon **

Quelques capacités... Utiliser la loi de Hess. Déterminer une grandeur standard de réaction. Obtenir un échange thermique par réaction physico-chimique. Expliciter et manipuler des constantes d'équilibre. Exploiter un taux de conversion. Discuter des degrés de liberté (variance).

1. D'après $\Delta_r H^\circ(\text{HCl}_{(g)}) = [2\Delta_r H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) - \Delta_r H^\circ]/4$, on a

$$\Delta_r H^\circ(\text{HCl}_{(g)}) = -92,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

2. Puisque $Q = \frac{n}{2} \Delta_r H^\circ = \frac{m}{2M} \Delta_r H^\circ$ (en condition isobare), on obtient

$$Q = -802,8 \text{ kJ}$$

Le signe négatif est cohérent avec le fait que la réaction est **exothermique**.

3.a. On écrit simplement

$$\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f G_i^\circ = -76,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

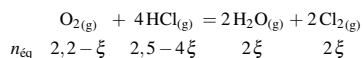
et
$$\Delta_r S^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ - \Delta_r G^\circ}{T} = -124,8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

3.b. On a la relation

$$\ln K^\circ(T) = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}$$

d'où
$$a = 1,37 \cdot 10^4 \text{ K} \quad \text{et} \quad b = -15,0$$

4.a. En termes d'avancement, on a



Or, on nous dit qu'il y a à la fin deux fois plus de dioxygène que de chlorure d'hydrogène, donc

$$2,2 - \xi = 2(2,5 - 4\xi)$$

d'où
$$\xi = 0,4 \text{ mol} \quad \text{soit} \quad n_{\text{Cl}_2} = 0,8 \text{ mol}$$

4.b. La constante d'équilibre s'écrit, d'après ce qui précède :

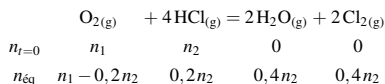
$$K^\circ(T_1) = \frac{16\xi^4(4,7 - \xi)}{(2,2 - \xi)(2,5 - 4\xi)^4} \frac{p^\circ}{p}$$

soit
$$K^\circ(T_1) = 1,49$$

puis
$$T_1 = \frac{a}{-b + \ln K^\circ(T_1)} = 890 \text{ K}$$

On reste tout juste dans l'intervalle [298 K, 900 K] où l'approximation d'Ellingham a été supposée correcte.

5.a. On peut traduire le taux de transformation de 80 % en chlorure d'hydrogène par le bilan suivant :



Alors,
$$\left(\frac{p(\text{Cl}_2)}{p(\text{HCl})}\right)_{\text{eq}} = \frac{0,4n_2}{0,2n_2} = 2$$

5.b. Commençons par une analyse des degrés de liberté du système. On a 6 paramètres intensifs (les 4 pressions partielles des espèces en jeu, ainsi que p et T) et ils sont reliés par les relations de constante d'équilibre et de somme des pressions partielles : la variance du système à l'équilibre est donc

$$v = 4$$

On impose la température, le taux de conversion (qui donne la relation entre $p(\text{Cl}_2)$ et $p(\text{HCl})$ de la question précédente) et la stœchiométrie entre l'eau et le dichlore formés (car absents au départ) : **il reste donc un degré de liberté sur les paramètres intensifs qui est la pression totale (laissée variable selon l'énoncé)**.

En détaillant les équations, on peut tout de même déterminer la pression partielle en dioxygène ! Nécessairement, on a les relations à l'équilibre

$$p(\text{H}_2\text{O}) = p(\text{Cl}_2) \quad \text{et} \quad p(\text{Cl}_2) = 2p(\text{HCl})$$

Alors,
$$K^\circ = \frac{p(\text{H}_2\text{O})^2 p(\text{Cl}_2)^2}{p(\text{O}_2) p(\text{HCl})^4} p^\circ = \frac{16}{p(\text{O}_2)}$$

avec une pression partielle en bar. Ainsi,

$$p(\text{O}_2) = 1,6 \text{ bar}$$

Corr.2 Réduction des oxydes de fer **

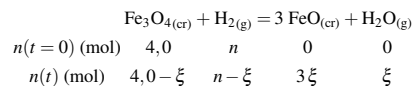
Quelques capacités... Analyser l'établissement et la rupture d'un équilibre physico-chimique. Expliciter une constante d'équilibre. Dresser un tableau d'avancement. Exploiter l'équation d'état du gaz parfait.

1.a. L'équilibre (1) s'établit dès l'introduction de H_2 puisqu'alors, pour le système hors-équilibre,

$$\Delta_r G_1 = RT \ln \frac{Q_{1,i}}{K_1^\circ(T)} = RT \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O},i}/p_{\text{H}_2,i}}{K_1^\circ(T)} < 0$$

On en déduit
$$n = 0^+$$

1.b. On effectue un bilan de matière à partir de l'écriture de l'avancement sur le premier équilibre :



En fin de réduction, $\xi \approx 4,0 \text{ mol}$, d'où, puisque $K_1^\circ = \xi/(n - \xi)$,

$$n = 5,2 \text{ mol}$$

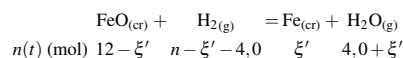
Attention, dans tout ce raisonnement, on a considéré l'équilibre physico-chimique (2) rompu en sens indirect. En fait, il ne peut pas avoir lieu en même temps que l'équilibre (1) car K_1° et K_2° ont même expression littérale mais des valeurs numériques différentes à 800°C : (1) et (2) ne peuvent être que des **équilibres successifs** (et non des équilibres simultanés !).

1.c. Lorsque (2) commence, $n(\text{H}_2\text{O}) = 4,0 \text{ mol}$ et

$$K_2^\circ = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n - n(\text{H}_2\text{O})}$$

d'où
$$n = 10 \text{ mol}$$

1.d. On demande FeO et Fe équimolaires. On effectue un bilan de matière à partir de l'utilisation de l'avancement :



On doit donc avoir $12 - \xi' = \xi'$

Par conséquent, $\xi' = 6,0 \text{ mol}$ et l'écriture de la constante d'équilibre donne

$$\frac{10}{n - 10} = 0,63$$

soit
$$n = 26 \text{ mol}$$

2. Dans le dernier des cas précédents, la pression est

$$p = [n(\text{H}_2) + n(\text{H}_2\text{O})] \frac{RT}{V}$$

Le calcul, fait dans les unités du système international (!!!) donne

$$p = 58 \text{ bar}$$

Corr.3 Équilibres simultanés ***

Quelques capacités... Utiliser la formule de Van't Hoff. Exploiter la loi de Hess. Expliciter un taux de dissociation, une constante d'équilibre. Déterminer une variance et réaliser une interprétation en regard. Traduire une optimisation de rendement. Travailler sur des équilibres simultanés.

1.a. La loi de Van't Hoff permet de dire que

$$\Delta_r H^\circ = RT^2 \frac{d \ln K^\circ}{dT} \approx \frac{RT^2}{\Delta T} \frac{\Delta K}{K}$$

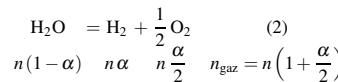
d'où
$$\Delta_r H^\circ = -32,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

1.b. Par la loi de Hess, on a

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ = -40,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Il y a un écart avec le résultat précédent mais ce n'est pas étonnant : l'énoncé ne précise pas à quelle température les enthalpies standard de formation sont données ! En général dans les tables, les valeurs correspondent à 298 K, ce qui n'est pas la température d'étude.

2. On doit traduire les constantes d'équilibre en fonction des taux de conversion.

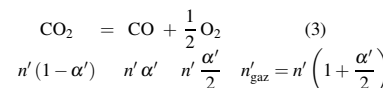


La constante de cet équilibre est

$$K_2^\circ = \frac{\alpha^{3/2}}{(1 - \alpha)\sqrt{1 + \alpha/2}\sqrt{2}} \sqrt{\frac{p}{p^\circ}} \approx \frac{\alpha^{3/2}}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{p}{p^\circ}}$$

Alors,
$$K_2^\circ = 2,32 \cdot 10^{-6}$$

Par ailleurs,



La constante de cet équilibre est, de même que pour l'équilibre (2),

$$K_3^\circ \approx \frac{\alpha'^{3/2}}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{p}{p^\circ}} = 7,44 \cdot 10^{-6}$$

La loi de Hess permet de conclure, puisque (1) = (2) - (3) :

$$K_1^\circ = \frac{K_2^\circ}{K_3^\circ} = 0,312$$

3. Les paramètres intensifs du système sont les 4 pressions partielles des gaz, la pression totale et la température : il y en a donc 6

en tout. Or, il y a 2 relations générales entre eux qui sont l'expression de la constante d'équilibre et la traduction de la somme des pressions partielles égale à la pression totale. Ainsi,

$$v = 4$$

Pour contrôler soigneusement l'état d'équilibre du système avec l'équilibre physico-chimique réalisé, il est nécessaire d'imposer directement ou indirectement 4 paramètres intensifs parmi les 6 précédents. Or, dans les conditions de l'étude, on n'a pas de produits au départ donc on dispose de la relation particulière $p(\text{CO}_2) = p(\text{H}_2)$ et, en plus, puisque $\Delta_r n_{\text{gaz}} = 0$, la pression n'est pas facteur d'équilibre et on doit forcément l'imposer pour la connaître. **Il ne reste que 2 paramètres intensifs à fixer parmi la température et les pressions partielles.**

4.a. La relation particulière précédente impose $x(\text{CO}_2) = x(\text{H}_2)$. De plus,

$$x(\text{CO}_2) + x(\text{H}_2) + x(\text{CO}) + x(\text{H}_2\text{O}) = 1$$

En introduisant le rapport $r = x(\text{H}_2\text{O})/x(\text{CO})$, on arrive avec ce qui précède à

$$x(\text{CO}) = \frac{1 - 2x(\text{CO}_2)}{1 + r}$$

Par conséquent, on obtient la constante

$$K_1^\circ = \frac{x(\text{H}_2)x(\text{CO}_2)}{x(\text{H}_2\text{O})x(\text{CO})} = \frac{x(\text{CO}_2)^2(1+r)^2}{r(1-2x(\text{CO}_2))^2}$$

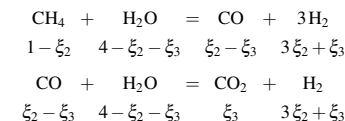
4.b. On veut $x(\text{CO}_2)$ maximal, ce qui correspond à $dx(\text{CO}_2) = 0$. On différencie logarithmiquement l'expression précédente de K_1° . Par conséquent,

$$0 = \frac{2dx(\text{CO}_2)}{x(\text{CO}_2)} + \frac{2dr}{1+r} - \frac{dr}{r} + \frac{4dx(\text{CO}_2)}{1-2x(\text{CO}_2)}$$

Finalement
$$r = 1$$

On vérifie un résultat « connu » : le rendement maximum est obtenu pour des réactifs en **proportions stœchiométriques**.

5. Les équilibres (2) et (3) sont simultanés. On raisonne alors par la méthode des avancements composés (qui permet d'écrire sans se fatiguer les lois de conservation de la matière) :



On note que $n_{\text{gaz}} = 5 + 2\xi_2$ et $\xi_3 = 0,5 \text{ mol}$. Puisque

$$K_3^\circ = \frac{\xi_3(3\xi_2 + \xi_3)}{(\xi_2 - \xi_3)(4 - \xi_2 - \xi_3)} = 2,20$$

on obtient
$$\xi_2 = 0,72$$

Puis,
$$K_2^\circ = \frac{(\xi_2 - \xi_3)(3\xi_2 + \xi_3)^3}{(1 - \xi_2)(4 - \xi_2 - \xi_3)(5 + 2\xi_2)^2} \left(\frac{p}{p^\circ}\right)^2$$

donne
$$p = 3,18 \text{ bar}$$

On peut alors conclure sur la composition finale du système :

$$n(\text{CH}_4) = 0,28 \text{ mol} \quad n(\text{H}_2\text{O}) = 2,78 \text{ mol}$$

$$n(\text{CO}) = 0,22 \text{ mol} \quad n(\text{H}_2) = 2,66 \text{ mol}$$

Corr. 4 Changement d'état du thiophène *

Quelques capacités... Identifier un état standard de référence. Calculer des grandeurs standard de réaction à partir de tables thermodynamiques. Expliquer un potentiel chimique. Traduire la règle d'équilibre $\Delta_r G = 0$. Accéder à une entropie molaire standard absolue. Commenter un résultat. Effectuer une application numérique.

1. Le dihydrogène est un corps simple dans son état standard de référence s'il est à l'état gazeux, ce qui explique les valeurs nulles dans le tableau de l'énoncé.

2. Pour la vaporisation du thiophène (noté *th*),

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(th_{(g)}) - \Delta_f H^\circ(th_{(l)}) = 37 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

et
$$\Delta_r G^\circ = \Delta_f G^\circ(th_{(g)}) - \Delta_f G^\circ(th_{(l)}) = 3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

3. Les potentiels chimiques du thiophène gazeux (supposé gaz parfait) et du thiophène liquide (incompressible) sont

$$\mu(th_{(g)}) = \mu^\circ(th_{(g)}) + RT \ln \frac{p^*(th)}{p^\circ}$$

et
$$\mu(th_{(l)}) \simeq \mu^\circ(th_{(l)})$$

Pour l'équilibre du thiophène entre les phases, $\Delta_r G = 0$ donc ces potentiels chimiques sont égaux. On en déduit

$$p^*(th) = p^\circ \exp\left(\frac{\mu^\circ(th_{(l)}) - \mu^\circ(th_{(g)})}{RT}\right)$$

soit
$$p^*(th) = p^\circ \exp\left(\frac{-\Delta_{\text{vap}} G^\circ(th)}{RT}\right) = 0,3 \text{ bar}$$

4. L'entropie standard molaire absolue du thiophène gaz vérifie

$$S_m^\circ(th_{(g)}) = S_m^\circ(th_{(l)}) + \Delta_{\text{vap}} S^\circ(th)$$

d'où
$$S_m^\circ(th_{(g)}) = S_m^\circ(th_{(l)}) + \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ(th) - \Delta_{\text{vap}} G^\circ(th)}{T}$$

Ainsi,
$$S_m^\circ(th_{(g)}) = 294 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

On vérifie bien que le gaz est plus désordonné que le liquide...

5. Il s'agit de calculs élémentaires qui donnent

$$\Delta_r H^\circ = -265 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (\text{exothermique})$$

$$\Delta_r G^\circ = -169 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ - \Delta_r G^\circ}{T} = -322 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Cette valeur négative est en accord avec la diminution que la quantité de matière gazeuse au cours de la réaction (le désordre diminue).

Corr. 5 Dissociation de l'oxyde de mercure (II)

Quelques capacités... Calculer et interpréter une variance. Déterminer une masse minimale de réalisation d'un équilibre physico-chimique. Prévoir une évolution d'équilibre physico-chimique par modification du système. S'appuyer sur l'équation d'état du gaz parfait. Effectuer une application numérique.

1. Quatre paramètres intensifs : p , T , $p(\text{Hg})$ et $p(\text{O}_2)$. Deux relations : $p = \sum p_i$ et la constante d'équilibre. Le système est donc **divariant** ($v = 2$).

L'expérimentateur fixe T , ainsi qu'une relation supplémentaire $p(\text{Hg}) = 2p(\text{O}_2)$ venant des conditions de réalisation en introduisant uniquement l'oxyde de mercure. Rien d'autre n'est imposé sur les paramètres intensifs donc il est possible d'envisager l'existence de l'équilibre physico-chimique dans l'enceinte à l'équilibre. Attention : cela veut dire que la pression p d'équilibre est alors parfaitement fixée ! Si l'on n'a pas la bonne valeur, l'équilibre physico-chimique ne peut pas être réalisé...

2. La pression d'équilibre est $p = 3,90 \text{ bar}$ et la loi de conservation de la matière permet d'écrire que $n_0(\text{HgO}) = \frac{2}{3} n_{\text{gaz}}$. Alors,

puisque $n_{\text{gaz}} = \frac{pV}{RT}$, on trouve la masse limite

$$m_0(\text{HgO}) = n_0(\text{HgO}) M(\text{HgO}) = \frac{2}{3} \frac{pV}{RT} M(\text{HgO})$$

soit
$$m_0(\text{HgO}) = 8,76 \text{ g}$$

Attention, tant que cette masse exacte n'est pas introduite, l'équilibre physico-chimique ne s'établit même pas (voir question précédente...).

3.a. Si la quantité de matière en oxyde de mercure (II) augmente, il n'y a **aucune évolution** puisque son activité vaut 1 (solide!).

3.b. On écrit le quotient de réaction

$$Q = \frac{n(\text{O}_2)n(\text{Hg})^2}{(p^\circ)^3} \left(\frac{RT}{V}\right)^3$$

Si $n(\text{O}_2)$ augmente, ce quotient augmente et devient supérieur à $K^\circ(T)$, d'où une évolution prévisible en sens indirect ($\Delta_r G$ positif du système mis hors-équilibre). Il y a **modération** de la fraction molaire en dioxygène.

Corr. 6 Ammoniacates ***

Quelques capacités... Calculer et interpréter une variance. Prévoir la non simultanée d'équilibres physico-chimiques. Prévoir le sens d'évolution d'un équilibre physico-chimique. Représenter un graphique légué correctement. Identifier des domaines d'existence. Calculer des grandeurs standard de réaction. Utiliser l'équation d'état du gaz parfait.

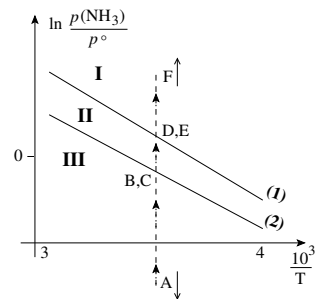
1. Chaque équilibre seul est **monovariant** (à chaque fois, on a les paramètres intensifs p , p_{NH_3} et T pour deux relations qui sont $p = p_{\text{NH}_3}$ et l'expression de la constante d'équilibre). Dans chaque cas, fixer un seul paramètre intensif détermine les autres à l'équilibre physico-chimique du système (tous les paramètres intensifs sont *a priori* facteurs d'influence).

Il n'y a d'équilibres simultanés seulement que pour un jeu bien précis des facteurs d'équilibre ($T_{\text{eq}}, p_{\text{eq}}, p_{\text{NH}_3, \text{eq}}$) ! On l'obtient à partir de l'égalité des formules (1) et (2) de la question 3 de l'énoncé. En général, on ne sera pas à T_{eq} et il n'y aura pas simultanément des équilibres chimiques.

2.a. Si la pression d'ammoniac augmente, l'équilibre chimique est **rompu** (cf $v_i \leq 1$) et la rupture se fait dans le **sens indirect** (modération).

2.b. Puisque chaque équilibre correspond à une réaction endothermique ($\Delta_r H^\circ > 0$), si la température augmente, il y a **rupture** d'équilibre en **sens direct** (modération).

3.a. Le tracé est donné sur la figure suivante.



3.b. On détermine les espèces existantes sur les domaines en remarquant que lorsque $p(\text{NH}_3)$ augmente, les équilibres sont **rompus** dans le sens indirect :

$$\text{I (AgCl, 3NH}_3\text{)}_{(\text{cr})} \quad \text{II (2AgCl, 3NH}_3\text{)}_{(\text{cr})} \quad \text{III (AgCl)}_{(\text{cr})}$$

Les droites indiquent les coordonnées des points des équilibres chimiques (1) et (2).

3.c. Comme $\Delta_r G_i^\circ = -RT \ln K_i^\circ = -3RT \ln \frac{p(\text{NH}_3)}{p^\circ}$, on tire

$$\Delta_r G_1^\circ = 129,2 \cdot 10^3 - 461,4 T \quad (\text{J.mol}^{-1})$$

et
$$\Delta_r G_2^\circ = 112,5 \cdot 10^3 - 389,1 T \quad (\text{J.mol}^{-1})$$

3.d. L'identification de ce qui précède avec $\Delta_r G_i^\circ = \Delta_r H_i^\circ - T \Delta_r S_i^\circ$ donne

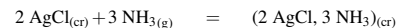
$$\Delta_r H_1^\circ = 129,2 \cdot 10^3 \text{ J.mol}^{-1} \quad \Delta_r S_1^\circ = 461,4 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_2^\circ = 112,5 \cdot 10^3 \text{ J.mol}^{-1} \quad \Delta_r S_2^\circ = 389,1 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

4. À $T = 273 \text{ K} \neq T_{\text{eq}}$, les équilibres (1) et (2) ne peuvent être simultanés (voir question 1). Les pressions correspondant à chacun de ces équilibres sont

$$p(\text{NH}_3)_{\text{eq},1} = 0,62 \text{ bar} \quad \text{et} \quad p(\text{NH}_3)_{\text{eq},2} = 0,40 \text{ bar}$$

Les équilibres sont par conséquent **successifs**. Le premier à se produire est celui correspondant à $p(\text{NH}_3)$ la plus faible, soit



Cet équilibre a lieu pour une quantité de matière en ammoniac introduit

$$n_1 = \frac{p(\text{NH}_3)_{\text{eq},2} V}{RT} = 1,76 \text{ mol}$$

et il consomme $n_0 = 1,5 \text{ mol}$ de NH_3 . Ainsi, cet équilibre est **rompu** pour

$$n_2 = n_1 + n_0 = 3,26 \text{ mol}$$

Ensuite, l'autre équilibre, (1) en sens indirect, s'établit pour $p(\text{NH}_3)_{\text{eq},1} = 0,62 \text{ bar}$, soit

$$n_3 = \frac{p(\text{NH}_3)_{\text{eq},1} V}{RT} = 2,73 \text{ mol}$$

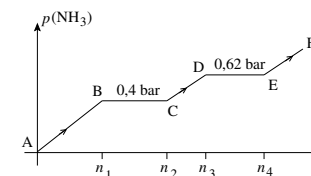
ce qui correspond à l'ajout depuis le début d'une quantité d'ammoniac

$$n_3 = n_3' + n_0 = 4,23 \text{ mol}$$

Ce dernier équilibre est **rompu** pour

$$n_4 = n_3 + n_0 = 5,73 \text{ mol}$$

On en déduit le graphe suivant, où l'évolution de la pression en dehors des plateaux d'équilibre est donnée par la loi des gaz parfaits :



Les points A, B... correspondent à ceux du graphe précédent de la question 3.a.

Corr. 7 Synthèse de l'ammoniac **

Quelques capacités... Calculer des grandeurs standard de réaction à partir de données thermodynamiques. Calculer $K^\circ(T)$ connaissant $\Delta_r G^\circ(T)$. Commenter des résultats. Dresser un tableau d'avancement. Déterminer un état d'équilibre (avancement, pressions partielles...). Obtenir une variation d'enthalpie libre à partir de la relation d'additivité avec les potentiels chimiques.

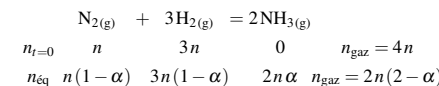
1. D'après les données de l'énoncé (et la connaissance des formules des cours...), on trouve

$$\Delta_r H^\circ = -92,2 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \Delta_r S^\circ = -198,7 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_{400 \text{ K}}^\circ = -12,7 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad K_{400 \text{ K}}^\circ = 45,6$$

On note donc que la réaction est exothermique et que le désordre diminue (cohérent avec $\Delta_r n_{\text{gaz}} = -2$). De plus, à 400 K, la réaction n'est pas totale.

2.a. En termes de quantités de matière,



Lors du mélange des gaz, *mais juste avant réaction* ($t = 0$), on a

$$p_{\text{tot}} = \frac{4nRT}{V_{\text{tot}}} = 2,0 \text{ bar}$$

donc

$$\frac{RT}{V_{\text{tot}}} = \frac{0,5 p^\circ}{n}$$

Les pressions partielles des réactifs à $t = 0$ sont alors (en indiquant) :

$$p_i = 0,5 \frac{n_i}{n} p^\circ$$

Alors, on obtient pour l'équilibre $p_{\text{N}_2, \text{eq}} = 0,5(1-\alpha)p^\circ$, $p_{\text{H}_2, \text{eq}} = 1,5(1-\alpha)p^\circ$ et $p_{\text{NH}_3, \text{eq}} = \alpha p^\circ$. On remplace ces expressions dans celle de la constante d'équilibre, d'où

$$K^\circ = \frac{\alpha^2}{0,5(1,5)^3(1-\alpha)^4}$$

Par conséquent, le degré d'avancement vaut

$$\alpha = 0,715$$

2.b. L'avancement de la réaction est $\xi = n\alpha$ où $n = \frac{p_{\text{N}_2, t=0} V}{RT} = 3,10^{-2} \text{ mol}$. Ainsi,

$$\xi = 2,15 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

2.c. Les applications numériques conduisent à

$$p_{\text{N}_2, \text{eq}} = 0,143 \text{ bar} \quad p_{\text{H}_2, \text{eq}} = 0,428 \text{ bar}$$

et

$$p_{\text{NH}_3, \text{eq}} = 0,715 \text{ bar}$$

3. Cette question est un peu plus difficile. Il faut faire attention au piège classique que l'on peut éviter en notant que

$$\Delta G \neq \Delta_r G^\circ \quad \text{ou} \quad \Delta G \neq \Delta_r G^\circ \xi$$

Passer par là serait fatal (vu en cours)... Il vaut mieux utiliser l'expression de G avec les potentiels chimiques :

$$\Delta G = G_{\text{eq}} - G_{\text{in}} = \sum_i n_{i, \text{eq}} \mu_{i, \text{eq}} - \sum_i n_{i, \text{in}} \mu_{i, \text{in}}$$

$$\Delta G = n[(1-\alpha)\mu_{\text{N}_2, \text{eq}} + 3(1-\alpha)\mu_{\text{H}_2, \text{eq}} + 2\alpha\mu_{\text{NH}_3, \text{eq}} - \mu_{\text{N}_2}^\circ - 3\mu_{\text{H}_2}^\circ - 3RT \ln 3]$$

$$\Delta G = n[\mu_{\text{N}_2, \text{eq}} + 3\mu_{\text{H}_2, \text{eq}} + \alpha\Delta_r G_{\text{eq}} - \mu_{\text{N}_2}^\circ - 3\mu_{\text{H}_2}^\circ - 3RT \ln 3]$$

Or, $\Delta_r G_{\text{eq}} = 0$ (l'équilibre correspond au minimum du potentiel thermodynamique...), donc il reste

$$\Delta G = nRT \left[\ln \frac{1-\alpha}{2} + 3 \ln \frac{3(1-\alpha)}{2} - 3 \ln 3 \right]$$

d'où

$$\Delta G = 4nRT \ln \frac{1-\alpha}{2} = -778 \text{ J}$$

Un tel résultat (négatif) est logique puisque G est un potentiel thermodynamique de l'évolution...

Corr. 8 Du gypse au dioxyde de soufre

Quelques capacités... Calculer et interpréter une variance. Déterminer un état d'équilibre. Appliquer la loi de Hess. Discuter un résultat.

1. 5 paramètres intensifs : les 3 pressions partielles de chaque gaz, p et T. 3 relations : $p = \sum_i p_i$ et les deux constantes d'équilibre.

Ainsi, $v = 2$ et le système est divariant.

L'expérimentateur peut donc imposer jusqu'à deux conditions sur les paramètres intensifs tout en maintenant les équilibres physico-chimiques simultanés. C'est le cas si il n'impose que la température et la relation supplémentaire $p(\text{SO}_2) = 2p(\text{O}_2)$ venant de l'introduction de CaSO_4 seul dans l'enceinte initialement vide.

2. Puisqu'on se place à l'équilibre,

$$p(\text{SO}_3) = p^\circ K_1^\circ = 7,0 \cdot 10^{-6} \text{ bar}$$

$$\text{et} \quad p(\text{O}_2) = \frac{1}{2} p(\text{SO}_2) = \left(\frac{K_2^\circ p(\text{SO}_3)}{2} \right)^{2/3}$$

L'application numérique donne

$$p(\text{O}_2) = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ bar} \quad \text{et} \quad p(\text{SO}_2) = 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ bar}$$

3.a. Puisque (4) = (3) - (1), la loi de Hess conduit à

$$K_4^\circ = \frac{K_3^\circ}{K_1^\circ} = 1,4 \cdot 10^5$$

Ce résultat est surprenant pour un équilibre entre solides s'ils sont non miscibles entre eux (activités 1)... Les solides doivent être miscibles ici (activité x_i hors-programme).

3.b. Avec l'équilibre (3), on a

$$p(\text{SO}_3) = p^\circ K_3^\circ = 1,0 \text{ bar}$$

puis on détermine

$$p(\text{SO}_2) = 2 \left(\frac{K_2^\circ p(\text{SO}_3)}{2} \right)^{2/3} = 9,3 \text{ bar}$$

L'ajout de silice (ou de sable plus simplement!) favorise la décomposition de CaSO_4 .

Corr. 9 Dissociation du bromure de cuivre (II)*

Quelques capacités... Identifier une réaction d'oxydoréduction. Calculer des nombres d'oxydation. Accéder à $\Delta_r G^\circ(T)$ connaissant $K^\circ(T)$. Commenter des résultats. Utiliser l'équation d'état du gaz parfait. Caractériser des quantités de matière à l'équilibre. Exploiter le critère d'évolution spontanée d'une réaction.

1. La réaction proposée est bien une réaction d'oxydoréduction : l'élément cuivre est réduit (de +II à +I) et l'élément brome est oxydé (de -I à 0).

2. Puisque $K^\circ(T_1) = p(\text{Br}_2)/p^\circ$ et que, de plus, $\Delta_r G_i^\circ = -RT_i \ln K^\circ(T_i)$, on obtient

$$\Delta_r G^\circ(T_1) = 18,72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

et

$$\Delta_r G^\circ(T_2) = 1,82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3. Les valeurs données montrent que la réaction est **endothermique** et que le **désordre augmente au cours de celle-ci** (cohérent avec l'apparition du dibrome gaz).

De plus, on peut vérifier que les valeurs données permettent de retrouver, via la relation $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$, les résultats de la question précédente (seule la dernière décimale change légèrement).

4.a. À l'équilibre, $p_{\text{eq}}(\text{Br}_2) = 6,71 \cdot 10^{-1} \text{ bar}$ entraîne que,

$$n(\text{Br}_2) = \frac{p_{\text{eq}}(\text{Br}_2) V}{RT} = 0,147 \text{ mol}$$

On en déduit, par bilan de matière sur la réaction étudiée, pour l'équilibre :

$$n(\text{CuBr}) = 0,294 \text{ mol} \quad \text{et} \quad n(\text{CuBr}_2) = 0,206 \text{ mol}$$

4.b. Si la totalité de CuBr_2 disparaît, $n(\text{Br}_2) = 0,250 \text{ mol}$, donc

$$V = \frac{n(\text{Br}_2) RT}{p_{\text{eq}}(\text{Br}_2)} = 17,0 \text{ L}$$

(en se plaçant à la limite de disparition).

5. L'enthalpie libre de réaction du système proposé est

$$\Delta_r G = -RT \ln \frac{Q}{K} \quad \text{où} \quad Q = \frac{p(\text{Br}_2)}{p^\circ} = 0,457$$

Alors,

$$\Delta_r G = -1,76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$$

D'après le signe de l'enthalpie libre de réaction, l'évolution du système initial doit se faire dans le sens direct de la réaction de dissociation de CuBr_2 . Or, ce composé est absent au départ ! **Ainsi, il n'y a pas d'évolution possible.**

Remarque : Pour rappel (important), il ne faut pas confondre $\Delta_r G$ et $\Delta_r G^\circ$!