

Donnée $K^0(T) = 14,4 \cdot 10^4$ à 500 K
 $\rightarrow \Delta_r G^0(T) = -RT \ln K^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$

Donnée $\Delta_r H^0 = -120 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $\Delta_r S^0 = -\Delta_r G^0(500) + \Delta_r H^0$

Exercice 1 T.D.8

Youssef

Kouiri

Mohamed

Fayou

Hugo

Fritsch

1) On utilise la loi de Hess pour déterminer $\Delta_r S^0$

$$\Delta_r S^0 = 2S^0(\text{Cl}_2(g)) + 2S^0(\text{H}_2\text{O}(g)) - 4S^0(\text{HCl}(g)) - 5S^0(\text{O}_2(g))$$

$$= 2 \times 223 + 2 \times (188,7) - 4 \times 223 - 205$$

$$\Delta_r S^0 = -273 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

On $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$ A.N. $\Delta_r G^0 = (-120 \times 10^3) - (500) \times (-273,6) = -16,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Dans l'approximation d'Ellingham $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ sont indépendants de la température

on ne trouve pas les mêmes valeurs avec les données de l'ex. 2
 $\Delta_r G^0 = -49,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 500 K $\Delta_r S^0 = -141 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

3) $4\text{HCl}(g) + \text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{Cl}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(g)$

	$4\text{HCl}(g)$	$\text{O}_2(g)$	$2\text{Cl}_2(g)$	$2\text{H}_2\text{O}(g)$
NI (g)	4mo	no	4mo	9mo
ET	4mo	no	4mo	9mo
Eq	4mo - 47eq	no - 3eq	23eq	23eq
	4mo(1-α)	no(1-α)	2αmo	2αmo
	1,6mo	0,4mo	1,2mo	1,2mo

→ effectuer l'AN demandée

l'expression de la constante d'équilibre

4) D'après la formule $K^0(T_f) = \frac{a_{\text{Cl}_2,eq}^2 a_{\text{H}_2\text{O},eq}^2}{a_{\text{HCl},eq}^4 a_{\text{O}_2,eq}}$ avec $a_{\text{HCl},eq} = \frac{n_{\text{HCl},eq}}{n_{\text{tot},eq}} \times \frac{P_{\text{tot}}}{P^0}$

Numér $K^0(T_f) = \frac{n_{\text{Cl}_2,eq}^2 n_{\text{H}_2\text{O},eq}^2 \times P_{\text{tot}}^2}{n_{\text{HCl},eq}^4 n_{\text{O}_2,eq} \times P_{\text{tot}}}$

En numér $n_{\text{O}_2} = 1 \text{ mol}$ $K^0(T_f) = \frac{(2 \times 0,6 \times 1)^2 (2 \times 0,6 \times 1)^2 \times (5 \times 0,4 + 4 \times 0,6 + 4)}{(4 \times 0,4(1-0,6))^4 (0,4(1-0,6)) \times 1} = 6,64$

5) D'après la loi de Van't Hoff:

$$\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \rightarrow \ln \left(\frac{K^0(T_0)}{K^0(T_f)} \right) = -\frac{\Delta_r H^0}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_f} \right)$$

d'où $T_f = \frac{\Delta_r H^0 T_0}{\Delta_r H^0 + RT_0 \ln \left(\frac{K^0(T_0)}{K^0(T_f)} \right)}$

$$= \frac{-120 \times 10^3 \times 500}{-120 \times 10^3 + 8,31 \times 500 \ln \left(\frac{14,4 \times 10^4}{6,6 \times 10^2} \right)}$$

$$T_f = 464 \text{ K}$$

isoler $\frac{1}{T_f} = \frac{1}{T_0} + \frac{R}{\Delta_r H^0} \ln \left(\frac{K^0(T_0)}{K^0(T_f)} \right)$

AN puis prendre l'inverse. $T_f = 464 \text{ K}$

attention! il faut utiliser uniquement les données de l'énoncé ici - On ne vous demande pas de faire des recherches.

$\Delta_r G^0$ est une fonction croissante de T

sage négociateur! Ne négligez pas les étapes intermédiaires

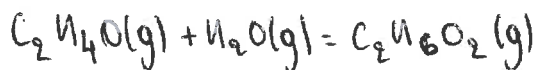
6) En prenant comme système : { enceinte adiabatique + mélange }

et sachant que la transformation est isobare :

($\Delta H_{\text{sys}} = Q = 0$ isobare $\Delta H_{\text{mélange}} = - \Delta H_{\text{réaction}}$)

$\Delta H_{\text{réaction chimique}}(T_i) + \Delta H_{\text{échauff}} = 0$

T.D 8: Exercice 2



1) On calcule $\Delta_R H^\circ$ avec la relation suivante:

$$\begin{aligned}\Delta_R H^\circ &= \Delta_f H^\circ(C_2H_6O_2) - \Delta_f H^\circ(C_2H_4O) - \Delta_f H^\circ(H_2O) \\ &= -392 + 285 + 51 \\ &= -56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

Or, $\Delta_R H^\circ < 0$ donc la réaction est exothermique.
 $\Delta H = Q = \int_f^T \Delta_r H^\circ$

2) Par la loi de Van't Hoff, on a:

$$\frac{d \ln K(T)}{dT} = \frac{\Delta_R H^\circ}{RT^2} < 0$$

Donc par positivité du ln, $K^\circ(T)$ décroit avec T .
 $\rightarrow$ $\ln f$ et f ont la même variation.

3) D'après la loi de Van't Hoff,

$$\frac{d \ln K^\circ(T)}{dT} = \frac{\Delta_R H^\circ}{RT^2}$$

$$\Leftrightarrow [\ln K^\circ(T)]_{T_1}^{T_2} = \frac{\Delta_R H^\circ}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T^2} dT$$

$$\Leftrightarrow \ln \left| \frac{K_2}{K_1} \right| = \frac{\Delta_R H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\Leftrightarrow K_2 = K_1 \times \exp \left(\frac{\Delta_R H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right) \approx \frac{20 \times 10^3}{10^3} > 10^3 \rightarrow 19,7$$

Donc la réaction est avancée.

$$\begin{aligned}! \quad \frac{K_2}{K_1} &= \exp(\dots) \\ K_2 &= K_1 \times \exp(\dots)\end{aligned}$$

$\rightarrow$ incohérent avec $K_2(T) \rightarrow$.

4) Les industriels ont choisi de:

* fixer la température à 400K car il est moins coûteux d'atteindre cette température que 800K $\rightarrow$ et eau sous forme vapeur donc meilleur contact en réaction.

* ajouter un catalyseur car il accélère la réaction.

* travailler en présence d'un grand excès d'eau pour favoriser la réaction des produits.

$\rightarrow$ la réaction est favorisée à basse T mais on préfère avoir la réaction sous forme vapeur.

$$K^\circ = \frac{x_{C_2H_6O_2}}{x_{C_2H_4O} \times x_{H_2O}} \times \left(\frac{p^\circ}{p_{TOT}} \right)$$

Petit $\rightarrow$ favorise le déplacement dans le sens direct

$p_{TOT} = 15 \text{ bar}$ et 1 pression élevée

à l'équi $K^\circ = Q$

$Q < K^\circ$ le système se déplace dans le sens direct pour revenir à l'équi.

TD8: III. Equilibres acido-basiques en solution

solution de lavage.

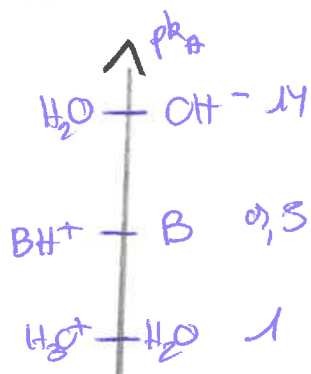
↓



SI excès C_0

ou excès $C_0 - x_{eq}$ x_{eq} x_{eq} .

(~~On est en milieu homogène~~
donc) l'état final correspond à un état d'équilibre chimique



$$K^o = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} = \frac{K_e}{K_a} = 10^{-pK_e + pK_a} = 10^{-14 + 9,5} = 10^{-4,5}$$

par définition $K_A = \frac{[B][H_3O^+]}{[BH^+]}$

or $10^{-4,5} < 10^{-3}$ donc on fait l'hypothèse que la réaction est très peu avancée
donc $C_0 - x_{eq} \sim C_0$.

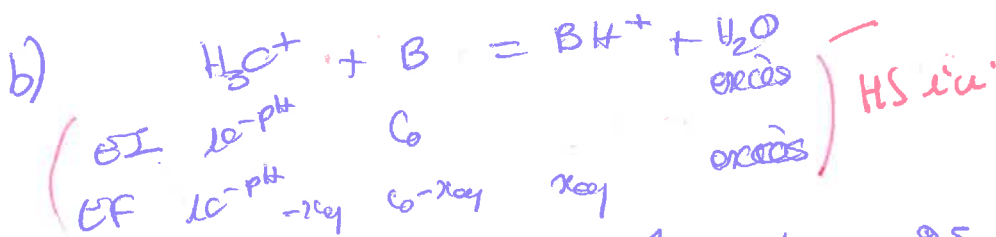
d'où $K' = \frac{x_{eq}^2}{C_0} = 10^{-4,5}$

$$\Rightarrow x_{eq} = \sqrt{C_0 \cdot K'} = \sqrt{0,10 \cdot 10^{-4,5}} = \sqrt{10^{-5,5}} = 10^{-2,75}$$

or par définition $pOH = -\log[OH^-] = -\log(x_{eq}) = -\log(10^{-2,75}) = 2,75$

à 25°C: $pK_e = pOH + pH$

d'où $pH = pK_e - pOH = 14 - 2,75 = 11,25$ B



$$K^o = \frac{[BH^+] \times 1 \text{ mol} \cdot L^{-1}}{[H_3C^+] \cdot [B]} = \frac{1}{K_a} = 10^{9,5} \text{ an.}$$

$10^{9,5} \gg 10^3$, on a une réaction totale B



HCl est 1 électrolyte fort dans l'eau
 $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$

On suppose qu'on a en proportions stœchiométriques

on cherche
 si nécessaire
 à consommer
 tout H_3C^+ .

donc $n_0 = n_1 = n_{\text{eq}}$ et la réaction est totale

ou $n_1 = n_{\text{eq}} = C \cdot V$

d'où $n_1 = C \cdot V = 0,10 \times 10^3 = 100 \text{ mol}$

Puis on considère HCl(g) comme un gaz parfait:

$PV_1 = n_1 RT$
 d'où $V_1 = \frac{n_1 RT}{P} = \frac{100 \times 8,31 \times (25 + 273)}{1 \cdot 10^5} \approx 2,5 \text{ m}^3$

d) Comme B est le réactif limitant donc $n_{\text{eq}} = n_0 = 100 \text{ mol}$

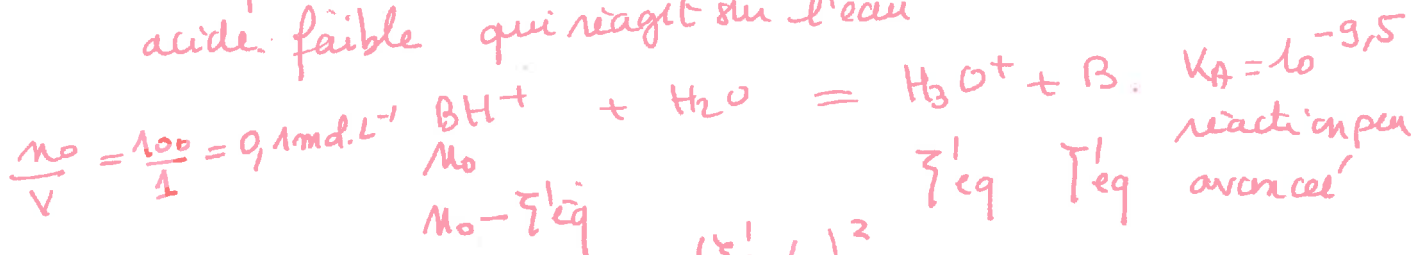
d'où $10^{-\text{pH}} = n_{\text{eq}} = \frac{n_0}{V_1}$

d'où $V_1 = \frac{n_0}{10^{-\text{pH}}} = 3,5 \text{ m}^3 = 3,5 \cdot 10^3 \text{ L}$

$\text{pH} = -\log\left(\frac{n_0}{V_1}\right)$

$= -\log\left(\frac{100}{3,5 \cdot 10^3}\right) \approx 1,5$

lorsque la réaction est terminée il reste $n_0 \text{ mol}$ de BH^+
 acide faible qui réagit sur l'eau



$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{\frac{n_0}{V}} = K_A = \frac{(x_{\text{eq}}/V)^2}{n_0/V}$

$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{x_{\text{eq}}}{V}$
 $V = 1 \text{ m}^3$

et $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$

$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_A C_0}$ $\text{pH} = -\frac{1}{2} (\log K_A + \log C_0)$

$= -\frac{1}{2} (-9,5 - 1) = 5,25$

Groupe 5

Ex IV, T1 n° 8

2) A l'équilibre: $\Delta_r G_s = \Delta_r G_s^\circ + RT \ln(K_s) = 0$
D'où: $K_s = \exp\left[-\frac{\Delta_r G_s^\circ}{RT}\right]$

$$\text{Avec: } K_s = \exp\left[-\frac{(-6,577 \cdot 10^5 + 136 \times 573)}{8,314 \times 573}\right] = 7,14 \cdot 10^{52}$$

$K_s \gg 10^3$ donc la réaction est totale. oui

3) Pour T compris entre 330 K et 403 K, seules les espèces SiCl_4 et BCl_3 passent en phase gazeuse.

Ce qui limite les impuretés, tous les autres chlorures restent dans les phases condensées, on récupère donc des gaz qui contiennent le produit recherché SiCl_4 et uniquement l'impureté BCl_3 .

H) $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$

ici, $\Delta_r G^\circ = 3,345 \cdot 10^5 - 204 T$

On identifie: $\Delta_r H^\circ = 3,345 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1}$

Or, $\Delta_r H^\circ > 0$ donc la réaction est endothermique.

Ainsi, grâce à la loi de Van't Hoff: $\frac{d \ln(K_0)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$,
on en déduit que $\frac{d \ln(K_0)}{dT} > 0$ donc $K_0(T)$ augmente.

Ainsi, la réaction est favorisée à faible température et se déplace dans le sens direct. ✓

Pour $T = 1773 \text{ K}$:

$$\Delta_r G^\circ(T) = 3,345 \cdot 10^5 - 204 \times 1773 \\ = -2,72 \cdot 10^4 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ(T) = -27,2 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \checkmark$$

A l'équilibre: $\Delta_r G_0 = \Delta_r G_0^\circ + RT \ln(K_0) = 0$

D'où: $K_0 = \exp\left[-\frac{\Delta_r G_0^\circ}{RT}\right]$

$$AN: K_6 = \exp \left[- \frac{3.345 \cdot 10^5 - 204 \times 1773}{8.314 \times 1773} \right] = 6,326$$

Donc: $10^{-3} < K_6 < 10^3$ la réaction est peu avancée.

la réaction n'est pas totale $\rightarrow$

équilibre chimique

5) Hypothèse: on est à l'équilibre à $t < 0$ donc $Q = K_6(T)$

À $t = 0$: on diminue $P_{tot} \Rightarrow Q < K_6(T)$ car $K_6(T)$ ne dépend que de la température.

Pour revenir à l'équilibre, Q doit donc ~~diminuer~~ ^{augmenter}.

la réaction se déplace donc dans le sens ~~indirect~~ ^{DIRECT}.

La réaction est favorisée à basse pression, ce qui est en accord avec $q^\circ H$ (réaction évoluant dans le sens direct à haute température.)

⚠ il faut exprimer $K^0 = \frac{x_{HCl}^4}{x_{H_2}^2 x_{SiCl_4}} \cdot \left(\frac{P_{tot}}{P^0} \right)$ pour pouvoir raisonner.

les évolutions du système avec P et T sont indépendantes

Ex-5 TD n°=8



or à l'équilibre: $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln(K^\circ) = 0$

$$\Leftrightarrow RT \ln(K^\circ) = -\Delta_r G^\circ$$

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

Et comme P, T sont constants: $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$

* Calcul de $\Delta_r H^\circ$: $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(C_3H_6(g)) + \Delta_f H^\circ(H_2(g)) - \Delta_f H^\circ(C_3H_8(g))$

$$\Leftrightarrow \Delta_r H^\circ = 20 - (-103,7) = 124,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

car c'est pur pur dans son état standard

On cherche $\Delta_r S^\circ = S^\circ(H_2(g)) + S^\circ(C_3H_6(g)) - S^\circ(C_3H_8(g))$

* Calcul de $\Delta_r S^\circ$: Nous avons deux réactions de formation.



donc $\Delta_r S^\circ_1 - \Delta_r S^\circ_2 = -3S^\circ(C_{(gr)}) + 3S^\circ(C_{(gr)})$
 $= S^\circ(C_3H_8(g)) - S^\circ(H_2(g)) - S^\circ(C_3H_6(g))$
 $-127 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = \Delta_r S^\circ$
 $\Leftrightarrow S^\circ(H_2) = \Delta_r S^\circ_2 - \Delta_r S^\circ_1$
 $= -142 - (-269) = 127 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

donc $\Delta_r S^\circ = \Delta_r S^\circ(C_3H_6(g)) + S^\circ(H_2(g)) - \Delta_r S^\circ(C_3H_8(g))$
 $= -142 + 127 + 269 = 254 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 $\rightarrow 127 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$$\text{Ainsi } \Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$$

$$= 124,1 \cdot 10^3 - (273 + 25) \times \frac{257}{127} = \frac{-4,75 \cdot 10^4}{8,564} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -\Delta_r G^\circ$$

$$\text{donc } K(T) = \exp \left(\frac{-4,75 \cdot 10^4}{8,314 \cdot 298} \right)$$

$$K(T) = 4,7 \cdot 10^{-9} \quad 7,4 \cdot 10^{-16}$$

La constante d'équilibre K° est très faible $\ll 10^{-3}$. La réaction est très peu avancée, elle ne peut se réaliser. ✓

2.

	$C_3H_8(g) = C_3H_6(g) + H_2(g)$			quantité tot. de gaz
EI	n_1	0	0	n_1
EF	$n_1 - y_{eq} = 0,1 n_1$	$y_{eq} = 0,9 n_1$	$y_{eq} = 0,9 n_1$	$1,9 n_1$

(On introduit n_1 mol de propane $C_3H_8(g)$ à l'état initial).

ainsi, $K^\circ(T) = \frac{a_{H_2(g),eq} \times a_{C_3H_6(g),eq}}{a_{C_3H_8(g),eq}}$

Puisqu'on est à pression atmosphérique : $P_{tot} = P^\circ$
On détermine les pressions partielles :

$$P_{H_2(g)} = x_{H_2} \cdot P^\circ = \frac{0,9 n_1}{1,9 n_1} P^\circ \simeq 0,47 \text{ bar}$$

$$P_{C_3H_6(g)} = x_{C_3H_6} \cdot P^\circ = \frac{0,9 n_1}{1,9 n_1} \times P^\circ \simeq 0,47 \text{ bar}$$

et $P_{C_3H_8(g)} = x_{C_3H_8} \cdot P^\circ = \frac{0,1 n_1}{1,9 n_1} \times P^\circ \simeq 0,053 \text{ bar}$

Donc

$$K^\circ(T) = \frac{\frac{P_{C_3H_6}}{P^\circ} \cdot \frac{P_{H_2}}{P^\circ}}{\frac{P_{C_3H_8}}{P^\circ}} = \frac{0,47^2}{0,053} = 4,17$$

Ex 5 TD n°8
(suite)

$$3) \Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$$

Or, comme il n'y a pas de changement d'état, on vérifie l'approximation d'Ellingham : les enthalpies et entropie standard de formation sont indépendantes de T.

Donc à $T = T_i$ (température d'inversion)

$$\Delta_r G^\circ(T_i) = 0$$

$$\text{D'où, } \Delta_r H^\circ = T_i \cdot \Delta_r S^\circ$$

$$\Rightarrow T_i = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ} = \frac{124,1 \times 10^3}{287,6} \text{ K}$$

$$T_i = 429,8 \text{ K}$$

$$T_i = 208,8^\circ \text{C}$$

$$\text{Comme } \Delta_r G^\circ(T_i) = 0 \quad 703^\circ \text{C.}$$

$$K^\circ(T_i) = 1$$

de plus $\Delta_r H^\circ < 0$

donc $K^\circ(T)$ est croissante
(loi de Van't Hoff)

pour avoir $K^\circ(T) = 4,2$ il faut $T > T_i$

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

$$\int_{K^\circ(T_i)}^{K^\circ(T)} d \ln K^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \int_{T_i}^T \frac{dT}{T^2}$$

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

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_i} - \frac{R}{\Delta_r H^\circ} \ln \left(\frac{K^\circ(T)}{K^\circ(T_i)} \right) = \frac{1}{976} - \frac{8,31}{124,1 \cdot 10^3} \ln \left(\frac{4,2}{1} \right)$$

$$\frac{1}{T} = 9,29 \cdot 10^{-4}$$

$$T = 1076 \text{ K}$$