

TD Tc3

SF 1

Dressons le tableau d'avancement volumique



$K^0 = 10^{4.4} > 10^4$. On peut donc considérer la réaction quasi-totale

Ainsi $x_f \simeq x_{\text{max}} = C_2$

A l'état final, on aurait donc

$$\begin{aligned} [\text{CH}_3\text{COOH}] &= C_1 - C_2 = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \\ [\text{CH}_3\text{COO}^-] &= C_2 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \\ [\text{NH}_4^+] &= C_2 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

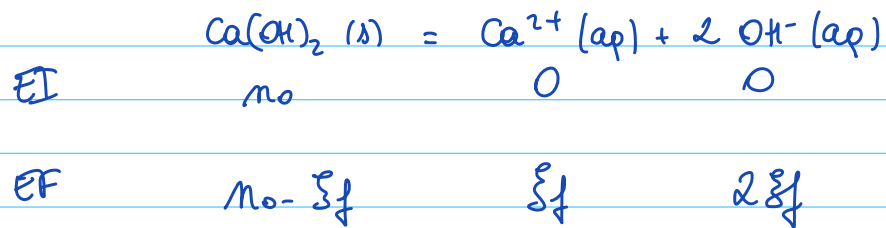
Calculons $[\text{NH}_3]_f$; qu'on note ε :

$$Q_{r, \text{eq}} = \frac{C_2^2}{(C_1 - C_2) \varepsilon} = K^0 \quad \text{donc} \quad \varepsilon = \frac{C_2^2}{(C_1 - C_2) K^0} = \underline{8 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}}$$

On a bien $\varepsilon \ll x_f$, donc notre hypothèse est validée.

SFA bis

1) Dressons un tableau d'avancement:



Supposons que l'équilibre est atteint.

À l'équilibre, on a $Q_{r,eq} = K_s$

$$\text{i.e. } [\text{Ca}^{2+}]_{eq} [\text{OH}^-]_{eq}^2 = K_s$$

$$\text{i.e. } \frac{\xi_f}{V_0} \times \left(\frac{2\xi_f}{V_0}\right)^2 = K_s$$

$$\text{i.e. } \xi_f^3 = \frac{V_0^3}{4} K_s \Rightarrow \xi_f = V_0 \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \\ = \underline{\underline{12 \text{ mmol}}}$$

$\xi_f < n_0$, notre hypothèse est donc valable et à l'état final:

$$n_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = 38 \text{ mmol}$$

$$n_{\text{Ca}^{2+}} = 12 \text{ mmol} \quad \text{et} \quad n_{\text{OH}^-} = 24 \text{ mmol.}$$

2) Ici, $\xi_f > n_0'$, donc on ne peut pas supposer que l'équilibre est atteint: le solide va entièrement se dissoudre et $\xi_f = \xi_{\text{max}} = n_0'$

Ainsi, à l'état final

$$n_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = 0 \quad n_{\text{Ca}^{2+}} = 5 \text{ mmol} \quad \text{et} \quad n_{\text{OH}^-} = 10 \text{ mmol.}$$

SF2

1) D'après la loi de Hess,

$$\Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3(\text{g})) = -92,420 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} 2) \Delta_r S^\circ &= 2S_m^\circ(\text{NH}_3(\text{g})) - S_m^\circ(\text{N}_2(\text{g})) - 3S_m^\circ(\text{H}_2(\text{g})) \\ &= -198,3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}. \end{aligned}$$

On pouvait prévoir que $\Delta_r S^\circ$ serait négatif car la réaction produit moins de gaz qu'elle n'en consomme.

$$3) \text{ On a } \Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = \underline{\underline{-32 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}}$$

$$4) K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = 4 \cdot 10^5.$$

SF3

1) ① et ④ sens indirect car exothermiques
②, ③ et ⑤ sens direct

2) ① dans le sens direct car consomme les gaz
②, ④ et ⑤ dans le sens indirect car produisent des gaz
On ne peut rien dire pour ③

Exercice 2



$$1) \Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$$

$$\text{Or, à l'équilibre, } \Delta_r G = 0, \text{ donc } Q_{\text{eq}} = K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$$

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

$$\text{Donc } K^\circ(T) = \exp\left(\frac{\Delta_r S^\circ}{R} - \frac{\Delta_r H^\circ}{RT}\right)$$

$$2) \text{ Loi de Hess: } \Delta_r H^\circ = -41,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = -42 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\text{AN: } K^\circ(1000\text{K}) = \exp\left(-\frac{42}{8,314} - \frac{-41,2 \cdot 10^3}{8,314 \times 1000}\right) = \underline{0,179}$$

La réaction est donc équilibrée.

3) Notons n_0 la quantité de matière initiale en H_2O et CO . Dressons le tableau d'avancement:

	CO	$+$	H_2O	$=$	CO_2	$+$	H_2	gaz
EI	n_0		n_0		0		0	$2n_0$
EF	$n_0 - \xi_f$		$n_0 - \xi_f$		ξ_f		ξ_f	$2n_0$

La loi d'action de masse donne:

$$Q_{r,\text{eq}} = K^\circ \quad \text{ou} \quad Q_{r,\text{eq}} = \frac{p_{\text{CO}_2} \times p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}} \times p_{\text{H}_2\text{O}}}$$

avec la définition des pressions partielles:

$$K^\circ = \frac{\xi_f^2}{(n_0 - \xi_f)^2} \Rightarrow \frac{\xi_f}{n_0 - \xi_f} = \sqrt{K^\circ} \quad \left(\xi_f > 0 \text{ et } n_0 - \xi_f > 0 \right)$$

Donc on ne prend pas la racine négative

ku final $\xi_1 = \frac{m_0 \sqrt{K_0}}{1 + \sqrt{K_0}}$ or $\tau_f = \frac{\xi_1}{m_0} = \frac{\sqrt{K_0}}{1 + \sqrt{K_0}} = \underline{0,43}$

$$m_f(\text{Co}) = 0,57 m_0$$

$$m_f(\text{H}_2\text{O}) = 0,57 m_0$$

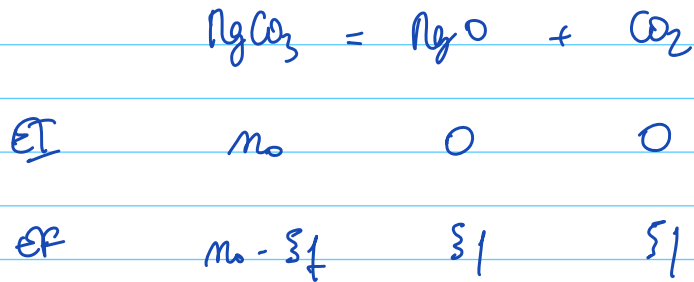
$$m_f(\text{CO}_2) = 0,43 m_0$$

$$m_f(\text{H}_2) = 0,43 m_0.$$

Exercice 3



1) Dressons le tableau d'avancement, avec n_0 la quantité initiale de MgCO_3 :



Loi de Gvr: $K^\circ = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\circ} = \frac{P_f}{p^\circ}$ car CO_2 est le seul constituant gazeux

D'après la loi des GP: $P_f = \frac{\xi_f RT}{V}$ ⚠

$$\text{Donc } \xi_f = \frac{K \times V p^\circ}{RT} = \frac{0,4 \times 200 \times 10^{-3} \times 10^5}{8,314 \times 1093} = \underline{0,88 \text{ mol}}$$

$\xi_f < \xi_{\text{max}} = n_0$, donc l'équilibre est atteint.

2) La diminution de pression est liée à une diminution de ξ_f , soit une évolution dans le sens indirect.

Si une augmentation de température implique une évolution dans le sens indirect, cela signifie que la réaction est exothermique et $\Delta_r H^\circ < 0$.

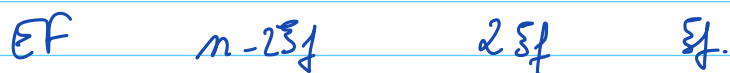
3) Cette $\xi_f > \xi_{\text{max}}$, il n'y a pas d'équilibre à l'état final.

$$\begin{aligned} \text{Ainsi } n_f(\text{MgCO}_3) &= 0 \\ n_f(\text{MgO}) &= 0,5 \text{ mol} \\ n_f(\text{CO}_2) &= 0,1 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\text{Et ainsi } P_f' = 0,23 \text{ bar}.$$

Exercice 4

1) Dressons le tableau d'avancement:



À l'état final, O_2 est le seul gaz présent, donc $p_{\text{O}_2} = p = 0,166 \text{ bar}$

D'après la loi des gaz parfaits, $pV = n_{\text{O}_2}RT$

$$\text{Donc } n_{\text{O}_2} = \frac{pV}{RT} = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = \xi_f$$

$$\text{Ainsi } n_{\text{BaO}_2 \text{ f}} = n - 2 \times \xi_f = 0,04 \text{ mol}$$

$$n_{\text{BaO f}} = 2 \xi_f = 0,01 \text{ mol.}$$

2) Si on ajoute du dioxygène, on ajoute un produit dont l'activité dépend de la quantité de matière, donc l'équilibre se déplace dans le sens indirect

Si on ajoute de l'oxyde de BaO, on ajoute un produit dont l'activité ne dépend pas de la quantité de matière, donc l'équilibre ne se déplace pas.

$$3) \text{ On a } Q_r = \frac{P}{p^0} \quad (\text{car } \text{O}_2 \text{ est le seul gaz)}$$

Donc une augmentation de P signifie une augmentation de Q_r donc une évolution qui a eu lieu dans le sens direct.
Ainsi le sens direct est favorisé par augmentation de T , donc la réaction est endothermique.

4) En imposant une pression toujours inférieure à p_{eq} , on rompt l'équilibre et on oblige la réaction à avoir lieu dans le sens direct.
 BaO_2 est donc limitant et il reste donc BaO et O_2 .

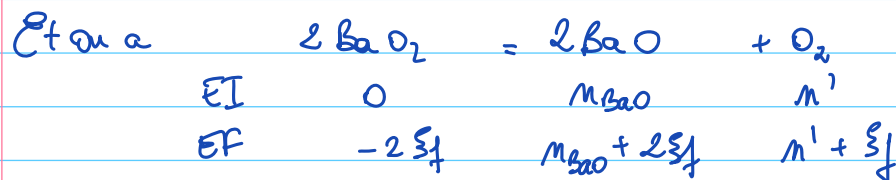
En imposant une pression toujours supérieure à p_{ext} , on impose le sens indirect.
 BaO est alors réactif limitant (ça ne peut pas être le cas de O_2 qui est gazeux)
 Il reste donc O_2 et BaO_2 .

5) Par le même raisonnement, on aurait $\xi_f = 0,03 \text{ mol} > \xi_{max}!$

Il y a donc rupture d'équilibre et $\xi_f = \xi_{max} = 0,025 \text{ mol}$.

On a alors $n_{BaO_2} = 0$
 $n_{BaO} = 0,05 \text{ mol}$
 $n_{O_2} = 0,025 \text{ mol}$ ce qui implique $p = 1,0 \text{ bar}$.

6) On a à l'état final $n_{O_2} = \frac{pV}{RT} = 0,04 \text{ mol}$



On a $p_f \neq p_{eq}$, donc il y a rupture d'équilibre: BaO disparaît.
 $1,66 \neq 1,245$

On a donc $n_{BaO} + 2\xi_f = 0$ ie $\xi_f = -0,025 \text{ mol}$.

On a donc $n' = 0,04 + 0,025 = 0,065 \text{ mol}$.

On avait déjà $0,025 \text{ mol}$, donc on a ajouté $0,04 \text{ mol}$.

Exercice 5

1) $T = 1161 \text{ K}$ correspond à la température de fusion de l'oxyde de plomb PbO , ce qui modifie ses grandeurs standard de formation.

D'après la loi de Hess:

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{PbO}(l)) + \Delta_f H^\circ(\text{SO}_2(g)) - \Delta_f H^\circ(\text{PbS}(s)) - \frac{3}{2} \Delta_f H^\circ(\text{O}_2(g))$$

$$\text{avec } \Delta_f H^\circ(\text{PbO}(l)) = \Delta_f H^\circ(\text{PbO}(s)) + \Delta_{\text{fus}} H(\text{PbO})$$

$$\text{Finalement } \underline{\Delta_r H^\circ = -384 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

$$\text{Par définition, } \Delta_r S^\circ = S_m^\circ(\text{PbO}(l)) + S_m^\circ(\text{SO}_2(g)) - S_m^\circ(\text{PbS}(s)) - \frac{3}{2} S_m^\circ(\text{O}_2(g))$$

$$\text{avec } S_m^\circ(\text{PbO}(l)) = S_m^\circ(\text{PbO}(s)) + \frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ(\text{PbO})}{T_{\text{fus}}(\text{PbO})}$$

$$\text{On aboutit à: } \underline{\Delta_r S^\circ = -74,2 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$$

2) $\Delta_r H^\circ < 0$, la transformation est donc exothermique.

Par ailleurs, il y a consommation de gaz, il est donc logique que $\Delta_r S^\circ$ soit négative.

3) Une augmentation de température entraîne un déplacement d'équilibre dans le sens endothermique, donc ici dans le sens indirect.

$$4) \text{ Par définition } \Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

$$5) K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = 7,1 \cdot 10^{11} \quad \text{La réaction est donc quasiment totale}$$

$$6) Q = \frac{\frac{n' P}{N P^\circ}}{\left(\frac{n P}{N P^\circ}\right)^{3/2}} = \frac{n'}{n^{3/2}} \sqrt{\frac{N P^\circ}{P}}$$

7) A T fixée, K^o n'est pas modifiée.

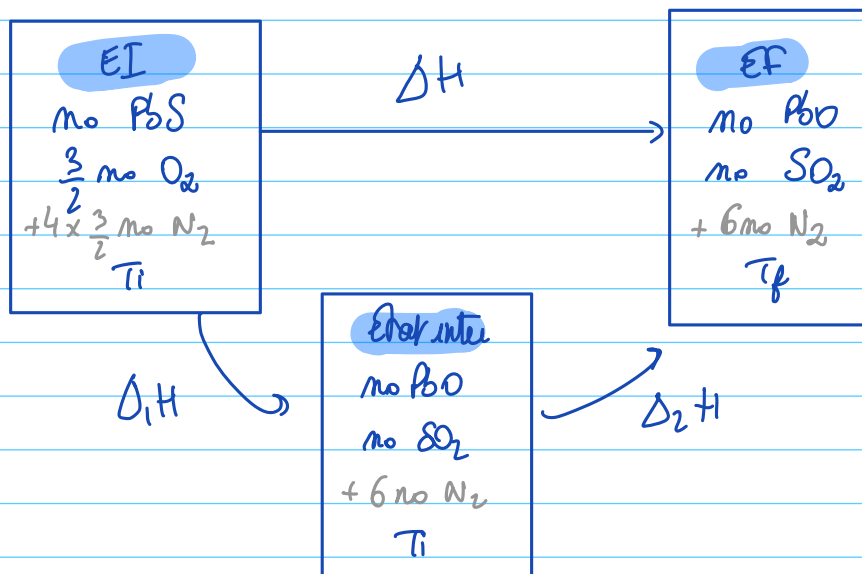
On a montré $Q = \frac{n'}{n^{3/2}} \sqrt{\frac{NP^o}{P}}$, donc Q diminue si P augmente

Peu ré-attitude l'équilibre, Q doit donc ré-augmenter, soit une évolution dans le sens direct.

8) La présence du diluente augmente N sans autre impact : elle va donc augmenter Q et favoriser un déplacement d'équilibre dans le sens inverse.

C'est défavorable à la réaction, mais ça coûte moins cher !

9) H étant une fonction d'état, sa variation ne dépend pas du chemin suivi, on peut donc imaginer un chemin fictif avec d'abord la réaction chimique isotherme et isobare, puis le changement de température :



$$\Delta H = \Delta_1 H + \Delta_2 H = n_o \Delta_r H^o + \left(n_o C_{p,m}^o(\text{PbO}(s)) + n_o C_{p,m}^o(\text{SO}_2) + 6 n_o C_{p,m}^o(\text{N}_2) \right) \times (T_f - T_i)$$

$$= 0 \text{ car transp adiabatique}$$

Ainsi $T_f = 2747 \text{ K}$ T très grand donc très défavorable.

10) Peu défavoriser le Θ possible la réaction.