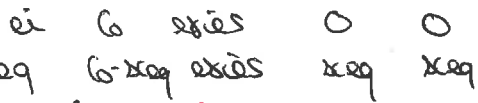
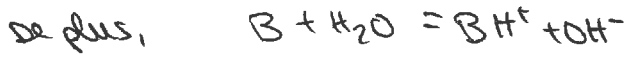


TD8 : exercice III

a) $K_a = \frac{[B]_{eq} [H_3O^+]_{eq}}{[BH^+]_{eq}} = 10^{-9,5}$ ✓

et la solution est basique donc
 $K_b = \frac{[BH^+]_{eq} [OH^-]_{eq}}{[B]_{eq}} \times \frac{[H_3O^+]_{eq}}{[H_3O^+]_{eq}} = \frac{K_e}{K_a} = \frac{10^{-14}}{10^{-9,5}} = 10^{-4,5}$



K_b étant faible, on peut faire l'approximation $x_{eq} \ll C_0$.

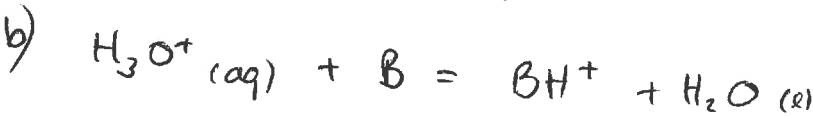
donc $K_b = \frac{x_{eq}^2}{C_0 - x_{eq}} \approx K^0$ donc $x_{eq}^2 + K_b x_{eq} - K_b C_0 = 0$

$\Delta = K_b^2 + 4 K_b C_0 = (10^{-4,5})^2 + 4 \times 10^{-4,5} \times 0,10 = 1,26 \cdot 10^{-5}$

et $x_{eq} = \frac{-K_b \pm \sqrt{\Delta}}{2} = \pm 1,78 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

ainsi $[H_3O^+]_{eq} = \frac{K_e}{[OH^-]_{eq}} = \frac{10^{-14}}{1,78 \cdot 10^{-3}} = 5,6 \cdot 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$

et $pH = -\log([H_3O^+]_{eq}) = -\log(5,6 \cdot 10^{-12}) = 11,25$



$\hookrightarrow K^0 = \frac{[BH^+]_{eq}}{[H_3O^+]_{eq} [B]_{eq}} = \frac{1}{K_a} = \frac{1}{10^{-9,5}} = 10^{9,5} \gg 1$

→ la réaction est totale.

c) $n_i = C_0 \times V = 0,10 \times 1000 = 100 \text{ mol}$

pour un gaz parfait: $P V_1 = n_i RT \Rightarrow V_1 = \frac{n_i RT}{P}$

donc $V_1 = \frac{100 \times 8,314 \times (25 + 273,15)}{1 \cdot 10^5} = 2,48 \text{ m}^3$ [0,1]

il faut expliquer votre raisonnement!
 pour neutraliser 1 m^3 de solution de lavage qui contient n mole de B, il faut n mol d'acide
 d'où $n_i = C_0 V$

d)

? la réaction b) étant totale, on obtient à

la fin $n = 100 \text{ mol}$ de solution de BH^+ dans le volume $V = 1 \text{ m}^3$

soit $n_{BH^+} = [BH^+]_i = \frac{100}{10^3} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1} = C_0'$

qui réagit sur l'eau selon $BH^+ + H_2O = B + H_3O^+$
 acide faible →

de constante d'équilibre $K^0 = K_a = 10^{-9,5}$ valeur faible



FI C_0' $\text{C}_0' - x'_{\text{eq}}$

x'_{eq}

x'_{eq}

à l'équilibre

$$K^0 = \frac{[\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{BH}^+]} = \frac{x'_{\text{eq}}^2}{\text{C}_0' - x'_{\text{eq}}}$$

hyp $x'_{\text{eq}} \ll \text{C}_0'$

$$K_a = \frac{x'_{\text{eq}}^2}{\text{C}_0'}$$

$$x'_{\text{eq}} = \sqrt{\text{C}_0' K_a}$$

$$= \sqrt{0,1 \times 10^{-9,5}} = 10^{-5,25}$$

$$= 5,6 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$x'_{\text{eq}} \ll \text{C}_0' = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

→ hypothèse vérifiée

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log x'_{\text{eq}}$$

$$\boxed{\text{pH} = 5,25}$$

(pH < 7 car solution acide)

TD8 ex IV

(les raisonnements manquent de justification)

1) Pour $T = 573K$ à l'équilibre :

$$0 = \Delta_r G_s^\circ(T) + RT \ln(K_s)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow K_s &= \exp\left(\frac{-\Delta_r G_s^\circ(T)}{RT}\right) \\ &= \exp\left(\frac{657700 - 136 \times 573}{8,314 \times 573}\right) \\ &= 7,1 \times 10^{52} \gg 1000 \end{aligned}$$

la réaction est donc totale

$$\begin{aligned} 2) \cdot K_s &= \exp\left(\frac{-\Delta_r G_s^\circ(T)}{RT}\right) \\ &= \exp\left(\frac{657700}{8,314 \times T} - \frac{136}{8,314}\right) \end{aligned}$$

pour la loi de Van't Hoff

$$\frac{d \ln K_s}{dT} = \frac{\Delta_r H_s^\circ}{RT^2}$$

$$\begin{aligned} \text{on } \Delta_r G_s^\circ &= -657700 + 136T \\ &= \Delta_r H_s^\circ - T \Delta_r S_s^\circ \end{aligned}$$

par identification $\Delta_r H_s^\circ < 0$ donc $K_s^\circ(T)$ est décroissante

Si la température augmente, la constante d'équilibre diminue ce qui fait évoluer le sens de la réaction vers le sens indirect Suivre la réaction! $Si(s) + 2Cl_2(g) = SiCl_4(g)$

$$Q = \frac{a_{SiCl_4(g)}}{a_{Si(s)} \times a_{Cl_2(g)}^2} = \frac{n_{SiCl_4} \times n_{tot} \times P^0}{n_{Cl_2}^2 \times P_{tot}}$$

à l'équilibre $Q = K^0$

si $P_{tot} \nearrow$

$Q < K^0$ pour revenir à l'équilibre Q doit $\rightarrow$ donc l'équilibre se

(Pour favoriser la production de $SiCl_4$ il faut déplacer augmenter la pression du système dans le sens direct. justifier votre raisonnement.)

3) Pour éliminer les impuretés et distiller le $SiCl_4$, il faut :
 • être à une température comprise entre 286K et 330K pour éliminer le BCl_3 .

• si $T > 330K$

restent en phase liquide

$PCl_5, AgCl_5, GaCl_3, InCl_3$ passent en phase gazeuse et sont éliminés $SiCl_4$ et BCl_3 .

• Se mettre à une température comprise entre 330K et 403K pour distiller le SiCl_4 .
 → alors les premières impuretés enlevées
 → passe en phase gazeuse mais BCl_3 reste en phase liquide.

4) On a choisi une température élevée pour augmenter la vitesse de réaction mais pas que!

$$\Delta n G_6(T) = 334500 - 204T = \Delta_r H_6^\circ - T \Delta_r S_6^\circ$$

$$\Delta n G_6(1773) = 334500 - 204 \times 1773 = -2,72 \times 10^4 \text{ J. mol}^{-1}$$

ici $\Delta_r H_6^\circ > 0$
 donc d'après la loi de Van't Hoff $K^\circ(T)$ est croissante - on a intérêt à être à

$$K_6 = \exp\left(-\frac{\Delta n G_6(T)}{RT}\right) = 6,33 < 1000$$

haute température pour avoir le plus grand possible.

la réaction n'est pas totale

$$Q = \frac{a_{\text{HCl}}^4 \times a_{\text{Si}}}{a_{\text{SiCl}_4} \times a_{\text{H}_2}^2} = a_{\text{Si}} \times \frac{n_{\text{HCl}}^4}{n_{\text{SiCl}_4} \times n_{\text{H}_2}^2 \times n_{\text{tot}}} \times \frac{P_{\text{tot}}}{P^\circ}$$

mais Si est liquide, il peut donc être séparé des phases gazeuses.
 détailler pour éviter les erreurs.

Si la pression diminue le quotient de réaction diminue ce qui force la réaction dans le sens direct et à produire plus de produit.

→ écrire la réaction chimique!

→ à l'équilibre $Q = K^\circ$
 si $P \searrow$ alors $Q < K^\circ$
 pour revenir à l'équilibre Q doit augmenter
 donc l'équilibre se déplace dans le sens direct, ce qui est favorable à la production de Si.

Exercice V, TDP : Groupe 11

Equation de formation du propène

(Rédigez de manière à reprendre la question!)



(1) *les justifications sont insuffisantes!*

D'après la loi de Hess:

$$\Delta_r S^\circ(C_3H_6(g)) = -3S^\circ(C(g)) - 3S^\circ(H_2(g)) + S^\circ(C_3H_6(g))$$

d'où, $S^\circ(C_3H_6(g)) = \Delta_r S^\circ(C_3H_6(g)) + 3S^\circ(C(g)) + 3S^\circ(H_2(g))$ *oui*

$$\left(S^\circ(C_3H_6(g)) = -142 + \overbrace{3(158)}^{\text{Valeurs non fournies par l'énoncé}} + \overbrace{3(130,6)}^{\text{non demandé}} \right) = 723,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Equation de formation du propane :



D'après la loi de Hess:

$$\Delta_r S^\circ(C_3H_8(g)) = -3S^\circ(C(g)) - 4S^\circ(H_2(g)) + S^\circ(C_3H_8(g))$$

De manière analogue:

$$\left(S^\circ(C_3H_8(g)) = -269 + \overbrace{3(158)}^{\text{Valeurs non fournies par l'énoncé}} + \overbrace{4(130,6)}^{\text{non demandé}} \right) = 727,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r S^\circ = -S^\circ(C_3H_8(g)) + S^\circ(C_3H_6(g)) + S^\circ(H_2(g)) = \Delta_r S^\circ_1 - \Delta_r S^\circ_2 = -142 + 269$$

$$\Delta_r S^\circ = (-727,4 + 723,8 + 130,6) = 127 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{oui}$$

Q3) D'après la loi de Hess:

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

or $\Delta_f H^\circ(H_2(g)) = 0$, car c'est un corps pur dans son état standard

$$\text{d'où } \Delta_r H^\circ = 103,7 + 20,4 = 124,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Q4) On se place à l'équilibre:

$$\begin{cases} \Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \\ 0 = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln K^\circ(T) \end{cases}$$

toujours
vrai, même
hors équilibre.

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

$$\text{on } \Delta_r G^\circ(25+273) = 124,1 \times 10^3 - (25+273) \times 127 \\ = 86,3 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

$$\text{Ainsi, } K^\circ(298) = \exp \left(\frac{-86,3 \times 10^3}{8,31 \times 298} \right) = 7,33 \times 10^{-16} \ll 1$$

Donc, cette réaction est très peu déplacée (et donc difficile à réaliser car quantités réactifs $\gg$ quantités produits)

Il faut augmenter la température pour faire augmenter la température pour faire augmenter les valeurs de K° mais pourquoi!

→ loi de Van't Hoff

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} > 0 \text{ car } \Delta_r H^\circ > 0 \Rightarrow K^\circ(T) \nearrow$$

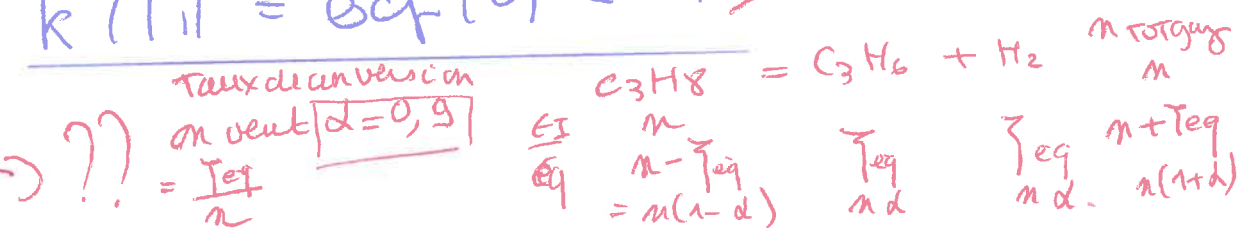
Q5) ~~$K^\circ = 0,9$~~

Q6) $\Delta_r G^\circ(T_i) = \Delta_r H^\circ - T_i \Delta_r S^\circ = 0$

$$\Rightarrow T_i = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ} = 977,2 \text{ K} = 705^\circ \text{C}$$

OUI c'est cohérent car on augmente la température et $K^\circ(T)$ est croissante on a donc $K^\circ(T_i) > K^\circ(298)$

Ainsi, $K^\circ(T_i) = \exp(0) = 1$



Exercice V, TD8:

Q7) On note T_f cette température :

$$0 = \Delta_r G^\circ(T_f) + R T_f \ln K$$

$$\text{d'où, } \Delta_r H^\circ - T_f \Delta_r S^\circ + R T_f \ln(0,9) = 0$$

On s'est placé dans l'approximation d'Ellingham, donc, $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont indépendants de la température.

$$\text{Ainsi, } T_f (R \ln(0,9) - \Delta_r S^\circ) = -\Delta_r H^\circ$$

$$\text{Alors, } T_f = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ - R \ln(0,9)} = \frac{124 \times 10^3}{127 - (8,31) \ln(0,9)}$$

$$T_f = \cancel{970 \text{ K}} = \cancel{697^\circ \text{C}}$$
$$\approx 1080 \text{ K} \quad \approx 806^\circ \text{C}$$

raisonnement correct.
on peut aussi utiliser la loi de Van't Hoff et intégrer.

Suite Q5 $K^\circ = \frac{a_{\text{H}_2(\text{g})} a_{\text{C}_3\text{H}_4(\text{g})}}{a_{\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})}} = \left(\frac{d}{1+d} \times \frac{P_{\text{tot}}}{P^\circ} \right)^2 \times \frac{1}{\frac{1-d}{1+d} \frac{P_{\text{tot}}}{P^\circ}}$

$$K^\circ = \frac{d^2}{1-d^2} = \frac{0,9^2}{1-0,9^2} = 4,26$$