TD9 AD1 Gr. 4

Bonne méthodologie... mais des erreurs de calcul..

a)

	$Mg(s)$	$Mg(l)$	$Mg(g)$	$O_2(g)$	$MgO(s)$	$MgO(l)$	
$\Delta_f H°$	0	9,2	147,2	0	-601,5	-524,2	kJ.mol^{-1}
$S°$	32,7	42,7	148,5	205,0	27	52	J.K^{-1}.mol^{-1}

- $MgO(s) = MgO(l)$

$\Delta_{fus} H°(MgO) = \Delta_f H°(MgO)(l) - \Delta_f H°(MgO)(s)$

$77,4 = \Delta_f H°(MgO)(l) + 601,5$

$\Delta_f H°(MgO)(l) = -524,1$ kJ.mol^{-1}

$\Delta_r G°(T)$ est une fonction continue

- $Mg(s) = Mg(l)$

$\Delta_{fus} H°(Mg) = \Delta_f H°(Mg)(l) - \Delta_f H°(Mg)(s)$ ($= 0$)

$\Delta_f H°(Mg)(l) = 9,2$ kJ.mol^{-1}

- $\Delta_{fus} S°(Mg) = \dfrac{\Delta_{fus} H°(Mg)}{T_{fus}} = \dfrac{9,2 \times 10^3}{650 + 273,15} = 9,97$ J.K^{-1}.mol^{-1}

$\Delta_{fus} S°(Mg) = S°(Mg)(l) - S°(Mg)(g)$

$S°(Mg)(l) = 9,97 + 32,7 = 42,7$ J.K^{-1}.mol^{-1}

- $\Delta_{fus}(S°(MgO) = \dfrac{\Delta_{fus} H°(MgO)}{T_{fus}} = \dfrac{77,4 \cdot 10^{-3}}{2830 + 273,15} = 25$ J.K^{-1}.mol^{-1}

$S°(MgO)(l) = \Delta_{fus} H°(MgO) + S°(MgO)(s) = 25 + 27 = 52$ J.K^{-1}.mol^{-1}

b)

T(°C)	Mg	O_2	MgO
Temp de fusion			
Temp de vapor.			

PAS de question b

c)

intervalle T°(C)	[0, 650]	[650 , 1090]	[1090, 2850]	[2850, 3080]	
état de la matière	$Mg_{(s)}$ $MgO_{(s)}$	$Mg_{(\ell)}$ $MgO_{(s)}$	$Mg_{(g)}$ $MgO_{(s)}$	$Mg_{(g)}$ $MgO_{(\ell)}$	
$\Delta_r H°$ (kJ.mol^{-1})	-601,5	~~-592,3~~ -601,7	~~-454,3~~ -748,5	~~-477~~ -689,1	kJ mol^{-1}
$\Delta_r S°$ (J K^{-1}.mol^{-1})	-108,2	~~-128,2~~ -118,8	-224	~~-99~~ -199	J.K^{-1}mol^{-1}

- $Mg_{(s)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = MgO_{(s)}$

$\Delta_r H° = -601,5$ kJ mol^{-1}

$\Delta_r S° = 27 - 32,7 - \frac{1}{2} \cdot 205 = -108,2$ J K^{-1} mol^{-1}

- $Mg_{(\ell)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = MgO_{(s)}$

$= \Delta_f H°(MgO_{(s)}) - \Delta_f H°(Mg_{(\ell)}) = -601,5 - 9,2$

$\Delta_r H° = -601,5 - 9,2 = -592,3$ kJ.mol^{-1} $= -601,7$

$\Delta_r S° = 27 - 42,7 - \frac{1}{2} \cdot 205 = -25,7 - 102,5 = -128,2$ J K^{-1} mol^{-1}

- $Mg_{(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = MgO_{(s)}$

$-748,5$

$\Delta_r H° = -601,5 - 147,2 = -454,3$ kJ.mol^{-1}

$\Delta_r S° = 27 - 148,5 - \frac{1}{2} \cdot 205 = -224$ J.K^{-1} mol^{-1}

- $Mg_{(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = MgO_{(\ell)}$

$-689,1$

$\Delta_r H° = -524,2 - 147,2 = -477$ kJ.mol^{-1}

$\Delta_r S° = \underset{-224}{\text{S}}$ a-t-il ! $- 148,5 - 102,5 = -99$ J K^{-1} mol^{-1}

-199

d) Se mettre dans l'approximation d'Ellingham veut dire que pour les espèces i dans un état de la matière donné (s, l, g), l'enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ = \Sigma f H^\circ_i(T)$ et l'entropie standard $S_i^\circ(T)$ sont indépendants de la température.

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

- $\Delta_r G^\circ(T) = -601,5 + T \times 108,2$ (×10³)
- $\Delta_r G^\circ(T) = -601,7 + T \times 118,2$ (×10³)
- $\Delta_r G^\circ(T) = -748,5 + T\,224$ (×10³)
- $\Delta_r G^\circ(T) = -689,1 + T \times 199$ (×10³)

1er changement d'état pour $T = 650°C = 923\ K$

$\Delta_r G^\circ(923) = -601,5 \times 10^3 + 923 \times 108,2 \simeq -502\ kJ.mol^{-1}$

$\Delta_r G^\circ(923) = -592,3 \times 10^3 + 923 \times 118,2 \simeq -501\ kJ.mol^{-1}$

2ème changement d'état pour $T = 1090°C = 1363\ K$

$\Delta_r G^\circ(1363) = -592,3 \times 10^3 + 1363 \times 118,2 \simeq -448\ kJ.mol^{-1}$

$\Delta_r G^\circ(1363) = -454,3 \times 10^3 + 1363 \times 224 \simeq -443\ kJ.mol^{-1}$

3ème changement d'état pour $T = 2850°C = 3123\ K$

$\Delta_r G^\circ(3123) = -454,3 \times 10^3 + 3123 \times 224 = -50\ kJ.mol^{-1}$

$\Delta_r G^\circ(3123) = -477 \times 10^3 + 3123 \times 199 = -60\ kJ.mol^{-1}$

La fonction est CONTINUE au changement d'état
↳ pb d'erreurs de calcul

TD 9, AP2 Grp 8

a)

	$CO_{(g)}$	+ $2H_{2(g)}$	= $CH_3OH_{(g)}$	$n_{tot,gaz}$
E.i	1	2	0	3
E, éq	$1-\xi_{éq}$	$2-2\xi_{éq}$	$\xi_{éq}$	$3-2\xi_{éq}$

b) $K^\circ = \dfrac{a_{CH_3CO}}{a_{H_2}^2 \times a_{CO}} = \dfrac{\frac{P_{CH_3OH}}{P^\circ}}{\left(\frac{P_{H_2}}{P^\circ}\right)^2 \times \frac{P_{CO}}{P^\circ}} = \boxed{\dfrac{P_{CH_3OH} \times P^{\circ 2}}{(P_{H_2})^2 \times P_{CO}}}$

d) $K^\circ = \dfrac{\frac{n_{CH_3OH}}{n_{tot,gaz}} \times \frac{P_{tot}}{P^\circ}}{\left(\frac{n_{H_2,éq}}{n_{tot,gaz}} \times \frac{P_{tot}}{P^\circ}\right)^2 \times \left(\frac{n_{CO,éq}}{n_{tot,gaz}} \times \frac{P_{tot}}{P^\circ}\right)} = \dfrac{n_{CH_3OH,éq} \times n_{tot,gaz}^2}{n_{H_2,éq}^2 \times n_{CO,éq} \times P_{tot}} = \boxed{\dfrac{\xi_{éq} \times (3-2\xi_{éq})^2}{(2-2\xi_{éq})^2 \times (1-\xi_{éq}) \times \left(\frac{P^\circ}{P_{tot}}\right)^2}}$

$= K^\circ$ (question)

c) $\dfrac{P_{CH_3OH,éq}}{P^\circ} = \dfrac{n_{CH_3OH}}{n_{tot,gaz}} \times \dfrac{P_{tot}}{P^\circ} \cdot \dfrac{P_{H_2éq}}{P^\circ} = \dfrac{n_{H_2,éq}}{n_{tot,gaz}} \times \dfrac{P_{tot}}{P^\circ} \cdot \dfrac{P_{CO,éq}}{P^\circ} = \dfrac{n_{CO,éq}}{n_{tot,gaz}} \times \dfrac{P_{tot}}{P^\circ}$

e) A.N: $K^\circ = \dfrac{0{,}50 \times 4}{1 \times 0{,}50} \times \left(\dfrac{1}{167}\right)^2 = \left(\dfrac{2}{167}\right)^2 = \boxed{1{,}43 \times 10^{-4} = K^\circ}$

c) Ne répond pas à la question posée

$\pi_{CH_3OH\,éq} = \dfrac{\xi_{éq}}{3-2\xi_{éq}} P$ $\quad \pi_{H_2éq} = \dfrac{2(1-\xi_{éq})}{3-2\xi_{éq}} P$

$\pi_{CO\,éq} = \dfrac{1-\xi_{éq}}{3-2\xi_{éq}} P$

K°

Il faut répondre précisément à la question posée

TD 3
AD 3
Groupe 2.

B

a) K_a pour acide base.

NH_4^+/NH_3
H_3O^+/H_2O

$NH_{4(aq)}^+ + H_2O_{(l)} = NH_{3(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

$$K_a = \frac{[NH_3]_{eq}[H_3O^+]_{eq}}{[NH_4^+]_{eq}}$$

b) $NH_{4(aq)}^+ = NH_{3(aq)} + H^+_{(aq)}$

$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$ $\quad T = 25°C = 298°K$

$= 132,5\times10^3 - 89,1\times10^3 - 298(171,3 - 113,4)$

$= 52,1\times10^3 + 298\times2,1$

$= 52,8\times10^3 \ J.mol^{-1}$

prenez l'habitude de calculer séparement $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ et nommez la loi utilisée = loi de Hess.

c) $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT\ln K_a = 0$ A l'équilibre ; hors équilibre $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT\ln Q$

$\Leftrightarrow 0 = \Delta_r G^\circ + RT\ln K_a$

$\Delta_r G^\circ = -RT\ln(K_a) \Leftrightarrow K_a = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}} = \exp\left(\frac{-52,8\times10^3}{8,314\times298}\right) = 5,54\times10^{-10}$

$pK_a = -\log(K_a)$
$= -\log(5,54\times10^{-10})$
$= 9,25$

$pH = pK_a + \log\left(\frac{base}{acide}\right)$

d) $NH_{4(aq)}^+ + H_2O_{(l)} = NH_{3(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

Et	C_0	excès	0	0
EF	$C_0 - x = C_0 - C_0\alpha$	excès	$x = C_0\alpha$	$x = C_0\alpha$

$\alpha = \frac{x}{C_0} \Leftrightarrow x = C_0\alpha$

$$K_a = \frac{[NH_3]_{eq}\,[H_3O^+]_{eq}}{[NH_4^+]_{eq} \times 1}$$

$$K_a = \frac{(C_0\alpha)^2}{C_0(1-\alpha)}$$

Comme $K_a = 5{,}5 \times 10^{-10} \ll 10^{-3}$

on fait l'hypothèse d'une réaction peu avancée

$\Rightarrow \alpha \ll 1$

$$K_a = \frac{C_0^2\alpha^2}{C_0} = C_0\alpha^2 \Rightarrow \alpha = \left(\frac{K_a}{C_0}\right)^{\frac{1}{2}} = 5{,}5 \times 10^{-4{,}1}$$

$$pH = -\log\left(\frac{[H_3O^+]}{c^\circ}\right) \simeq 5{,}1$$

) faites l'AN pour justifier l'approximation $\alpha \ll 1$.

Grp 10

TD 9 :

AD 4 :

Réaction : $EN_{(aq)} = ED_{(aq)}$ avec $\alpha = \frac{\xi}{n_0}$

a)-

	$EN_{(aq)}$	$=$	$ED_{(aq)}$
EI	n_0	$\|\|$	0
Eq	$n_0 - \alpha n_0$ $n_0(1-\alpha)$	$\|\|$	αn_0

À l'équilibre, il reste 50% EN pour $\theta = 44°C$

Donc $\frac{n_0(1-\alpha_1)}{n_0} = 0{,}5 \Rightarrow \alpha_1 = 0{,}5$

il reste 20% EN pour $\theta = 48°C$

Donc $\frac{n_0(1-\alpha_2)}{n_0} = 0{,}2 \Rightarrow \alpha_2 = 0{,}8$

$$K^\circ = \frac{[ED]_{aq}}{[EN]_{aq}} = \frac{\frac{\alpha n_0}{V}}{\frac{n_0(1-\alpha)}{V}} = \frac{\alpha}{1-\alpha}$$ ✓

Pour $\theta = 44°C$: $K^\circ = \frac{\alpha_1}{1-\alpha_1} = \frac{0{,}5}{1-0{,}5} = 1$ ✓

Pour $\theta = 48°C$: $K^\circ = \frac{\alpha_2}{1-\alpha_2} = \frac{0{,}8}{1-0{,}8} = 4$ ✓

b)- La Loi de Vant Hoff : $\frac{d\ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$

$K^\circ(48°C) > K^\circ(44°C)$

$K^\circ = 1$ et $K^\circ = 4$ → $K^\circ(T)$ est croissante

Donc la température croit càd $\frac{d\ln K^\circ}{dT} > 0 \Rightarrow \Delta_r H^\circ > 0$

c'est une réaction endothermique ✓

Pour trouver $\Delta_r H^\circ$, on intègre $\frac{d\ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$

On obtient : $\begin{cases} \ln K_1^\circ = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT_1} + cste \\ \ln K_2^\circ = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT_2} + cste \end{cases} \Rightarrow \ln K_1 - \ln K_2 = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT_2} - \frac{\Delta_r H^\circ}{RT_1}$

$$\Delta_r H^\circ = \frac{\ln(K_1^\circ / K_2^\circ) \times R}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_2}} = 290\ kJ.K^{-1}.m$$

A revoir

Comme K° augmente

Alors $\frac{d\ln K°}{dT}$ est croissante

Ainsi, il faut augmenter la température donc l'équilibre se déplace dans le sens direct (1).

TD9 / AD 5

Adam MASSINI
Rémy LABAUDE
Jules ROY
PSI

1)

$$1\,P_{4(g)} + 5\,C_{2(g)} = 2\,P_2O_{5(g)}$$

2) $T = \text{cste}$

$$Q = \frac{a_{P_2O_5(g),t}^{2}}{a_{P_4(g),t}\, a_{O_2(g),t}^{5}} = \frac{x_{P_2O_5}^{2}}{x_{P_4} x_{O_2}^{5}} \times \left(\frac{P_0}{P_{TOT}}\right)^{3}$$

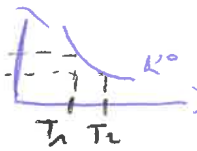
, or $a_i = \frac{P_i}{P_0} = x_i \frac{P_{TOT}}{P_0}$, $Q = K^\circ$ à l'équilibre.

lorsque $P_{TOT} \nearrow$ $Q < K^\circ$ et la réaction évolue dans le sens direct (d'après le cours).
↳ de manière à augmenter Q pour retrouver $Q = K^\circ$ à l'équilibre.

3) Loi de Van't Hoff : $\frac{d\ln(K^\circ)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$ $\Rightarrow$ $\Delta_r H^\circ = -3 \times 10^3\ kJ.mol^{-1} < 0$

donc réaction exothermique.

Ainsi, $\ln K^\circ$ décroissante or ln est une fonction croissante donc $K^\circ(T)$ est décroissante en K° : dépend uniquement de T donc si $K^\circ(T) \searrow$ lorsque T augmente $K^\circ(T)$ va diminuer.



on voit bien lorsque T augmente / K° diminue.
↳ et l'équilibre se déplace dans le sens indirect, mais favorable à la production de P_2O_5.

?

4) Les conditions réactionnelles sont une température élevée mais une pression faible tout simplement car vu la valeur de K° étant gigantesque de fait d'augmenter la pression n'aura que peu d'importance sur l'augmentation de K°, autrement dit $K^\circ(\xi, P_{q,r}) \simeq K^\circ(\xi, P_{TOT} \nearrow)$ et la température élevée correspond à un facteur cinétique, on veut avoir une réaction rapide pour une question financière.