TD9 I, groupe 7

Q1/a) À l'équilibre : $0 = \Delta_r G^\circ + RT \ln(K^\circ)$

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

Dans l'approximation d'Ellingham on suppose que $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont indépendants de la ~~température~~ température à condition qu'aucun constituant ~~ne change pas~~ ne change d'état. (On suppose que ce n'est pas le cas ici), tous les constituants sont en phase gazeuse.

Ainsi $\Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ + RT\ln K^\circ = 0$

d'où $\ln K^\circ = \frac{\Delta_r S^\circ}{R} - \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \times \frac{1}{T}$ /

$y \quad b \quad a \quad x$

$\frac{\Delta_r S^\circ}{R}$ est l'ordonné à l'origine et $-\frac{\Delta_r H^\circ}{R}$ le coefficient directeur de la droite. /

b/ Avec la régression linéaire on trouve :

$\frac{\Delta_r S^\circ}{R} = 23,9 \Rightarrow \Delta_r S^\circ = 199\ J.mol^{-1}.K^{-1}$ /

$\frac{\Delta_r H^\circ}{R} = 21,3 \times 10^3 T \Rightarrow \Delta_r H^\circ = 177\ kJ.mol^{-1}$ /

On a donc une réaction endothermique.

On cherche T_i tel que : $\Delta_r G^\circ(T_i) = 0$

Ainsi $\Delta_r H^\circ = T_i \Delta_r S^\circ$, donc, $T_i = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ} = \frac{177 \times 10^3}{199} = 889\ K$

script python ?

~~Q3~~ c)

	$CH_{4(g)}$	+ $H_2O_{(g)}$	= $CO_{(g)}$	+ $3\,H_{2(g)}$	$n_{tot,gaz}$
Ei :	n_0	n_0	0	0	$2n_0$
Eeq :	$n_0 - \xi_{eq} = n_0(1-\alpha)$	$n_0 - \xi_{eq} = n_0(1-\alpha)$	ξ_{eq} $\alpha n_0 = 3\alpha n_0$	$3\xi_{eq}$	$2n_0 + 2\xi_{eq} = 2n_0(1+\alpha)$

où ξ_{eq} est l'avancement de la réaction à l'équilibre.

On pose $\alpha = \frac{\xi_{eq}}{n_0}$, ainsi,

$$K^\circ = \frac{(a_{CO(g)})_{eq}(a_{H_2(g)})_{eq}^3}{(a_{H_2O(g)})_{eq}(a_{CH_4(g)})_{eq}}, \text{ pour un gaz : } a_i = \frac{n_i P_{tot}}{n_{tot,g} P^\circ}$$

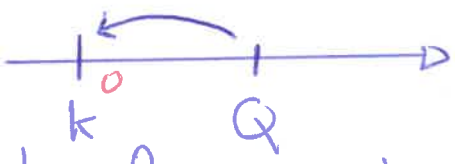
$$= \frac{(n_{CO(g),eq})(n_{H_2(g),eq})^3}{(n_{H_2O(g),eq})(n_{CH_4(g),eq})(n_{tot,gaz})^2} \times \left(\frac{P_{tot}}{P^\circ}\right)^2 \quad (P_{tot} = P)$$

$$= \frac{(\alpha n_0)^4 \times 3^3}{n_0^2(1-\alpha)^2 \times 2^2 n_0^2 (1+\alpha)^2} \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^2 = \frac{27\alpha^4}{4(1-\alpha)^2(1+\alpha)^2}\left(\frac{P}{P^\circ}\right)^2$$

A l'équilibre $Q = K^\circ$

c) Si on augmente P, Q va augmenter,

Ainsi, on a $Q > K^\circ$



On a donc une réaction dans le sens indirect

→ pour revenir à l'équilibre Q doit diminuer ↑

b) On prend $\alpha = 0{,}99$, donc,

$$K^\circ(T_f) = \frac{(0{,}99)^4 \times 27}{4(1-0{,}99)^2(1+0{,}99)^2}\left(\frac{10^5}{10^5}\right)^2 = \text{~~606~~}$$

or à ~~l'équilibre~~ l'équilibre :

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

$$= \Delta_r H^\circ + T_f(-\Delta_r S^\circ + R \ln K^\circ(T_f))$$

d'où $T_f = \dfrac{-\Delta_r H^\circ}{-\Delta_r S^\circ + R \ln K^\circ}$

$$= \frac{-177 \times 10^3}{-199 * 8{,}3 \times \ln(\text{~~606~~})} = \underbrace{\text{~~1214~~ } 1410 \text{ K}}$$

Ce résultat est cohérent car on a une réaction endothermique. et donc $K^\circ(T)$ est croissante.

e/ On lit sur le tableau que pour T = 1000 K :

$$K^\circ = \frac{\alpha^4}{4(1-\alpha)^2(1+\alpha)^2}\left(\frac{P}{P^\circ}\right)^2 = 12,2$$

Ainsi, $$P = \sqrt{\frac{4\,K^\circ(1-\alpha)^2(1+\alpha)^2}{27\,\alpha^4}}\,P^\circ$$

- Pour $\alpha = 0,4$:

$$P = \sqrt{\frac{4 \times 12,2(1-0,4)^2(1+0,4)^2}{(0,4)^4 \times 27}} \times 10^5 = \cancel{3,6} \times 10^6 \text{ Pa}$$

$$= \cancel{36} \text{ bar}$$
$$7,1$$

- Pour $\alpha = 0,8$:

$$P = \sqrt{\frac{4 \times 12,2(1-0,8)^2(1+0,8)^2}{(0,4)^4 \times 27}} \times 10^5 = \cancel{3,9} \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$= \cancel{3,9} \text{ bar}$$
$$9,76$$

Ainsi comme $\alpha = \frac{n_{eq}}{n_0}$, alors $n_{eq} = \alpha n_0$

où n_0 est la quantité initiale de CH_4 et H_2O.

Ainsi plus la pression est basse, plus le méthane va se consommer car α va croître.

EXO II

groupe 11

1) $UO_{2(s)} + 4HF_{(g)} = UF_{4(s)} + 2H_2O_{(g)}$

Ainsi $\boxed{\alpha = 4 \text{ , } \beta = 1 \text{ et } \gamma = 2}$

2)

- D'après la loi de Hess

$$\Delta_r H^\circ = \gamma \Delta_f H^\circ(H_2O_{(g)}) + \beta \Delta_f H^\circ(UF_{4(s)}) - \Delta_f H^\circ(UO_{2(s)}) - \alpha \Delta_f H^\circ(HF)$$

$$= -2 \times 2419 - 1921 + 1084 + 4 \times 1921$$

$$\boxed{\Delta_r H^\circ = -246 \text{ kJ.mol}^{-1}} < 0 \Rightarrow \text{réaction Exothermique}$$

- $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$

à l'équilibre : $Q = K^\circ$ et $\Delta_r G = 0$

Et $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = (\Delta_r G - RT \ln(Q)) = -RT \ln K^\circ$

$$\Rightarrow \Delta_r S^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ + RT \ln(K^\circ)}{T} = \frac{-246.10^3 + 8,31 \times 10^3 \ln(9.10^2)}{10^3}$$

$$\boxed{\Delta_r S^\circ = -190 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}} < 0$$

↳ cohérent car 4 mols de gaz dans les réactifs et seulement 2 dans les produits

3) D'après la relation précédente, on a

$$K^\circ = \exp\left(\frac{\Delta_r S^\circ}{R} - \frac{\Delta_r H^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{650 \times (-190) + 246.10^3}{8,31 \times 650}\right)$$

$\boxed{K^\circ = 7,5.10^9}$ donnez au moins 2 CS.

4) • $UF_{4(s)}$ est un produit de la réaction, pour augmenter la production de produit, il faut augmenter K°

or $\Delta_r H^\circ < 0$ alors $K^\circ = \exp\left(\frac{\Delta_r S^\circ}{R} + \frac{|\Delta_r H^\circ|}{RT}\right)$ à éviter !

Ainsi diminuer la température T revient à augmenter K°

→ $K^\circ(T)$ est donné par la loi de Van't Hoff

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

$\Rightarrow$ augmenter $K^\circ \rightarrow$ diminuer T.

• De plus $K^\circ = \frac{a_{UF_4} \times (a_{H_2O})^2}{a_{UO_2} \times (a_{HF})^4} = \frac{1 \times \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{tot}}\right)^2}{1 \times \left(\frac{P_{HF}}{P_{tot}}\right)^4} = \frac{n_{H_2O}^2 \times n_{Totgaz}^2}{n_{HF}^4} \times \left(\frac{P_{tot}}{p^\circ}\right)^2$

$K^\circ = \frac{(P_{H_2O})^2 (P_{tot})^2}{(P_{HF})^4 (p^\circ)^2}$

NON

Ainsi lorsque la pression totale augmente, K° augmente

Pour augmenter la formation de UF_4, il faut augmenter la pression et diminuer la température

5) Pour $T = 650\,K$, $K^\circ = 7 \times 10^9$ (d'après la question 3)

Ainsi $n_{H_2O} \gg n_{HF}$ et $P = p^\circ$

La fraction molaire s'écrit $x_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n_{H_2O} + n_{HF}} \simeq \boxed{1 \simeq x_{H_2O}}$

De plus $K^\circ = \frac{(x_{H_2O} P_{tot})^2 (P_{tot})^2}{(x_{HF} P_{tot})^4 (p^\circ)^2} = \frac{(x_{H_2O})^2}{(x_{HF})^4}$

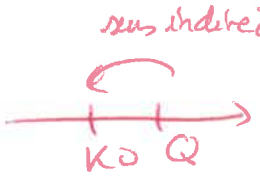
$\Rightarrow x_{HF} \simeq \frac{1}{\sqrt[4]{K^\circ}} = \frac{1}{\sqrt[4]{7.10^9}} = \boxed{3,4.10^{-3} \simeq x_{HF}}$ ok, valeur faible cohérent.

→ la valeur de K° ne dépend QUE de T

◦ si T = const K° ne VARIE PAS

à l'équilibre à T = const $Q = K^\circ$

si $P_{tot} \nearrow$ $Q \nearrow$ et $Q > K^\circ$



pour revenir à l'équilibre Q doit diminuer pour se rapprocher de K° _ pour déplacer l'équilibre dans le sens direct il faut DIMINUER P_{TOT}

◦ si à partir de l'équilibre où $Q = K^\circ$ on introduit un gaz inerte $n_{Totgaz} \nearrow$ d'où $Q > K^\circ$ et pour revenir à l'équilibre $Q \nearrow$ _ L'équilibre se déplace dans le sens direct _ Rajouter un gaz inerte est donc favorable à la production de UF_4

Ex 3 TD 9 — Gr 9

Spectateur

Etudions :	$2SO_2(g) + O_2(g) = 2SO_3(g)$			N_2	$n_{tot\ gaz}$
E_i (mol)	2,0	1,0	3,0	4	10 mol
E_{eq} (mol)	$2-2\xi_{eq}$	$1-\xi_{eq}$	$3+2\xi_{eq}$	4	$10-\xi_{eq}$

On est à $\theta_1 = 767°C$ et $\Delta_r G° = 0$ à θ_1

Or, à l'équilibre, $0 = \underbrace{\Delta_r G°}_{=0} + RT \ln K°$

$\Leftrightarrow K° = 1$ ✓

De plus, $K° = \dfrac{a^2_{SO_3,eq}}{a^2_{SO_2,eq} \cdot a_{O_2,eq}} = \dfrac{\left(\frac{n_{SO_3}}{n_{tot,gaz}} \cdot \frac{P_{tot}}{P°}\right)^2}{\left(\frac{n_{SO_2}}{n_{tot,gaz}} \frac{P_{tot}}{P°}\right)^2 \cdot \left(\frac{n_{O_2}}{n_{tot}} \frac{P_{tot}}{P°}\right)}$

$= \dfrac{P°}{P_{tot}} \dfrac{n_{tot,g} \times n^2_{SO_3}}{n^2_{SO_2} \cdot n_{O_2}}$

$K° = \dfrac{P°}{P_{tot}} \cdot \dfrac{(10-\xi_{eq})(3+2\xi_{eq})^2}{(2-2\xi_{eq})^2(1-\xi_{eq})} = 1$

1 équation avec 1 seule inconnue on peut donc déterminer la composition du système à l'équilibre

Or, $P° = P_{tot} = 1$ bar

donc $K° = \dfrac{(10-\xi_{eq})(3+2\xi_{eq})^2}{(2-2\xi_{eq})^2(1-\xi_{eq})} = 1$

$\Leftrightarrow (10-\xi_{eq})(3+2\xi_{eq})^2 = (2-2\xi_{eq})^2(1-\xi_{eq})$

$\Leftrightarrow -4\xi_{eq}^3 + 28\xi_{eq}^2 + 111\xi_{eq} + 90 = -4\xi_{eq}^3 + 12\xi_{eq}^2 - 12\xi_{eq} + 4$

$\Leftrightarrow 16\xi^2_{eq} + 123\xi_{eq} + 86 = 0$

Donc les solutions sont : $\xi_{eq2} = -6,9$ moles ou $\xi_{eq1} = -0,78$ moles (non demandé)

D'où ξ_{eq2} est impossible. car $0 < \xi_{eq} < 1,5$

Donc $\xi_{eq} = -0,78$ moles.

Ainsi, on peut déterminer l'état du système à l'équilibre.

2) Q_i est la température d'inversion.

A l'état initial,

$$Q_i = \frac{a^2_{SO_3,i}}{a^2_{SO_2,i} \cdot a_{O_2,i}} = \frac{P^\circ}{P_{tot}} \frac{n_{tot,i} \cdot n^2_{SO_3,i}}{n^2_{SO_2,i} \cdot n_{O_2,i}}$$

$$= \frac{10 \times 9}{4 \times 1} = \frac{90}{4} = 22,5$$

Donc $Q_i > K^\circ$

Ainsi, la réaction évolue dans le sens indirect pour arriver à l'équilibre - compatible avec la solution $\xi_{eq} = -0,78$ mol.

3) Pour la 2e réaction, on a à θ_2.

	$2SO_2(g) + O_2(g) = 2SO_3(g)$			N_2	n_{tot}
Ei moles	1	1	0	4	6
E_{eq}	$1-2\xi_{eq}$	$1-\xi_{eq}$	$2\xi_{eq}$	4	$6-\xi_{eq}$

$K^\circ_2 = 264$.

$\Delta_r H^\circ = -198,5$ kJ/mol.

D'après la loi de Vant Hoff :

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

$K^\circ_1 = 1$

$K^\circ_2 = 264$

et $\Delta_r H^\circ < 0$

donc $K^\circ(T)$ est décroissante

$\Rightarrow \theta_2 < \theta_1$

$$\Leftrightarrow d\ln K^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ}{R}\frac{dT}{T^2}$$

$$\Leftrightarrow \int_{\ln K^\circ_1}^{\ln K^\circ_2} d\ln K^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ}{R}\int_{\theta_1}^{\theta_2}\frac{dT}{T^2}$$

$$\Leftrightarrow \ln\left(\frac{K^\circ_2}{K^\circ_1}\right) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R}\left[\frac{1}{\theta_2} - \frac{1}{\theta_1}\right]$$

$$\Leftrightarrow \theta_2 = \frac{\Delta_r H^\circ \theta_1}{\Delta_r H^\circ - \theta_1 R \ln\left(\frac{K^\circ_2}{K^\circ_1}\right)}$$

$$= \frac{-198\times10^3 (767+273{,}15)}{-198\times10^3 - (767+273{,}15)\times 8{,}314 \times \ln(264)}$$

$$= 836\ K = 563^\circ C$$

Ainsi, $\theta_2 = 563^\circ C$ (cohérent avec l'hypothèse $\theta_2 < \theta_1$)

4) On définit $\alpha = \frac{\text{quantité qui a réagit}}{\text{quantité initiale}}$

$$\alpha_{SO_2} = \frac{2\xi_{eq}}{1} \quad \text{mm.}$$

Cherchons à déterminer ξ_{eq} :

$$K_2^\circ = 264 = \frac{a_{SO_3,eq}^2}{a_{SO_2,eq}^2 \cdot a_{O_2,eq}}$$

exprimer $K^\circ(\alpha)$ pour déterminer directement α.

$$= P^\circ \cdot \frac{n_{SO_3,eq}^2 \times n_{tot,gaz}}{P_{tot} \, n_{SO_2,eq}^2 \cdot n_{O_2,eq}}$$

$$= \frac{(2\xi_{eq})^2 (6 - \xi_{eq})}{(1-2\xi_{eq})^2 (1-\xi_{eq})} = \frac{\alpha^2 (6 - \alpha/2)}{(1-\alpha)^2 (1-\alpha/2)}$$

$0 < \xi_{eq} < 0,5$ mol

Donc $\xi_{eq} = \begin{cases} 0,42 \text{ mol} \\ 0,66 \text{ mol} \\ 0,80 \text{ mol} \end{cases} \Leftrightarrow \xi_{eq} = 0,42 \text{ mol}.$

↳ préciser méthode de résolution à la calculatrice

Donc $\alpha = 2\xi_{eq} = 2 \times 0,42 = 0,84.$ /

5) Pour augmenter α, on pourrait jouer sur les coefficients stœchiométriques des réactifs ou augmenter la pression totale

↳ non, ils sont imposés par la réaction chimique.

↳ la réaction étudiée est déjà dans les proportions stœchiométriques

6) $V_2O_5(s)$ facilite la réaction et l'accélère sans changer la température et sans modifier la composition du système à l'équilibre.

↳ si P_{tot} ↗ à partir de l'équilibre où $Q = K^\circ$ $Q < K^\circ$ et la réaction évolue dans le sens direct pour revenir à l'équilibre

TD 9, Ex IV

Gr 5 : Isaac
Justine
Jarvis

1. On considère la réaction

$$CO_{2(s)} \longrightarrow CO_{2(g)}$$

Alors $K^\circ = \dfrac{a_{CO_{2(g)}}}{a_{CO_{2(s)}}} = \dfrac{P_{CO_2}}{P^\circ} = 1$

2. En considérant $CO_{2(g)}$ comme un GP :

$$P_{CO_2} V = n_{CO_2} R\theta \Rightarrow n_{CO_2} = \frac{P_{CO_2} V}{R\theta} = \frac{10^5 \times 22{,}4 \times 10^{-3}}{8{,}31 \times (-78+273{,}15)}$$

$$= 1{,}38 \text{ mol}$$

3. D'après la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d\ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \Rightarrow \frac{d\ln\left(\frac{P_{CO_2}}{P^\circ}\right)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

4. En primitivant la loi de Vant Hoff on a :

$$\ln K^\circ = \frac{-\Delta_r H^\circ}{RT} + \text{cste} \quad , \text{ or } K^\circ(-78°C) = 1$$

d'où $\ln(1) = 0 = \dfrac{-\Delta_r H^\circ}{RT} + \text{cste}$ et $\text{cste} = \dfrac{26{,}65 \times 10^3}{8{,}31 \times (-78+273{,}15)}$

$$= 16{,}4$$

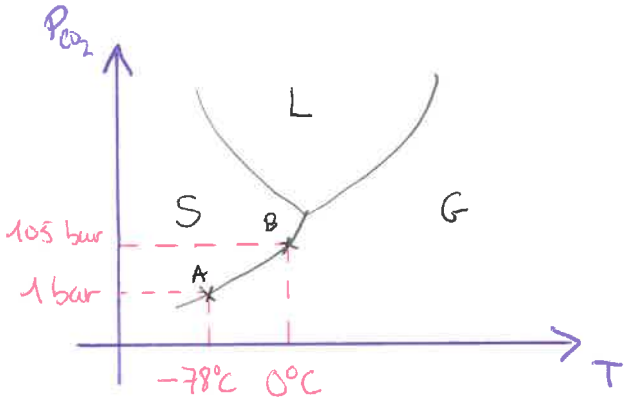
Finalement $\ln(K^\circ(T)) = \dfrac{-\Delta_r H^\circ}{RT} + 16{,}4$

$$\Rightarrow K^\circ(T) = \frac{P_{CO_2}(T)}{P^\circ} = \exp\left(\frac{-\Delta_r H^\circ}{RT} + 16{,}4\right)$$

$$\Rightarrow P_{CO_2}(T) = P^\circ \exp\left(\frac{-\Delta_r H^\circ}{RT} + 16{,}4\right)$$

d'où $P_{CO_2}(0°C) = 10^5 \exp\left(\frac{-26,65 \times 10^3}{8,31 \times 273,15} + 16,4\right)$

$= 105$ bar



Avec les questions 1 et 4 on peut placer les points A et B car on est à l'équilibre solide - gaz.

Ainsi on en déduit que le point triple de CO_2 est à une pression supérieure à 105 bar et une température supérieure à 0°C.

Groupe 3

Exercice V TD n°9

① D'après la loi ~~d'équi~~ de l'enthalpie libre on a :

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

à l'équilibre

$0 = \Delta_r G^\circ + RT \ln K^\circ \Leftrightarrow K^\circ = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$

$= \exp\left(\frac{48,96 \times 10^3}{8,314 \times 1273,15}\right) = 10^2$

~~la réaction est quasi-totale~~

② On a $CH_{4(g)} \rightarrow C_{(s)} + 2H_{2(g)}$

$K^\circ = \frac{a^2_{H_2,éq}}{a_{CH_4,éq}} = \frac{P^2_{H_2,éq}}{P_{CH_4,éq} \times P^\circ} = \frac{n^2_{H_2,éq} \times P_{tot}}{n_{tot,gaz,éq} \times n_{CH_4,éq} \times P^\circ}$ *

	$CH_{4(g)}$	$\rightarrow C_{(s)}$ +	$2H_{2(g)}$	$n_{tot,gaz}$
EI	n_0	0	$10^{-4} n_0$	n_0
EF	$n_0 - \xi_{éq}$	$\xi_{éq}$	$2\xi_{éq} + 10^{-4} n_0$	$n_0 + \xi_{éq}$

On néglige l'impureté de CH_4 car $n_{i,CH_4} >> n_{i,H_2}$

Ainsi à l'introduction

$P_{tot} = P_{CH_4}$

$n_{i,CH_4} = \frac{P_{tot} V}{RT} = \frac{1 \times 10^5}{8,314 \times 1273,15} = 9,5 \text{ mol} = n_0$

et $K^\circ = \frac{(2\xi_{éq})^2 P_{tot,gaz}}{(n_0 - \xi_{éq})(n_0 + \xi_{éq}) P^\circ}$ or $P_{tot,gaz} = \frac{(n_0 + \xi_{éq}) RT}{V}$

Ainsi

$$K^\circ = \frac{(2\xi_{éq})^2 (n_0 + \xi_{éq}) RT}{(n_0 + \xi_{éq})(n_0 - \xi_{éq}) V P^\circ}$$

on trouve en résolvant à la calculatrice.

$\xi_{éq} = \cancel{102\ mol}$ 9,15 mol compatible avec $2 \times 9{,}15 >> 9{,}5.10^{-4}$

↳ hypothèse correcte

Ainsi

$m_C = \xi_{éq} \times M(C) = 9{,}15 \times 12 = 110\ g$