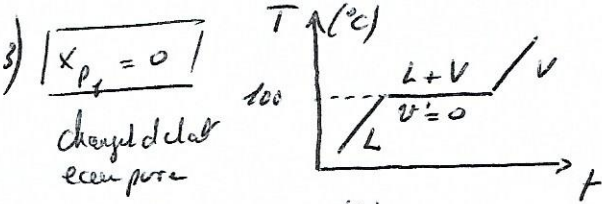


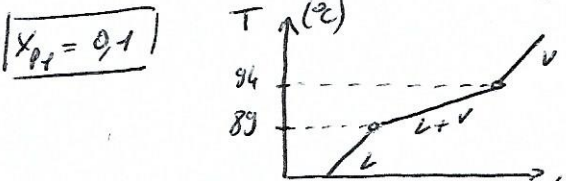
Séchage de films photopolymériques au MEP.

- 1) Courbe d'ébullition : $C_1 + C_4$ Liquide : D_1 Vapeur : D_2
 Courbe de rosée : $C_2 + C_3$ Liquide + vapeur : $D_3 + D_4$

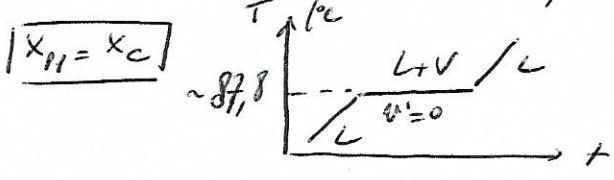
2) Azéotrope : le mélange azéotropique change d'état à température constante (point de t°)
 ou
 Homo azéotrope : la composition du phase liquide et vapeur en équilibre est identique



sur le plateau de t° : $x = 0$ P, T (2)
 $Y \Rightarrow P_{H_2O}^L = P_{H_2O}^V$ (1)
 $v = X - Y = 1$ $P_{H_2O} \Rightarrow v' = 0$



sur le plateau de t° : $X = 0$ $P, T, x_{P_1}, x_{H_2O}, y_{P_1}, y_{H_2O}$ (6)
 $Y = 0$ $x_{P_1} + x_{H_2O} = 1$
 $y_{P_1} + y_{H_2O} = 1$ (7)
 $P_{P_1}^L = P_{P_1}^V$ $P_{H_2O}^L = P_{H_2O}^V$
 $x_{P_1} = y_{P_1}$
 $v = X - Y = 1$
 $P_{H_2O} \Rightarrow v' = 0$

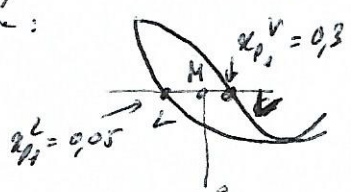


4) Le but est de sécher c'est à dire "enlever l'eau". Il faut donc que la fraction en P1 après séchage soit supérieure à celle avant séchage. Il faut donc être sur la partie droite du diagramme et dans ce cas :

$x_{P_1, av} = 0,8$
 $x_{P_1, AD} = 0,87$

5) la fraction molaire du mélange initial est $x_{P_1}^0 = \frac{m_{P_1}}{m_{P_1} + m_{H_2O}} = 0,20$

À 30°C on lit donc la fraction molaire en t° des phases liquide et vapeur en équilibre :



$x_{P_1}^0 = 0,20$ $w_{P_1}^0 = \frac{1545}{1000} = 0,4545$
 $x_{P_1}^V = 0,3$ $w_{P_1}^V = 0,59$
 $x_{P_1}^L = 0,05$ $w_{P_1}^L = 0,15$

Calculer les fractions massiques correspondantes pour appliquer le théorème des moments massiques :

$$w_{P_1} = \frac{m_{P_1}}{m_{P_1} + m_{H_2O}} = \frac{x_{P_1} P_{P_1}}{x_{P_1} P_{P_1} + x_{H_2O} P_{H_2O}} = \frac{x_{P_1} P_{P_1}}{x_{P_1} P_{P_1} + x_{H_2O} P_{H_2O}}$$

$m_L (w_{P_1}^0 - w_{P_1}^L) = m_V (w_{P_1}^V - w_{P_1}^0)$
 $m_L + m_V = 1000 \text{ g}$

$m_L = 305 \text{ g}$
 $m_V = 695 \text{ g}$

6) $x_{P_1} = 0,2$
 distillat : azéotrope
 résidu : eau



$w_{P_1} = \frac{x_{P_1} P_{P_1}}{x_{P_1} P_{P_1} + (1-x_{P_1}) P_{H_2O}} = 0,23 = \frac{m_{P_1} \text{ min}}{m_{P_1} \text{ min} + 1000}$
 $\Rightarrow m_{P_1} \text{ min} = 500 \text{ g}$

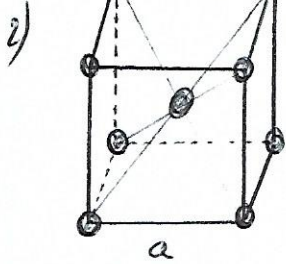


distillat : azéotrope
 résidu : P1

Le tungstène W obtenu par réduction d'un oxyde de tungstène WO_x

1) $Z = 74$

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^4$
 6^e ligne 6^e colonne métal ou élément de transition.
 (6s) (6s²5d⁴)



population $Z = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$

$V_m = \frac{a^3}{\frac{Z}{N_A}}$

$a = \sqrt[3]{\frac{Z V_m}{N_A}} = 316 \text{ pm.}$

$4R = a\sqrt{3}$ (rayon selon grande diagonale de cube)

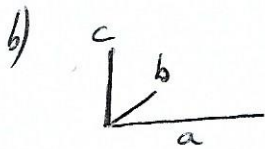
$R = \frac{a\sqrt{3}}{4} = 137 \text{ pm.}$

$d = \frac{\rho}{\rho_{\text{atom}}} \text{ or } \rho = \frac{m}{V} = \frac{m N}{V} = \frac{N}{V_m}$

$d = \frac{N}{V_m \rho_{\text{atom}}} = 19,4.$

3) a) $Z_W = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$ $Z_O = 4 \times \frac{1}{2} + 2 = 4$
 $x = \frac{Z_O}{Z_W} = 2$

$WO_2 \quad x = 2$



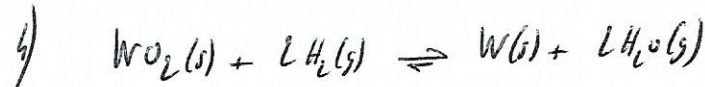
b) $b = c = 268 \text{ pm}$ Déterminer a avec la masse volumique

$\rho = \frac{Z_W M_W + Z_O M_O}{abc N_A}$

$a = \frac{Z_W M_W + Z_O M_O}{\rho b^2 N_A}$

$a = 1,08 \text{ nm.}$

c) coordonnées du tungstène : 6
 coordonnées de l'oxygène : 3

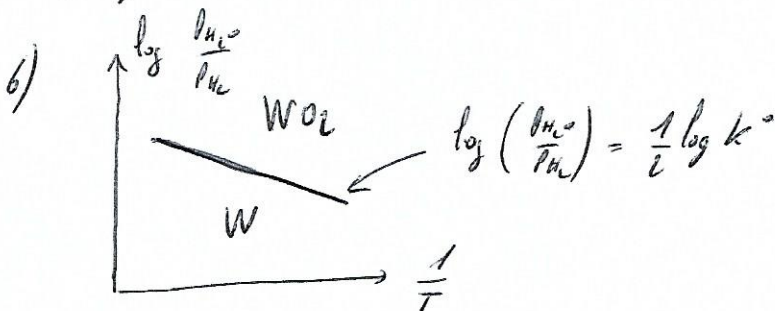


5) $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$ $\Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = -RT \ln K^\circ$ $-\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R} = \ln 10 \log K^\circ$

$\log K^\circ = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R \ln 10} \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R \ln 10} = -\frac{2222}{T} + 1,69$ dans une unité / fonction

$\Delta_r H^\circ > 0$ réaction endothermique
 $\Delta_r S^\circ$ faible car $\Delta_r V_{\text{gaz}} = 0$.

$\Delta_r H^\circ = 42,5 \text{ kJ. mol}^{-1}$
 $\Delta_r S^\circ = 32,4 \text{ J. K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$



au dessus de la droite: $\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} > \sqrt{K^\circ}$

$Q > K^\circ \quad A = RT \ln \frac{K^\circ}{Q} < 0$ ←
 donc direction de l'existence de WO_2 .

au dessous de la droite: $Q < K^\circ \rightarrow$
 donc direction d'existence de W

7) K^0 est une fonction croissante de T donc pour favoriser la réaction il vaut mieux augmenter la température. (cf $\Delta_r H^0 > 0$ react endothermique)

8) $Q = \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}\right)^2 = \left(\frac{n_{H_2O}}{n_{H_2}}\right)^2$, si on part d'un état d'équilibre on $Q_1 = K^0$ et que l'on ajoute des H_2 on obtient $Q_2 < Q_1 = K^0$ donc la réaction est alors favorisée dans le sens direct.

donc un excès de H_2 favorise cette réaction.

9) La réaction est-elle réalisée dès l'introduction de la moindre quantité de H_2 ? En fait l'hypothèse de l'équilibre est rompue vers la gauche, on obtient $Q = 0 < K^0$ donc la réaction se fait vers la droite.

* déterminons n_1 la valeur de n pour obtenir la limite de rupture de l'équilibre. A cette limite de rupture :



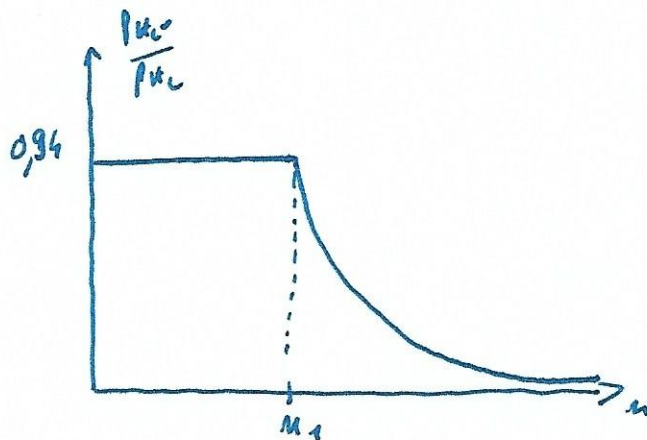
$$\begin{cases} K^0 = Q \\ \gamma = n_0 \end{cases} \text{ soit } K^0 = \left(\frac{2n_0}{n_1 - 2n_0}\right)^2$$

$$\boxed{\alpha = 1273K \quad K^0 = 0,880}$$

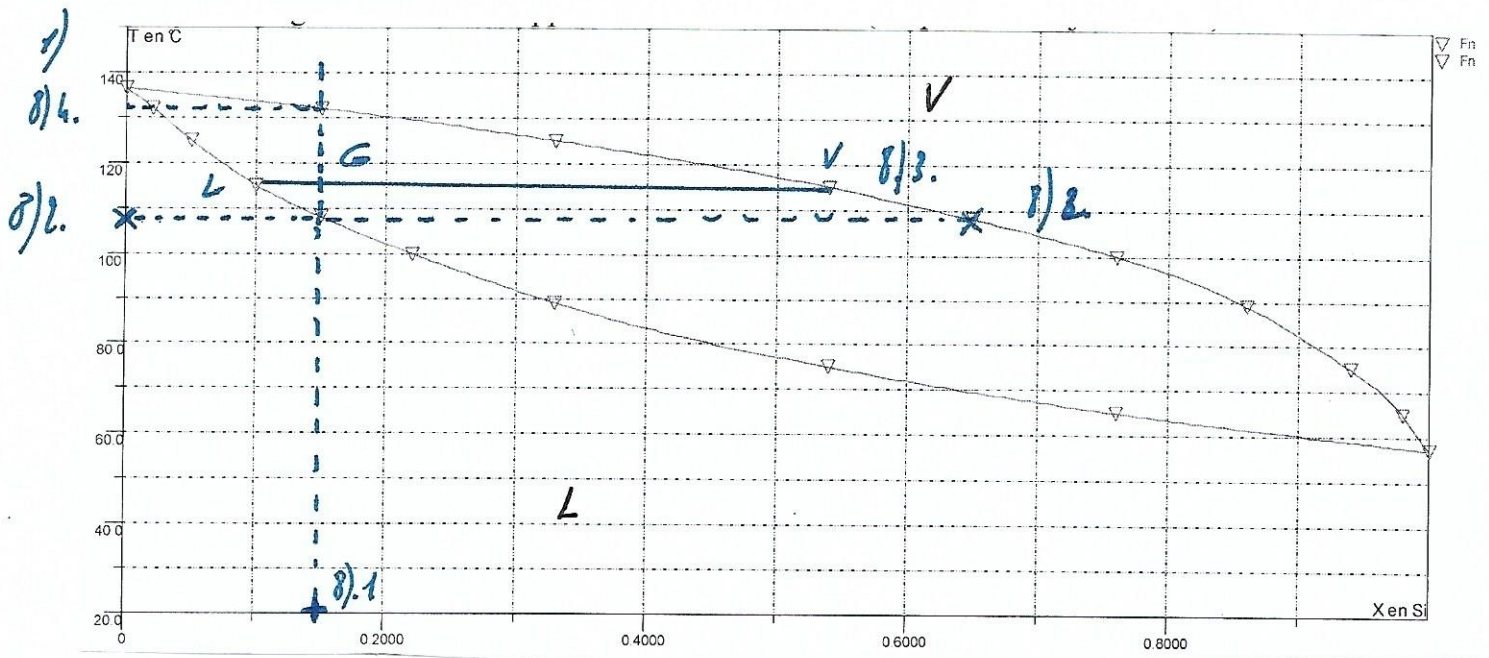
donc $n_1 = \frac{2n_0(1 + \sqrt{K^0})}{\sqrt{K^0}} = 4,13 \text{ mol}$

Pour $0 < n \leq n_1$ $\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = \sqrt{K^0} = 0,94$

Pour $n \geq n_1$ $\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = \frac{2\gamma_{max}}{n - 2\gamma_{max}} = \frac{2n_0}{n - 2n_0} = \frac{2}{n - 2}$



Préparation du dioxyde de Titane pur



1) Le plus rotatif est SiO₂ avec une température de solidification de 57°C.

2) Pour A TiO₂ ou SiO₂ $A(lig) \rightleftharpoons A(gaz) \quad K_{vap} = \frac{a_{A(g)}}{a_{A(l)}} = \frac{p_A / p^0}{x_A}$

$$K_{vap} = \frac{y_A}{x_A} \frac{p}{p^0} \quad \text{d'après la loi de Dalton}$$

3) D'après la relation de Van't Hoff $\frac{d \ln K_{vap}}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H^0}{R T^2}$

On intègre cette équation à variables séparables entre un état où A pur change d'état et un état où A en mélange change d'état.

$$\int_{\ln \frac{p}{p^0}}^{\ln K_{vap,A}} d \ln K_{vap} = \int_{\frac{1}{T_A^*}}^{\frac{1}{T_{cb}}} \frac{\Delta_{vap} H_A^0}{R} \frac{dT}{T^2}$$

où T_{cb} est la température de changement d'état des mélanges sous P.
et T_A^{*} la température de solidification du corps pur sous P. (peut donc p^{sat} à T_A^{*})

$$\ln K_{vap,A} - \ln \frac{p}{p^0} = \frac{\Delta_{vap} H_A^0}{R} \left(-\frac{1}{T_{cb}} + \frac{1}{T_A^*} \right)$$

$$K_{vap,A} = \frac{p}{p^0} \exp \left(\frac{\Delta_{vap} H_A^0}{R} \left(\frac{1}{T_A^*} - \frac{1}{T} \right) \right)$$

5) $\ln \frac{y_A}{x_A} \frac{p}{p^0} = \ln \frac{p}{p^0} + \frac{\Delta_{vap} H_A^0}{R} \left(\frac{1}{T_A^*} - \frac{1}{T} \right)$

Pour A = Ti ou Si

$$\ln \frac{y_A}{x_A} = \frac{\Delta_{vap} H_A^0}{R} \left(\frac{1}{T_A^*} - \frac{1}{T} \right)$$

$$6) \begin{cases} \frac{y_{T_i}}{x_{T_i}} = \exp\left(\frac{\Delta_{\text{vap}} H_{T_i}^0}{R} \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T}\right)\right) = C_{T_i} \quad (\text{noté}) \\ \frac{1-y_{T_i}}{1-x_{T_i}} = \exp\left(\frac{\Delta_{\text{vap}} H_{S_i}^0}{R} \left(\frac{1}{T_{S_i}} - \frac{1}{T}\right)\right) = C_{S_i} \end{cases}$$

$$\begin{cases} y_{T_i} = C_{T_i} x_{T_i} & 1 - C_{T_i} x_{T_i} = C_{S_i} - C_{S_i} x_{T_i} \\ \frac{1 - C_{T_i} x_{T_i}}{1 - x_{T_i}} = C_{S_i} & \nearrow \quad x_{T_i} = \frac{1 - C_{S_i}}{C_{T_i} - C_{S_i}} \end{cases}$$

$$x_{T_i} = \frac{1 - \exp\left(\frac{\Delta_{\text{vap}} H_{S_i}^0}{R} \left(\frac{1}{T_{S_i}} - \frac{1}{T}\right)\right)}{\exp\left(\frac{\Delta_{\text{vap}} H_{T_i}^0}{R} \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T}\right)\right) - \exp\left(\frac{\Delta_{\text{vap}} H_{S_i}^0}{R} \left(\frac{1}{T_{S_i}} - \frac{1}{T}\right)\right)}$$

l'horreur!!!

et on obtient de nouveau $y_{T_i} = C_{T_i} x_{S_i} = \exp\left(\frac{\Delta_{\text{vap}} H_{T_i}^0}{R} \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T}\right)\right) x_{T_i}$!!

7) On trace donc $\ln \frac{1-y_{S_i}}{1-x_{S_i}} = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_{T_i}^0}{R} \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T}\right)$ d'après l'équation 5)

On trace donc $\ln \frac{1-y_{S_i}}{1-x_{S_i}}$ en fonction de $\frac{1}{T}$ et par régression linéaire, on obtient avec un coefficient de corrélation de 0,9997 :

$$-\frac{\Delta_{\text{vap}} H_{T_i}^0}{R} = -4750$$

donc $\Delta_{\text{vap}} H_{T_i}^0 = 39,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$

8) 1. $x_{S_i} = 0,15$ par lecture sur le diagramme (voir 1)) la phase est liquide

2. Par construction, ce mélange bout à 108°C et la composition de la phase vapeur en équilibre est $y_{S_i} = 0,65$ (c'est une des valeurs des tableaux)

3. On applique le théorème des moments de lever et de l'horizontale à 115°C (valeurs des tableaux)

$$\begin{cases} x_{S_i} = 0,10 \\ y_{S_i} = 0,54 \end{cases}$$

$$n_L \cdot 6L = n_V \cdot 6V$$

$$\begin{cases} n_L (0,15 - 0,10) = n_V (0,54 - 0,15) \\ n_L + n_V = 100 \text{ mol} \end{cases}$$

$$\begin{cases} n_L = 18,6 \text{ mol} \\ n_V = 11,4 \text{ mol} \end{cases}$$

5. Demande éventuelle

fraction ① : $S_i \cdot d_4$
fraction ② : $T_i \cdot d_4$

4. Par lecture 132°C (valeurs des tableaux)

Synthese industrielle du méthanol

Partie A

$$1) K^0 = \frac{p_{CO_2} p_{H_2}}{p_{CO} p_{H_2O}} \quad p^{0L} = \frac{p_{CO_2} p_{H_2}}{p_{CO} p_{H_2O}} \left(\frac{p^0}{p}\right)^L = \frac{p_C}{p_A p_B^L} \frac{p^{0L}}{p^L} = 1,43 \cdot 10^{-4}$$



$$\text{équilibre} \quad a - \xi_c \quad b - 2\xi_c \quad c + \xi_c \quad d \quad a+b+c+d - 2\xi_c$$

$$\left. \begin{array}{l} x_A = 0,135 = \frac{1 - \xi_c}{n_{\text{tot gaz}}} \\ x_C = 0,40 = \frac{\xi_c}{n_{\text{tot gaz}}} \end{array} \right\} \frac{1 - \xi_c}{\xi_c} = \frac{x_A}{x_C} \quad \parallel \quad \xi_c = \frac{x_C}{x_A + x_C} = 0,612 \text{ mol}$$

$$x_B = \frac{b - 2\xi_c}{n_{\text{tot gaz}}} \quad \frac{b - 2\xi_c}{\xi_c} = \frac{x_B}{x_C} \quad \parallel \quad b = \left(\frac{x_B}{x_C} + 2\right) \xi_c = 1,97 \text{ mol}$$

$$x_D = \frac{d}{n_{\text{tot gaz}}} \quad \frac{d}{\xi_c} = \frac{x_D}{x_C} \quad \parallel \quad d = \frac{x_D}{x_C} \xi_c = 0,124 \text{ mol}$$

$$3) p \longrightarrow p' : A = RT \ln \frac{K^0}{Q} = RT \ln \left(\frac{p'}{p}\right)^L = 2RT \ln \frac{p'}{p}$$

$p' > p \quad A > 0 \longrightarrow$ évolution dans le sens 1 correspondant à une diminution du nbr total de moles de gaz ($\Delta n_g = -1$)
C'est une loi de modération

• $d \longrightarrow d'$
 $d' > d$

$$Q = \frac{p_C}{p_A p_B^L} \left(\frac{p^0}{p}\right)^L$$

donc $A = RT \ln \left(\frac{n_{\text{tot gaz}}}{n_{\text{tot gaz}'}}\right)^L = 2RT \ln \frac{a+b+c\xi_c+d}{a+b+c\xi_c+d'}$

$A < 0$ évolution ds le sens 2 correspondant à une augmentation de la somme de pres particules des gaz ads/ps qui est diminuée par l'ajout de gaz inerte
C'est une loi de modération.

• $n_{CO} \longrightarrow n_{CO}'$
 $\Rightarrow n_{\text{tot gaz}} \longrightarrow n_{\text{tot gaz}'}$

$$A = RT \ln \frac{n_A'}{n_A} \left(\frac{n_{\text{tot gaz}}}{n_{\text{tot gaz}'}}\right)^L = RT \ln \frac{1 - \xi_c + 0,97}{1 - \xi_c} \left(\frac{a+b+c\xi_c+d}{a'+b+c\xi_c+d}\right)^L$$

$$= 832 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} > 0 \quad \text{évolution dans le sens 1}$$

Ce qui correspond à une modération ce qui n'est pas toujours vérifié pour un ajout de est actif en phase gaz à p et T constants

4) A l'équ. l'éqn $K^0(T) = \frac{p_C}{p_A p_B^L} \left(\frac{p^0}{p}\right)^L$; à p et T constants en faisant un dérivé
Popanthenoyen, on obtient:

$$0 = \frac{dp_C}{p_C} = \frac{dp_A}{p_A} - 2 \frac{dp_B}{p_B}$$

On veut x_C max ce qui correspond à $dx_C = 0$
donc $\frac{dx_A}{x_A} + 2 \frac{dx_B}{x_B} = 0$

$$\frac{1}{x_A} = \frac{2}{x_B}$$

$$n_B = 2n_A$$

de plus $x_A + x_B + x_C = 0$ donc $dx_A = -dx_B$ ce qui correspond à la condition stoechiométrique donc $b = 2 \text{ mol}$

Partie B

1) L'approximation d'Ellingham consiste à considérer que $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont indépendants de la température. Pour changer d'état des réactifs et produits

D'après la loi de Hess $\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ = \Delta_f H^\circ_{\text{CH}_3\text{OH}(g)} - \Delta_f H^\circ_{\text{CO}(g)} - \frac{2 \Delta_f H^\circ_{\text{H}_2(g)}}{2}$

$\Delta_r H^\circ = -90,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$

2) Il faut maintenant calculer $\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S_{mi}^\circ = S_{mi}^\circ_{\text{CH}_3\text{OH}(g)} - 2 S_{mi}^\circ_{\text{H}_2(g)} - S_{mi}^\circ_{\text{CO}(g)} = -221,3 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$

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

$\Delta_r G^\circ(298\text{K}) = -24,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$

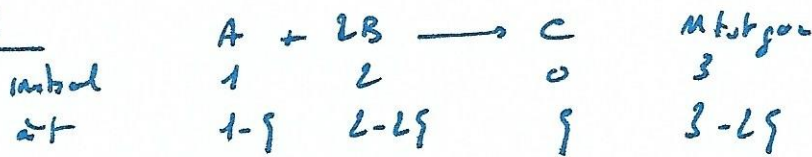
$K^\circ(298\text{K}) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ(298\text{K})}{RT}\right) = 2,18 \cdot 10^4$

3) $\ln K^\circ = \frac{10,9 \cdot 10^3}{T} - 26,6$

$\ln K^\circ = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}$

$K^\circ(523\text{K}) = 3,2 \cdot 10^{-3}$

Partie C

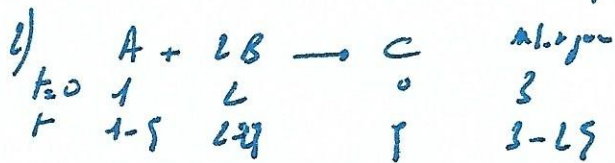


1) X: P, T, x_A, x_B, x_C X=5

Y: $K^\circ = Q$; $x_A + x_B + x_C = 1$; $x_B = 2x_A$ (condition molaire stoechiométrique) Y=3

$\nu = X - Y = 2$

T/mol $\boxed{\nu' = 1}$



ou bien l'équation d'Euler :

$G = \sum_i n_i \mu_i$

$\Delta G = G(\xi) - G(0) = \xi \mu_C(t) + (2-2\xi) \mu_B(t) + (1-\xi) \mu_A(t) - (\mu_A(0) + 2\mu_B(0))$

$= \xi (\mu_C(t) - 2\mu_B(t) - \mu_A(t)) + 2\mu_B(t) + \mu_A(t) - \mu_A(0) - 2\mu_B(0)$

$= \xi \Delta_r G(\xi) + 2(\mu_B(t) - \mu_B(0)) + (\mu_A(t) - \mu_A(0))$

$= \xi \Delta_r G(\xi) + 2 RT \ln \frac{p_B}{p_{iB}} + RT \ln \frac{p_A}{p_{iA}}$

ou $\begin{cases} p_{iB} = L p_{iA} \\ p_B = 2 p_A \end{cases}$

$\Delta G = \xi \Delta_r G(\xi) + 3 RT \ln \frac{p_A}{p_{iA}}$

soit $\frac{p_B}{p_{iB}} = \frac{p_A}{p_{iA}}$

3) a) A l'équilibre $K^0 = \frac{f_c (3-2f_c)^2}{4(1-f_c)^3 p^0} p^0^2$

"vraie" valeur différentielle de cette calculer en B-3) où on a utilisé l'approximation d'Ellingham (à ordre de grandeur)

donc $P = \frac{p^0}{2} (3-2f_c) \sqrt{\frac{f_c}{(1-f_c)^3 K^0}} = 156,5 \text{ bar}$

b) A l'équilibre $\Delta_r G(f_c) = 0$ donc $\Delta G = 3RT \ln \frac{p_A}{p_{iA}}$

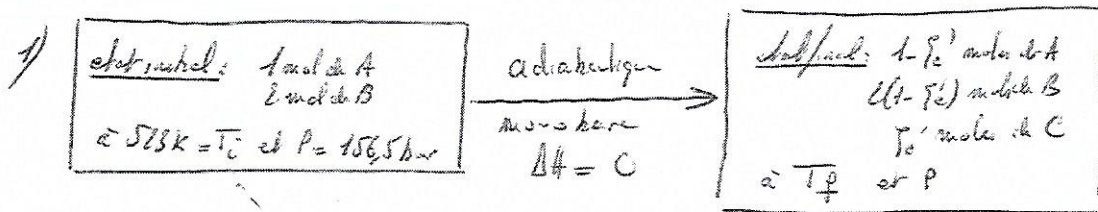
$p_A = x_A p = \frac{1-f_c}{3-2f_c} p$

$p_{iA} = x_{iA} p = \frac{p}{3}$

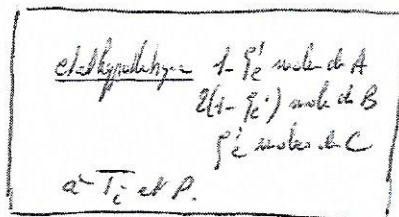
donc $\Delta G = 3RT \ln \frac{3-3f_c}{3-2f_c} = -11 \text{ kJ}$

Normal car à petit T cette G joue le rôle de potentiel Thermodynamique. G a petit donc que de diminuer.

Partie D



ΔH_1
réaction à température constante



ΔH_2
échauffement monobare

$\Delta H = 0 \Rightarrow \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = f_c' \Delta_r H^0 + \int_{T_i}^{T_f} ((1-f_c')(c_{pA}^0 + 2c_{pB}^0) + f_c' c_{pC}^0) dT$

$f_c' \Delta_r H^0 = (1-f_c')(c_{pA}^0 + 2c_{pB}^0)(T_i - T_f) + \int_{T_f}^{T_i} f_c' c_{pC}^0 dT$

2) $K^0(T_f) = \frac{f_c (3-2f_c)^2}{4(1-f_c)^3} \left(\frac{p^0}{p}\right)^2$

Il faut donc refroidir le catalyseur afin d'obtenir un bon rendement.

L'échauffement des milieux diminue le rendement car la réaction est exothermique ce qui diminue la valeur de K^0 .

Partie E

1) On ajoute un gaz inerte et on modifie le volume du ligand à la réaction. Dans le compartiment gauche, il y a l'équilibre donc : $K^0 = Q = \frac{n_c}{n_A n_B^2} \left(\frac{p^0 V_g}{RT} \right)^2$

ici seul V varie lors d'une réaction donc : $Q' = \frac{n_c}{n_A n_B^2} \left(\frac{p^0 (V_g + \Delta V)}{RT} \right)^2 = Q \left(\frac{V_g + \Delta V}{V_g} \right)^2 > Q = K^0$

$$A = RT \ln \frac{K^0}{Q'} < 0$$

donc l'équilibre est déplacé vers la gauche

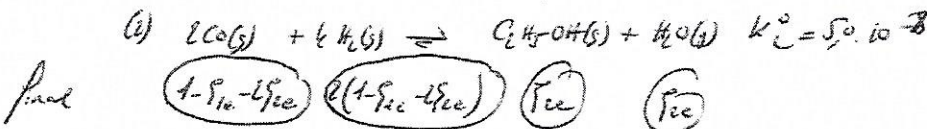
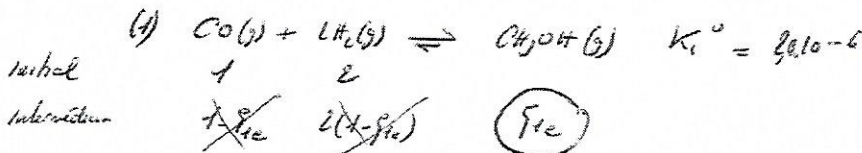
sens d'augmentation du nombre total de moles de gaz actives.
(modérateur $1 + \nu > 0$)

2) Avant réaction et après en l'absence de gaz inerte : $p_A' = \frac{p_A}{2}$; $p_C' = \frac{p_C}{2}$; $p_B' = p_B$

$$Q' = \frac{p_C'}{p_A' p_B^2} p^{0L} = \frac{p_C}{p_A p_B^2} p^{0L} = Q$$

Il n'y a pas de déplacement d'équilibre

Partie F



$$K_1^0 = \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^2} p^{0L}$$

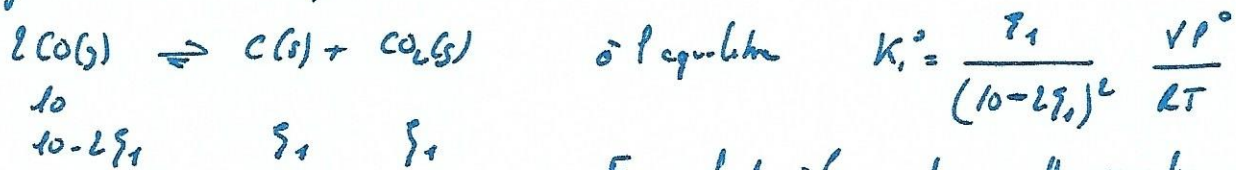
$$\frac{K_1^{0L}}{K_2^0} = \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}^2}{p_{\text{CO}}^2 p_{\text{H}_2}^4} = \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}^2}{p_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^2} = \left(\frac{p_{1e}}{p_{2e}} \right)^2$$

$$K_2^0 = \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}}^2 p_{\text{H}_2}^4}$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{p_{1e}}{p_{2e}} &= \frac{K_1^0}{\sqrt{K_2^0}} = 8,9 \cdot 10^{-3} \\ p_{1e} &\text{ est négligeable par rapport à } p_{2e} \end{aligned} \right\}$$

Reduction de l'oxyde de zinc

1) Comme $K_1^0 \ll K_2^0$ on peut essayer l'hypothèse d'un équilibre (2) rompu vers la gauche... à vérifier ensuite bien sûr !!



En résolvant à la machine cette équation de second degré, on obtient: $p_1 = 4,84 \text{ mol}$
 solution qui ne donne que des nb de mole positive.

Vérification: $Q_L = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{CO}}} = \frac{p_1}{10-2p_1} = 15,5 > K_2^0$ ce qui valide bien une rupture de l'équilibre (2) vers la gauche

donc à l'équilibre

$n_{\text{CO}_2} = n_{\text{C}} = 4,84 \text{ mol}$	$n_{\text{ZnO}} = 3,00 \text{ mol}$
$n_{\text{CO}} = 0,31 \text{ mol}$	$n_{\text{Zn}} = 0 \text{ mol}$

2) Si on demande le volume par rapport à l'état d'équilibre précédent cela revient à changer la pression. La pression ne joue pas sur l'équilibre (2) ($\Delta n_{g, (2)} = 0$) mais une augmentation de la pression déplace l'équilibre (1) vers la droite ($\Delta n_{g, (1)} = -1$) ce qui empêche Q_L de diminuer par diminution de V en dessous de 10 L l'équilibre (1) sera toujours réalisé et l'équilibre (2) rompu vers la gauche.

o V_{1d} n'existe pas car il n'y a pas de réactif pur de sa phase condensée pour l'équilibre (1)

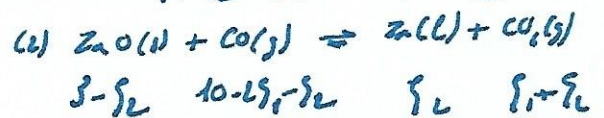
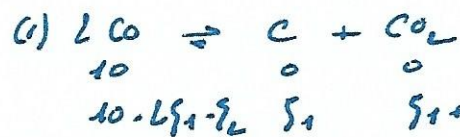
o Déterminons V_{2g} le volume supérieur à 10 L pour lequel l'équilibre (2) se met en place à partir d'un état où l'équilibre rompu vers la gauche.

À la limite de non en place de l'équilibre (2) on suppose l'équilibre (1) toujours réalisé soit:

$$K_1^0 = Q_1; \quad K_2^0 = Q_2; \quad p_L = 0$$

$$K_2^0 = 0,0244 = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{CO}}} = \frac{p_1}{10-2p_1}$$

$$p_1 = \frac{10 K_2^0}{1+2 K_2^0} = 0,23 \text{ mol}$$



dans l'équilibre (1) est bien réalisé

$$K_1^0 = \frac{p_1}{(10-2p_1)^2} \frac{p^0 V_{2g}}{RT}$$

$$V_{2g} = \frac{K_1^0 (10-2p_1)^2 RT}{p_1 p^0} = 195 \text{ m}^3$$

o Si on continue à augmenter le volume on peut espérer obtenir la rupture de l'équilibre (1) vers la gauche pour un volume V_{1g} . On suppose l'équilibre (2) encore réalisé à ce moment.

À la limite de rupture de l'équilibre (1) vers la gauche:

$$K_1^0 = Q_1 \quad K_2^0 = Q_2 \quad f_1 = 0$$

$$K_2^0 = \frac{n_{CO_2}}{n_{CO}} = \frac{f_2}{10 - f_2}$$

$$f_2 = \frac{10 K_2^0}{1 + K_2^0} = 0,24 \text{ mol dans l'équilibre (2) réalisé}$$

donc
$$V_{1g} = \frac{K_1^0 (10 - f_2)^2 RT}{f_2 P^0} = 199 \text{ m}^3$$

- Au delà de V_{1g} il ne se passe plus rien car la pression n'a plus d'influence sur l'équilibre (2), seul équilibre qui est alors réalisé.

