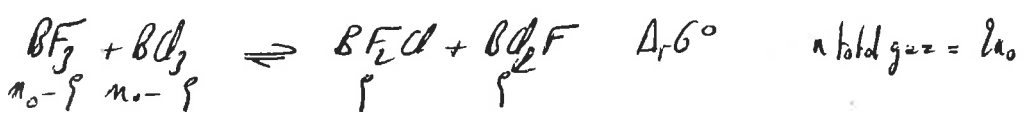


Exercice 3



$$1) G(\xi) = \xi \mu_{BD_2F} + \xi \mu_{BF_2D} + (n_0 - \xi) \mu_{BF_3} + (n_0 - \xi) \mu_{BD_3}$$

$$\frac{G(\xi)}{n_0} = \frac{\xi}{n_0} \left(\mu_{BD_2F}^\circ + RT \ln \frac{\xi}{2n_0} + \mu_{BF_2D}^\circ + RT \ln \frac{\xi}{2n_0} \right) + \left(1 - \frac{\xi}{n_0} \right) \left[\mu_{BF_3}^\circ + \mu_{BD_3}^\circ + RT \ln \frac{n_0 - \xi}{2n_0} \right]$$

$$\frac{G(\xi)}{n_0} = \frac{\xi}{n_0} \Delta_r G^\circ + \frac{2\xi}{n_0} RT \ln \frac{\xi}{2n_0} + \frac{2n_0 - 2\xi}{n_0} RT \ln \frac{n_0 - \xi}{2n_0} + \mu_{BF_3}^\circ + \mu_{BD_3}^\circ$$

$$\Rightarrow \left\{ \begin{aligned} G(\xi) &= \xi \left(\Delta_r G^\circ + 2RT \ln \frac{\xi}{n_0 - \xi} \right) + 2n_0 RT \ln \frac{n_0 - \xi}{2n_0} + n_0 (\mu_{BF_3}^\circ + \mu_{BD_3}^\circ) \\ G(\alpha) &= n_0 \left\{ \alpha \left(\Delta_r G^\circ + 2RT \ln \frac{\alpha}{1 - \alpha} \right) + 2RT \ln \frac{1 - \alpha}{2} + (\mu_{BF_3}^\circ + \mu_{BD_3}^\circ) \right\} \end{aligned} \right.$$

$$2) \Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P,T} = \Delta_r G^\circ + 2RT \ln \frac{\xi}{n_0 - \xi} + \cancel{2RT \frac{n_0 - \xi}{n_0 - \xi}} + \cancel{2RT \frac{n_0 - \xi}{n_0 - \xi}} + 2n_0 RT \frac{1}{n_0 - \xi} \frac{-1}{2n_0}$$

$$= \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{\xi^2}{(n_0 - \xi)^2} \quad \text{on retrouve à partir de la def de } \Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q \text{ qu'on aurait pu écrire tout de suite.}$$

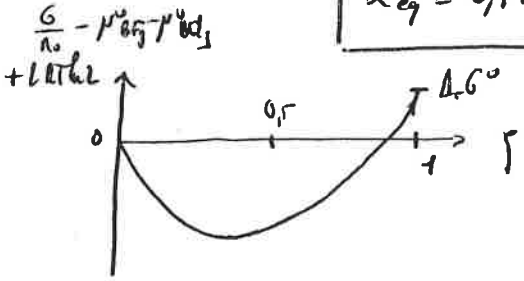
$$\frac{G}{n_0} - (\mu_{BF_3}^\circ + \mu_{BD_3}^\circ) = \alpha \Delta_r G^\circ + 2RT \left(\alpha \ln \frac{\alpha}{1 - \alpha} + \ln \frac{1 - \alpha}{2} \right)$$

extrem de $G(\xi)$ correspond à $\Delta_r G = 0$ soit $\frac{\xi}{n_0 - \xi} = \exp \left(- \frac{\Delta_r G^\circ}{2RT} \right) = 0,726$

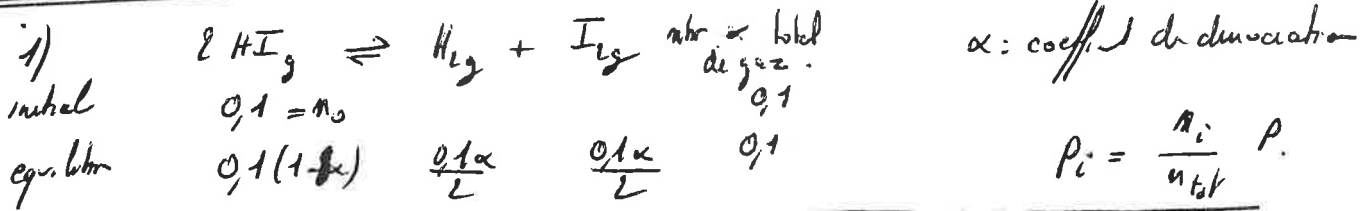
$$\xi_{eq} = 0,42$$

$$\alpha_{eq} = 0,42$$

ξ	ξ_1	
$\Delta_r G$	-	+
G	↘	↗
$\frac{G}{n_0} - \mu_{BF_3}^\circ - \mu_{BD_3}^\circ$	$-2RT \ln 2$	$\Delta_r G^\circ = 2RT \ln 2$



Exercice 5:

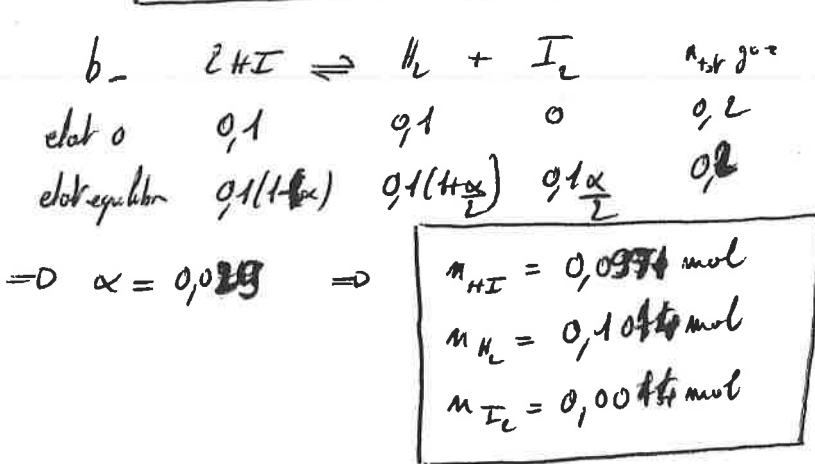
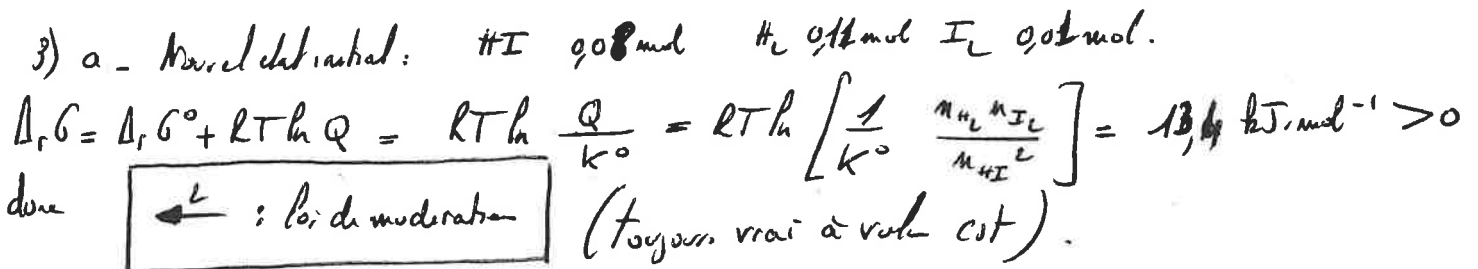


$k^0 = \frac{P_{H_2} P_{I_2}}{P_{HI}^2} = \frac{n_{H_2} n_{I_2}}{n_{HI}^2} \Rightarrow k^0 = \frac{\alpha^2}{4(1-\alpha)^2} = 0,0156$

2) $P_{tot} = \frac{n_{tot} RT}{V} \Rightarrow P_{tot} = \frac{n_0 RT}{V} = 0,560 \text{ bar}$

$P_{H_2} = P_{I_2} = \frac{\alpha}{2} P_{tot} = 0,056 \text{ bar}$

$P_{HI} = (1-\alpha) P_{tot} = 0,448 \text{ bar}$



$k^0 = \frac{\alpha(1+\alpha)}{(1-\alpha)^2}$

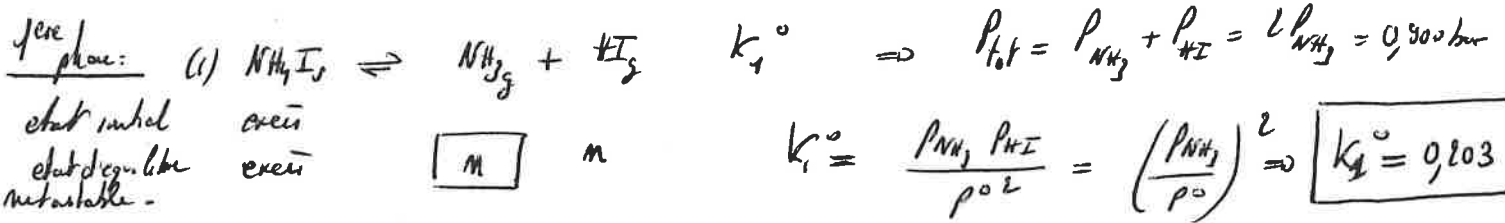
à résoudre :

$\alpha^2 \left(\frac{1}{4} - k^0 \right) + \alpha \left(\frac{1}{2} + 2k^0 \right) - k^0 = 0$

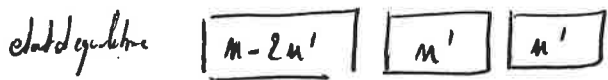
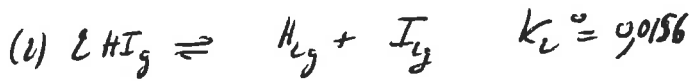
$0,234$ $0,531$ $0,0156$

Exercice 4 (suite)

La pression de 0,900 bar correspond à l'équilibre (1) $\text{NH}_4\text{I}_s \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HI}_g$
 stable. l'équilibre $\text{HI}_g \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$ intervient après car il s'établit
 lentement (c'est-à-dire lentement).



2^{ème} phase: à l'état d'équilibre s'établit donc:



nbr total de moles de gaz: $2n$

$$P_{\text{tot}} = \frac{2n RT}{V}$$

Il faut donc résoudre le système:

$$\begin{cases} K_1^\circ = \frac{P_{\text{NH}_3} P_{\text{HI}}}{p^\circ{}^2} & \text{or d'après le bilan: } P_{\text{H}_2} = P_{\text{I}_2} \text{ et } P_{\text{HI}} = P_{\text{NH}_3} - 2P_{\text{H}_2} \\ K_2^\circ = \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{I}_2}}{P_{\text{HI}}^2} & \text{donc } \begin{cases} K_1^\circ = P_{\text{NH}_3} (P_{\text{NH}_3} - 2P_{\text{H}_2}) \\ K_2^\circ = \frac{P_{\text{H}_2}^2}{(P_{\text{NH}_3} - 2P_{\text{H}_2})^2} \end{cases} \end{cases}$$

avec la pression partielle en bar.

donc $P_{\text{H}_2} = \sqrt{K_2^\circ} (P_{\text{NH}_3} - 2P_{\text{H}_2}) \Rightarrow P_{\text{NH}_3} = \frac{1 + 2\sqrt{K_2^\circ}}{\sqrt{K_2^\circ}} P_{\text{H}_2}$

Il faut donc résoudre: $K_1^\circ = P_{\text{NH}_3} \left(P_{\text{NH}_3} - \frac{2\sqrt{K_2^\circ}}{1 + 2\sqrt{K_2^\circ}} P_{\text{NH}_3} \right) = P_{\text{NH}_3}^2 \frac{1}{1 + 2\sqrt{K_2^\circ}}$

$$\Rightarrow \begin{cases} P_{\text{NH}_3} = \sqrt{K_1^\circ (1 + 2\sqrt{K_2^\circ})} = 0,504 \text{ bar} \\ P_{\text{H}_2} = P_{\text{I}_2} = \frac{\sqrt{K_1^\circ K_2^\circ}}{\sqrt{1 + 2\sqrt{K_2^\circ}}} = 0,050 \text{ bar} \\ P_{\text{HI}} = P_{\text{NH}_3} - 2P_{\text{H}_2} = 0,404 \text{ bar} \end{cases} \quad P_{\text{tot}} = 1,008 \text{ bar}$$

Exercice 7:

$P = 1,00 \text{ bar}; t = 45^\circ\text{C}$

1) $M = 29 \text{ d} \Rightarrow \begin{cases} M = x_{\text{NO}_2} M_{\text{NO}_2} + x_{\text{N}_2\text{O}_4} M_{\text{N}_2\text{O}_4} = M_{\text{NO}_2} (x_{\text{NO}_2} + 2x_{\text{N}_2\text{O}_4}) = 29 \text{ d} = 67,9 \text{ g.mol} \\ x_{\text{NO}_2} + x_{\text{N}_2\text{O}_4} = 1 \end{cases}$

$\Rightarrow \begin{cases} x_{\text{NO}_2} = 0,525 \\ x_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,475 \end{cases}$

$P_{\text{NO}_2} = x_{\text{NO}_2} P = 0,525 \text{ bar}$
 $P_{\text{N}_2\text{O}_4} = x_{\text{N}_2\text{O}_4} P = 0,475 \text{ bar}$

2) $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2 \quad K = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4} P^0} \Rightarrow$

$K = 0,580$

3) $\begin{cases} K = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4} P^0} \\ P_{\text{NO}_2} + P_{\text{N}_2\text{O}_4} = P = 1,00 \text{ bar} \end{cases}$

$\Rightarrow K (P - P_{\text{N}_2\text{O}_4}) P^0 = P_{\text{NO}_2}^2$

donc à résoudre avec la pression partielle en bar:

$P_{\text{NO}_2}^2 + 0,580 P_{\text{NO}_2} - 5,80 = 0 \Rightarrow P_{\text{NO}_2} = 2,13 \text{ bar}$
 $P_{\text{N}_2\text{O}_4} = 7,87 \text{ bar}$

$x_{\text{NO}_2} = \frac{P_{\text{NO}_2}}{P} = 0,213$
 $x_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{P} = 0,787$

Exercice 8:

1) $K_i^0 = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CO}}}{P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}_2}}$

	H_2g	$+$	CO_2g	\rightleftharpoons	H_2Og	$+$	COg	$n_i \text{ gaz}$
initial	0,100		0,200					0,300
equilibre	0,100 - ξ		0,200 - ξ		ξ		ξ	0,300

$PV = 0,300 RT$
 $x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\xi}{0,300} = 0,100 \Rightarrow \xi = 0,03$

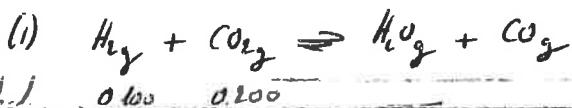
$K_i^0 = \frac{x_{\text{H}_2\text{O}} x_{\text{CO}}}{x_{\text{H}_2} x_{\text{CO}_2}} \Rightarrow K_i^0 = \frac{\xi^2}{(0,100 - \xi)(0,200 - \xi)} \Rightarrow$

$K_i^0 = 7,56 \cdot 10^{-2}$

2) Co et CoO sont présents dans les boîtes de $6 \text{ et } 11 \text{ g}$ respectivement.

$\begin{cases} K_2^0 = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} = P \\ K_3^0 = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} = P \end{cases} \Rightarrow K_1^0 = \frac{K_2^0}{K_3^0}$

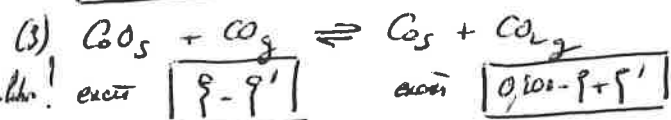
on va travailler avec l'équilibre (1) car le (2) est un équilibre linéaire des deux autres. On choisit de travailler avec (1) et (3) car cela simplifiera les calculs.



$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\xi}{0,300} = 0,300 \Rightarrow \xi = 0,0900 \text{ mol}$

$K_1^0 = \frac{\xi(\xi - \xi')}{(0,100 - \xi)(0,200 - \xi + \xi')}$

$K_1^0 = \frac{0,09(0,09 - \xi')}{0,01(0,11 + \xi')}$



abr total de moles de gaz : 0,800

$$f'(0,01 \text{ K}_1^{\circ} + 0,09) = 0,09^2 - 0,01 \text{ K}_1^{\circ} 0,11 = 0$$

$$f' = 8,89 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

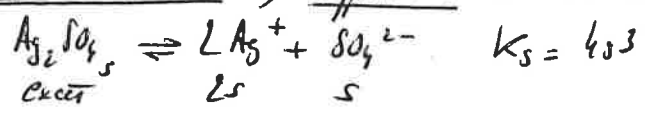
$$K_3^{\circ} = \frac{0,200 - f + f'}{f \cdot f'} \quad K_1^{\circ} = K_1^{\circ} K_3^{\circ}$$

$$K_3^{\circ} = 119$$

$$K_1^{\circ} = 9,00$$

$$n_{H_2} = 0,01 \text{ mol}; n_{CO_2} = 0,199 \text{ mol}; n_{H_2O} = 0,09; n_{CO} = 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Exercice 9: 1) Hypothèse: pas de solut et solvant donné



$$[Ag^+] = \sqrt[3]{\frac{K_S}{4}} = 3,17 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$[SO_4^{2-}] = \sqrt[3]{\frac{K_S}{4}} = 1,59 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$n_{Ag_2SO_4} = 8,41 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$2) \Delta G = n_{Ag^+} \mu_{Ag^+} + n_{SO_4^{2-}} \mu_{SO_4^{2-}} - n_{Ag_2SO_4} \mu_{Ag_2SO_4} + (n_0 - 2) \mu_{Ag_2SO_4}$$

$$= 2s \mu_{Ag^+}^{\circ} + s \mu_{SO_4^{2-}}^{\circ} - s \mu_{Ag_2SO_4}^{\circ} + sRT \ln Q_{eq} = \Delta_r G^{\circ} + RT \ln Q_{eq} = 0 !!!$$

or on doit trouver $\Delta G < 0$ mais on a négligé la variation de potentiel chimique de l'eau. // faut donc ajouter.

$$\Delta G = 0 + n_{H_2O} RT \ln \frac{m_{H_2O}}{m_{H_2O} + n_{Ag^+} + n_{SO_4^{2-}}} = \frac{1}{0,018} RT \ln \frac{1}{\frac{1}{0,018} + 3s} = \boxed{-118 \text{ J} = \Delta G}$$

Exercice 10:

$$1) K^{\circ}(200^{\circ}) = \frac{P_{HF}}{P_{H_2O}^2 P^{\circ 2}}$$

$$P = 1,00 \text{ bar} = P_{HF} + P_{H_2O} = (1+x) P_{H_2O}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} P_{H_2O} = 0,986 \\ P_{HF} = 0,014 \end{cases}$$

$$\text{donc } K^{\circ} = 3,25 \cdot 10^{-8}$$

$$2) \ln K^{\circ} = - \frac{\Delta_r G^{\circ}}{RT} = - \frac{\Delta_r H^{\circ} - T \Delta_r S^{\circ}}{RT} \Rightarrow \ln K^{\circ} = - \frac{\Delta_r H^{\circ}}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r S^{\circ}}{R}$$

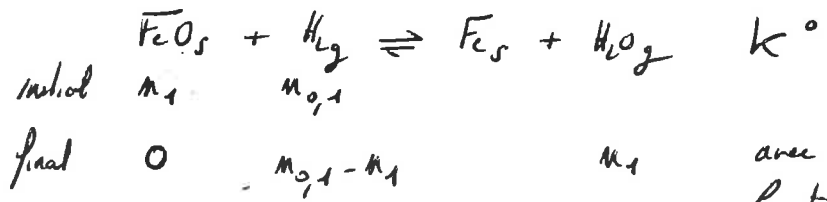
On trace $\ln K^{\circ} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ par régression linéaire avec un coefficient de corrélation de $-0,9994$ on obtient:

$$\Delta_r H^{\circ} = 88,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^{\circ} = 85,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Exercice 11:

$$1) \text{ Pour cette réaction } \Delta_r G = \Delta_r G^{\circ} + RT \ln Q$$



avec $\Delta_r G_{\text{final}} \leq 0$ (équilibre la limite ou rupture d'équilibre)

$$\text{à l'équilibre on a } K^{\circ} = \frac{n_1}{n_{0,1} - n_1} \Rightarrow \boxed{n_{0,1} = n_1 \left(\frac{1}{K^{\circ}} + 1 \right) = 2,92 \text{ mol}}$$

2) $0 < m_0 < m_{0,1}$: FeO_S nur tot red. et l'équilibre est réalisé

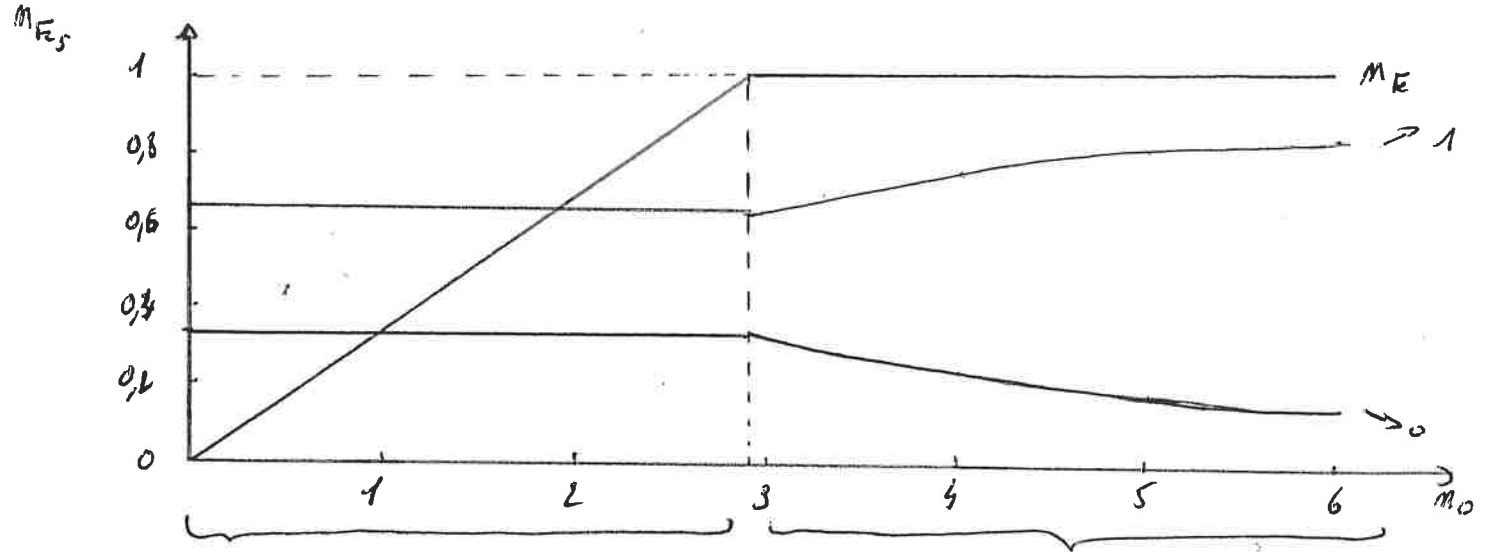
donc $k^0 = \frac{f}{m_0 - f} \Rightarrow f = \frac{k^0 m_0}{1 + k^0}$

$m_0 < m_{0,1}$

$$\begin{cases} m_{Fe_2} = \frac{k^0 m_0}{1 + k^0} = 0,34 m_0 \\ x_{H_2O} = f/m_0 = \frac{k^0}{1 + k^0} = 0,34 \\ x_{H_2} = 1 - \frac{f}{m_0} = \frac{1}{1 + k^0} = 0,66 \end{cases}$$

si $m_0 > m_{0,1}$ il y a rupture d'équilibre donc:

$$\begin{cases} n_{Fe_2} = n_1 = 1,00 \text{ mol} \\ x_{H_2O} = \frac{1}{m_0} \\ \begin{cases} x_{H_2} = 1 - \frac{1}{m_0} \end{cases} \end{cases}$$



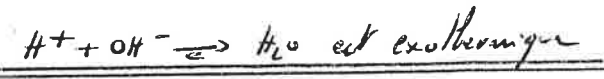
$\nu = 4 - 1 + 2 - 3 = 2$
la pression est fixe au début $p = \frac{n_0 RT}{V}$
T aussi

$\nu = 3 - 0 + 2 - 2 = 3$
petit T fixe
mais tirant donc x peut varier.

Le p_{H_2O} est constant x_{H_2O} et x_{H_2} ne varient donc pas

Exercice 12

1) Quand $T \uparrow$ $p_{K_e} \downarrow$ $K_e \uparrow$ donc $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ est favorisé de la 2 (1)
par un élévation de T° donc



Loi de Van't Hoff: $\frac{d \ln K_e}{dT} = \frac{\Delta_{enthalpie} H^\circ}{RT^2}$ $H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$ $\Delta_r H^\circ = -\Delta_{enthalpie} H^\circ$

$d \ln K_e = - \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \frac{dT}{T^2} \Rightarrow \ln K_e(323K) - \ln K_e(273K) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{323} - \frac{1}{273} \right)$
 $\Rightarrow \Delta_r H^\circ = -56,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ exothermique

$\ln K_e(308K) = \ln K_e(273K) + \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{308} - \frac{1}{273} \right) = 0$ $p_{K_e}(308K) = 13,71$

pH eau pure à 308K $\frac{p_{K_e}}{2} = 6,85$

Exercice 13

1) $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$ gaz total

initial	0,05	0,05	0	0,5
à l'équilibre (d = 90%)	$5 \cdot 10^{-3}$	0,025	0,075	0,475

$$K^0 = \frac{P_{SO_3}^L}{P_{O_2} P_{SO_2}^L} P^0$$

$$K^0 = \frac{x_{SO_3}^L}{x_{O_2} x_{SO_2}^L} P$$

$$P = \frac{n_{SO_3}^L n_{tot}}{n_{O_2} n_{SO_2}^L} \frac{P^0}{K^0} = 0,104 \text{ bar}$$

e) $\Delta_r V_g = -1$ donc qd $P \uparrow \rightarrow T$ est l'équilibre est favorisé de la sem \rightarrow donc le rendement augmente.

Il faut donc résoudre :

	$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$	gaz total		
initial	0,05	0,05	0,5	
à l'équilibre	$0,05(1-p)$	$0,05(1-\frac{p}{2})$	$0,05p$	$0,5 - 0,025p$

$$K^0 = \frac{(0,05p)^2 (0,5 - 0,025p)}{0,05(1-\frac{p}{2}) [0,05(1-p)]^2}$$

$$0,05 K^0 \left(1 - \frac{p}{2}\right) (1-p)^2 = p^2 (0,5 - 0,025p)$$

$p > 0,9$ on peut faire l'approximation $1 - \frac{p}{2} \approx 0,5$ et $0,5 - 0,025p \approx 0,475$

$$\Rightarrow 1-p = \sqrt{1,4 \cdot 10^{-3} p} \Rightarrow \boxed{p = 0,965} \text{ l'approximation est justifiée}$$

3) Après l'entrée d'air

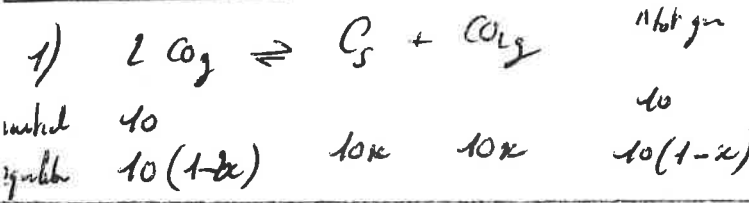
$n_{O_2}^0 = 0,0875 \text{ mol}$	$n_{N_2}^0 = 0,44 \text{ mol}$	$n_{tot}^0 = 0,5275 \text{ mol}$
$n_{SO_2}^0 = 0,005 \text{ mol}$	$n_{SO_3}^0 = 0,065 \text{ mol}$	

$$\Delta_r A = \Delta_r A^0 - RT \ln \frac{n_{SO_3}^L n_{tot}}{n_{SO_2}^L n_{O_2}} \frac{P^0}{P} = RT \ln K^0 - RT \ln Q = 1,25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$$

$$\Rightarrow dP > 0$$

\Rightarrow l'entrée d'air augmente le rendement de la réaction.

Exercice 14



$$K_1^0 = \frac{10x \cdot 10(1-x)}{10(1-2x)^2} \frac{p^0}{p}$$

$$K_1^0 = \frac{x(1-x)}{(1-2x)^2} \frac{p^0}{V}$$

à l'équilibre $10RT K_1^0 (1-2x)^2 = p^0 x V$

$$40RT K_1^0 x^2 - (40RT K_1^0 + p^0 V) x + 10RT K_1^0 = 0 \Rightarrow x = 0,551$$

$x = 0,454$

⇒ à l'équilibre $\begin{cases} n_{\text{C}} = n_{\text{CO}_2} = 4,54 \text{ mol} \\ n_{\text{CO}} = 0,91 \text{ mol} \end{cases}$

2) a) Dans la condition initiale $\Delta r_2 = RT \ln \frac{K_2^0}{Q_2}$ avec $Q_2 = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{CO}}}$

⇒ $\Delta r_2 = -14,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ donc la réaction se fait de gauche à droite

⇒ le german n'apparaît pas car trop de CO_2 présent

b) l'équilibre (2) s'établit pour $\Delta r_2 \geq 0$ soit $Q_2 \leq K_2^0$

soit $n_{\text{CO}_2} \leq K_2^0 n_{\text{CO}} = 0,8 n_{\text{CO}}$

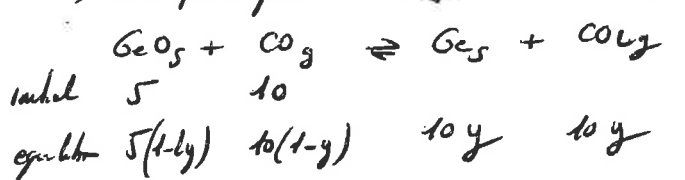
$$\left\{ \begin{aligned} K_1^0 &= \frac{n_{\text{CO}_2} (n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2})}{n_{\text{CO}}^2} \frac{p^0}{(n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2}) RT} \\ n_{\text{C}} + n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2} &= 10 = n_{\text{CO}} + 1,6 n_{\text{CO}_2} \end{aligned} \right.$$

donc à la limite $\begin{cases} n_{\text{CO}_2} = 0,8 n_{\text{CO}} \\ n_{\text{CO}} + 1,6 n_{\text{CO}} = 10 \end{cases}$

⇒ à la limite $\begin{cases} n_{\text{CO}} = 3,85 \text{ mol} \\ n_{\text{CO}_2} = 3,08 \text{ mol} \end{cases} \Rightarrow V_{\text{lim}} = \frac{K_1^0 RT}{p^0} \frac{n_{\text{CO}}^2}{n_{\text{CO}_2}} = 0,759 \text{ m}^3$

Au delà l'équilibre (2) s'établit.

c) Comparons pour $\Delta r_1 \leq 0$ avec $n_{\text{C}} = 0$ à l'équilibre



$K_2^0 = \frac{y}{1-y} = 0,8 \Rightarrow y = 0,444$

⇒ $n_{\text{CO}_2} = 5,56 \text{ mol}$ $n_{\text{CO}} = 4,44 \text{ mol}$

La condition s'écrit alors $RT \ln \frac{K_1^0}{Q_1} \leq 0$

$$\frac{K_1^0}{Q_1} \leq 1$$

$$K_1^0 \leq Q_1 \Rightarrow K_1^0 \leq \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{CO}}^2} \frac{p^0 V}{RT} \Rightarrow V \geq \frac{K_1^0 n_{\text{CO}}^2 RT}{n_{\text{CO}_2} p^0} = 1,10 \text{ m}^3$$

on a alors $\begin{cases} n_{\text{CO}_2} = n_{\text{Ge}} = 4,44 \text{ mol} \\ n_{\text{CO}} = 5,56 \text{ mol} \\ n_{\text{GeO}_2} = 0,56 \text{ mol} \end{cases}$

Exercice 15 a) eq (1): $k_1^0 = \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}\right)^4 = x_1^4$; de même on obtient $k_2^0 = x_2$ et $k_3^0 = x_3$
 or $\Delta_r G^0 = -RT \ln K^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$

on obtient par chaque équilibre réalisé:
 $\ln K^0 = -\frac{\Delta_r H^0}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r S^0}{R}$ En utilisant l'approximation d'Ellingham,

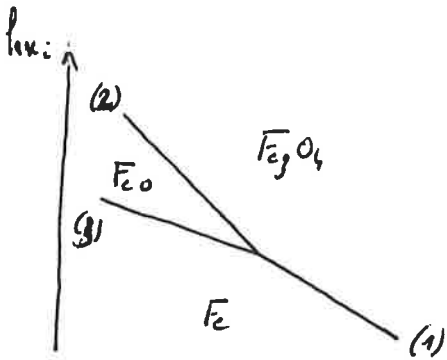
$$\ln x_1 = -\frac{\Delta_r H_1^0}{4R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r S_1^0}{4R}; \quad \ln x_2 = -\frac{\Delta_r H_2^0}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r S_2^0}{R}; \quad \ln x_3 = -\frac{\Delta_r H_3^0}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r S_3^0}{R}$$

b) Avec 2 points on retrouve l'équation de chaque droite

$$\ln x_1 = -\frac{4,58 \cdot 10^3}{T} + 4,44$$

$$\ln x_2 = -\frac{8,80 \cdot 10^3}{T} + 9,45$$

$$\ln x_3 = -\frac{3,32}{T} + 2,94$$



Sur chaque droite l'équilibre est réalisé donc les solides coexistent

au dessus de la droite $\ln x_i$ on a $\ln \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} > \ln \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}|_{eq}$

donc $Q_p > K_p^0$ donc la réaction est totale

donc le sens \leftarrow c'est donc le domaine d'existence de la sou oxydée

variance: si les 3 solides coexistent.

$$v' = 5 - 2 + 1 - 4 - 1 = -1$$

5 combits chimiques, 2 nbs de reactants, 1 nb de produit, 4 pannes d'at par un facteur d'équilibre, 1 rel. supplémentaire $k_1^0 = k_2^0$

Par une hypothèse fixe il y a donc nécessairement rupture d'équilibre $v' - 1 < 0$.

si un des solides dégageant

$$v = 4 - 1 + 1 - 3 = 1 \text{ d'où } \ln x \text{ dépend de } T.$$

c) A partir de eq $\ln x_i = f\left(\frac{1}{T}\right)$

$$\begin{cases} -\frac{\Delta_r H_1^0}{4R} = -4,58 \cdot 10^3 \\ \frac{\Delta_r S_1^0}{4R} = 4,44 \end{cases} \text{ donc } \begin{cases} \Delta_r H_1^0 = 152 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_r S_1^0 = 148 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{cases}$$

On $\Delta_r H_2^0 = 73,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\Delta_r S_2^0 = 77,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\Delta_r H_3^0 = 27,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\Delta_r S_3^0 = 44,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

d) A 670°C d'après le graphique tracé, FeO a un domaine de stabilité donc $Fe_2O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$

Cherchons la valeur m_1 de m pour laquelle il y aura rupture de l'équilibre (2)

A la limite de rupture $k_2^0 = \frac{x_2}{x_1} = 1$ et $k_3^0 = x_3 = 1/3$ donc $m_1 = 1 + k_2^0 = 1,33 \text{ mol}$

Cherchons la valeur m_2 de m en place de l'équilibre (2):

A la limite de m en place de l'équilibre (2) $k_3^0 = \frac{m_2 - 1}{1}$ et $k_3^0 = x_3 = 0,560$ donc $m_2 = 1 + k_3^0 = 1,56 \text{ mol}$

Cherchons la valeur m_3 de rupture de l'équilibre (3)

$k_3^0 = \frac{4}{m_3 - 1}$ donc $m_3 = \frac{4}{k_3^0} + 1 = 4 m_2 = 11,1 \text{ mol}$

de 0 à n_1 : l'équilibre (2) est réalisé donc $k_2^0 = \frac{z(n)}{y(n)}$

avec $y(n) = m - z(n)$ soit $k_2^0 = \frac{z(n)}{m - z(n)}$ soit

donc $y(n) = m - \frac{m k_2^0}{1 + k_2^0}$

$$\begin{aligned} z(n) &= \frac{m k_2^0}{1 + k_2^0} \\ y(n) &= \frac{m}{1 + k_2^0} \end{aligned}$$

de n_1 à n_2 : l'équilibre (1) est rompu vers la droite et le (3) vers la gauche donc

$$\begin{aligned} z(n) &= 1 \\ y(n) &= m - 1 \end{aligned}$$

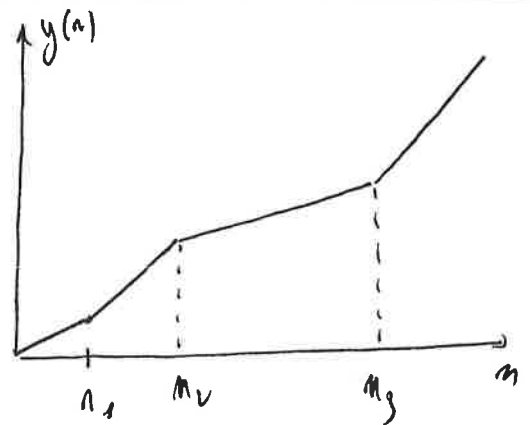
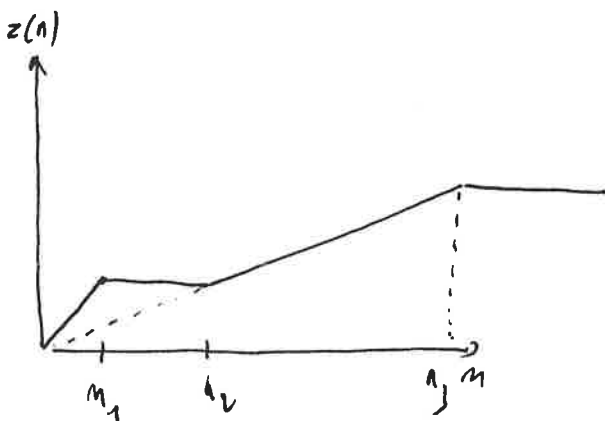
de n_2 à n_3 : l'équilibre (3) est réalisé donc $k_3^0 = \frac{z(n)}{y(n)}$

avec $y(n) = m - z(n)$ soit $k_3^0 = \frac{z(n)}{m - z(n)}$ soit

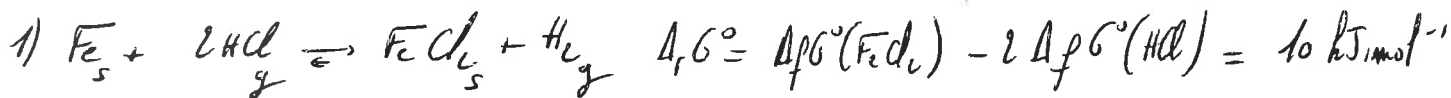
$$\begin{aligned} z(n) &= \frac{m k_3^0}{1 + k_3^0} \\ y(n) &= \frac{m}{1 + k_3^0} \end{aligned}$$

après n_3 , l'équilibre (3) est rompu vers la droite donc:

$$\begin{aligned} z(n) &= 4 \\ y(n) &= m - 4 \end{aligned}$$



Exercice 16:



$\Delta A_1 = -\Delta_r G^\circ - RT \ln \frac{p_{H_2} p_{HCl}^2}{p_{HCl}^2}$ avec $p_{H_2} = 0,15 \text{ bar}$
 $p_{HCl} = 0,75 \text{ bar}$

$\Rightarrow \Delta A_1 = 2,76 \text{ kJ mol}^{-1} < 0 \Rightarrow$ \leftarrow Fe non oxydés dans ces conditions

2) $\Delta A_2 \geq 0 \Leftrightarrow -\Delta_r G^\circ - RT \ln \frac{x_{H_2}}{x_{HCl}^2} \frac{1}{P} \geq 0$

$RT \ln \frac{1}{P} \leq -\Delta_r G^\circ - RT \ln \frac{x_{H_2}}{x_{HCl}^2}$

$\frac{1}{P} \leq \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) \frac{x_{HCl}^2}{x_{H_2}}$

$P \geq 1,36 \text{ bar}$

3) $\Delta A_3 \geq 0 \Leftrightarrow -\Delta_r G^\circ - RT \ln \frac{x_{H_2}}{(1-x_{H_2})^2} \geq 0$ à résoudre $\frac{x_{H_2}}{(1-x_{H_2})^2} \leq \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$

on résout donc l'équation :

$x_{H_2} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) (1-x_{H_2})^2$ dont les solutions sont : 0,21 et 4,88

Comme pour $x_{H_2} = 0,21$ il n'y a pas réaction alors la condition à vérifier est $x_{H_2} < 0,21$

Cela ressemble à un loi de modération mais ici on est à p et T constant donc c'est le cas où on ne peut rien prévoir.