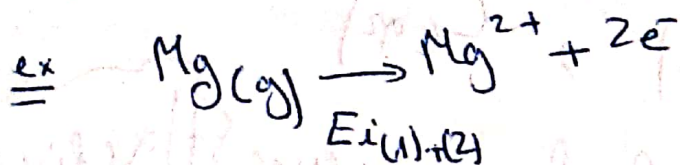


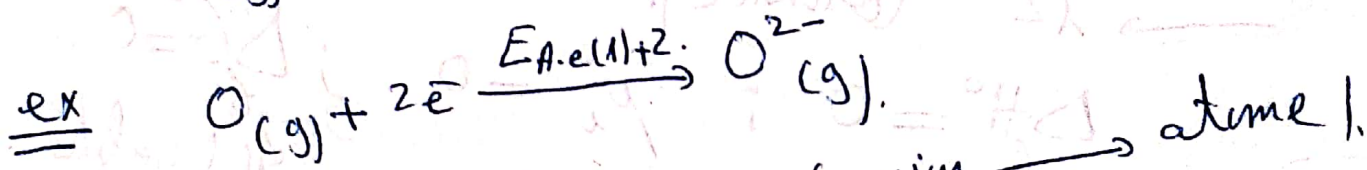
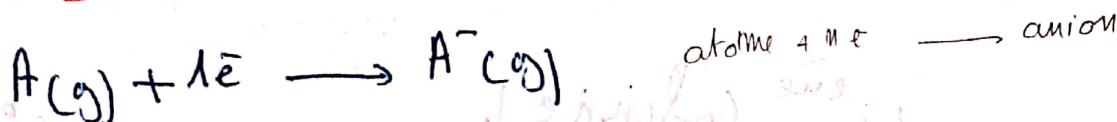
Thermodynamique.

Energie d'ionisation: $A(g) \longrightarrow A^+(g) + 1e^-$

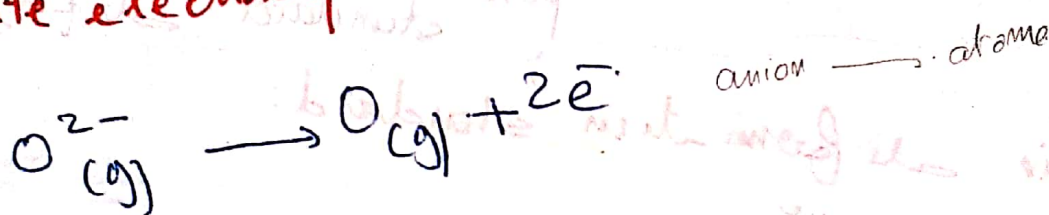
atome $\longrightarrow$ cation + $n e^-$



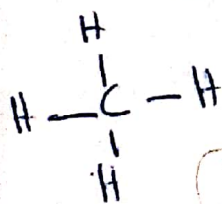
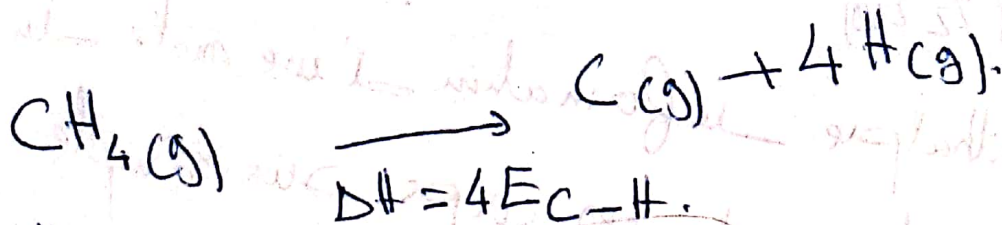
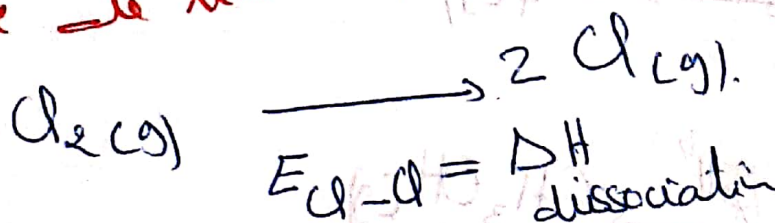
Energie d'attachement électronique $E_{A.e}$



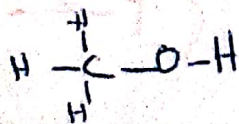
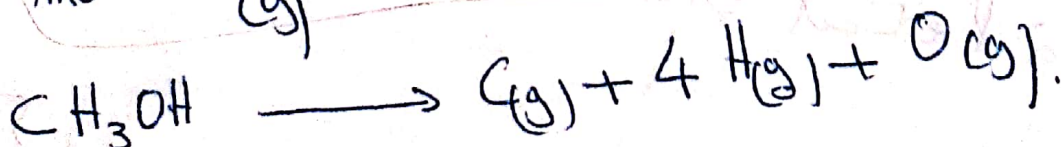
Affinité électronique $A.e.$ (anion $\longrightarrow$ atome |)



Energie de liaison:



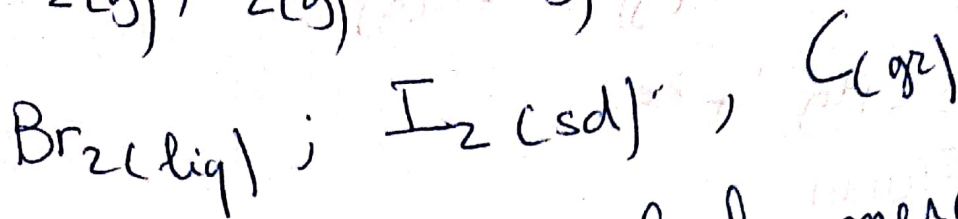
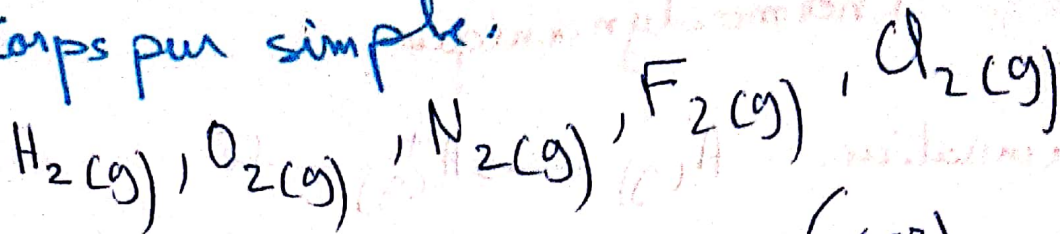
molécule (g) $\longrightarrow$ atomes (g)



$\Delta H = 3 E_{C-H} + E_{C-O} + E_{O-H}$

P-1-

Corps pur simple.



Métal $\rightarrow$ (csd) sauf le mercure $Hg(lig)$

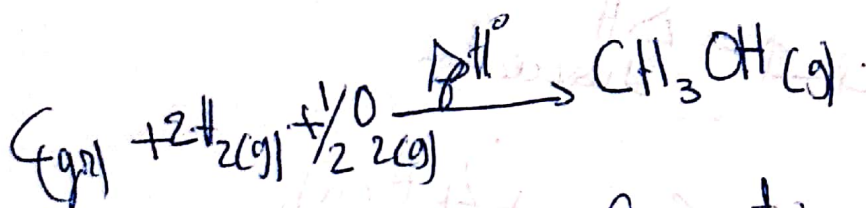
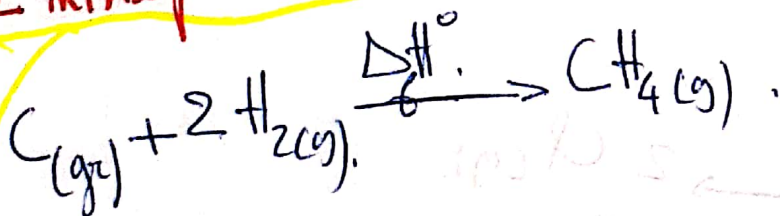
(1^{ère} $\rightarrow$ 12^{ème} colonne).

$\Delta H^\circ = 0; \mu_i^\circ = 0$

potential chimique standard.

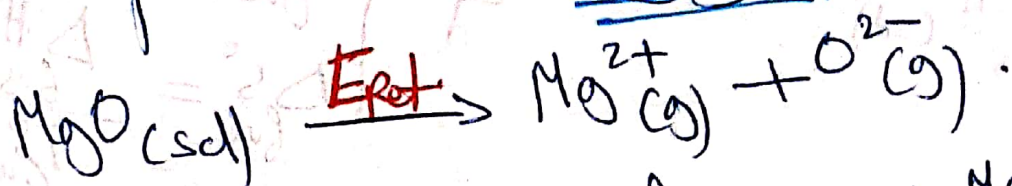
$\Delta G^\circ = 0$...
enthalpie libre de formation standard.

Enthalpie de formation standard:



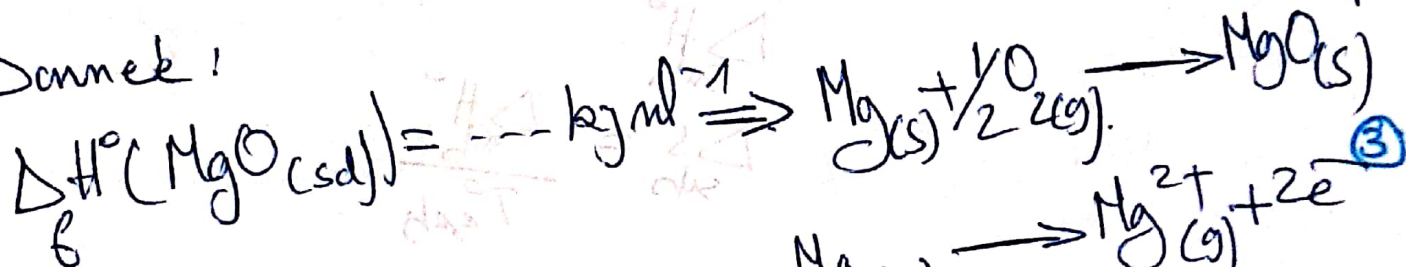
c'est l'enthalpie de formation d'une mole du composé à partir de ses corps pur simple pris à l'état standard.

Energie réticulaire: c'est l'enthalpie de dissociation d'une mole de ce composé à l'état solé en ses ions pris à l'état gazeux:



Calculer l'Energie réticulaire de MgO:

Données:

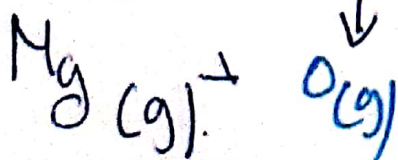
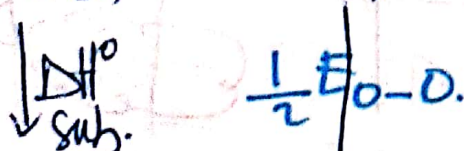
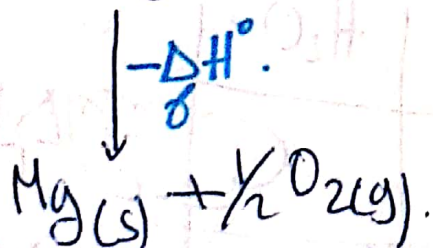
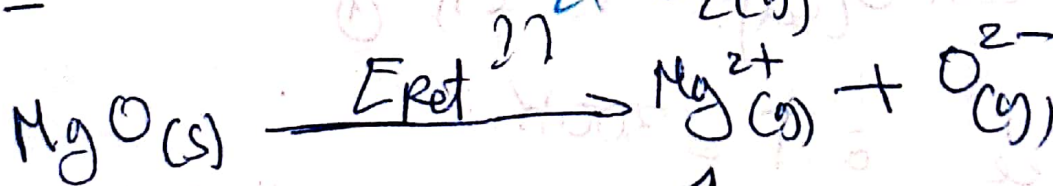
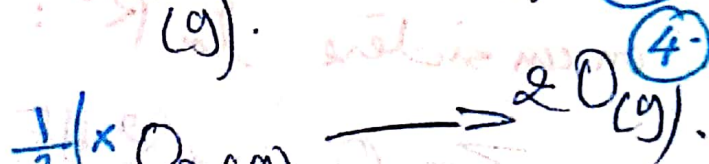
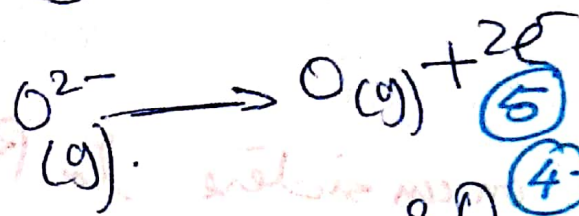
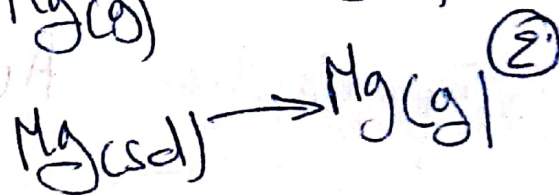
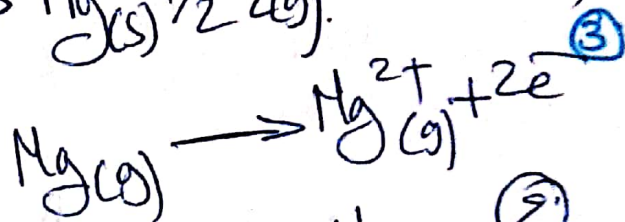


$$E_i(\text{Mg}) = \dots$$

$$\Delta H_{\text{sub}}^\circ = \dots$$

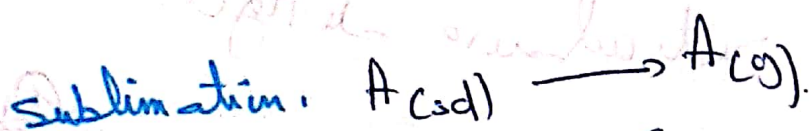
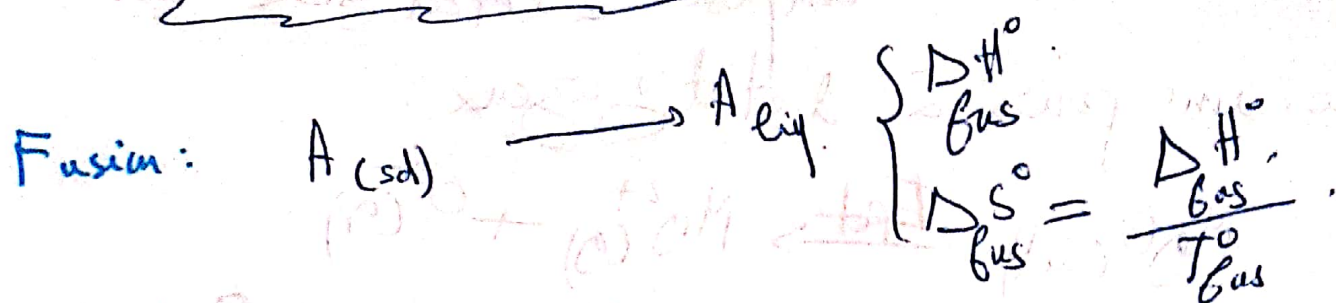
$$A.e(\text{O}) = \dots$$

$$E_{\text{O-O}} = \dots$$

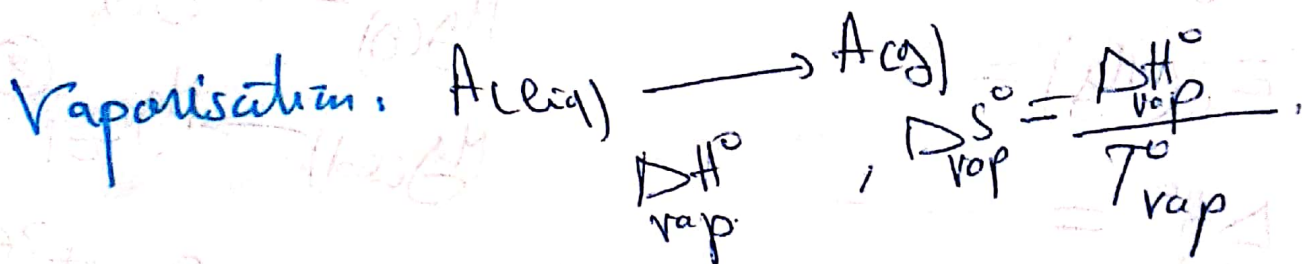


$$E_i(\text{Mg}) - A.e(\text{O})$$

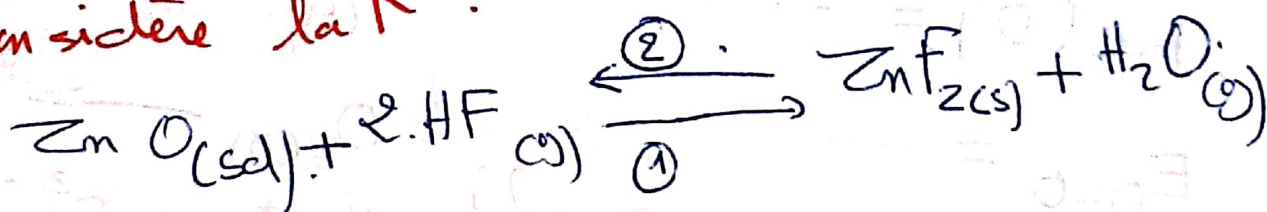
$$E_R = -\Delta_f H^\circ + \Delta_{\text{sub}} H^\circ + \frac{1}{2} E_{\text{O-O}} + E_i(\text{H}_g) - A \cdot e(0)$$



$$\Delta_{\text{sub}} H^\circ, \Delta_{\text{sub}} S^\circ = \frac{\Delta_{\text{sub}} H^\circ}{T_{\text{sub}}^\circ}$$



on considère la R° :



Donnée à $T = 300\text{K}$:

composé	ZnO	HF	ZnF ₂	H ₂ O
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$				$\Delta_f H^\circ = \dots$
$S^\circ (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$				$\Delta_f S^\circ = \dots$

$$\Delta_r H^\circ_{300} = \Delta_f H^\circ(\text{ZnF}_2(s)) + \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H^\circ(\text{ZnO}(s)) - 2 \Delta_f H^\circ(\text{HF}) = 102 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta_r H^\circ_{T'} = \Delta_r H^\circ_{T_0} + \int_{T_0}^{T'} \Delta_r C_p dT$$

$$\Delta_r C_p = C_p(\text{ZnF}_2) + C_p(\text{H}_2\text{O}) - C_p(\text{ZnO}) - 2C_p(\text{HF})$$

Rq Aucun changement d'état physique entre T_0 et T' .

$$* \Delta_r S^\circ_{300} = S^\circ(\text{ZnF}_2) + S^\circ(\text{H}_2\text{O}(g)) - S^\circ(\text{ZnO}(s)) - 2 S^\circ(\text{HF}(g))$$

$$\Delta_r S^\circ_{300} = -3,5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

A.N $\Delta_r S^\circ = -0,0035 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$$\Delta_r S^\circ_{T'} = \Delta_r S^\circ_{T_0} + \int_{T_0}^{T'} \frac{\Delta_r C_p dT}{T}$$

Donner l'expression de l'enthalpie libre standard en fonction de la température:

on a $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$.

$\Rightarrow \Delta_r G^\circ(T) = 102 + 0,0035 \times T \text{ (kJ.l}^{-1}\text{)}$

Rq

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta_r H^\circ > 0 ; \text{ La R}^\circ \text{ est endothermique.} \\ \Delta_r H^\circ < 0 ; \text{ " exothermique.} \\ \Delta_r H^\circ = 0 ; \text{ La R}^\circ \text{ est athermique.} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta_r S^\circ > 0 ; \text{ Désordre } \uparrow \\ \Delta_r S^\circ < 0 ; \text{ Désordre } \downarrow \end{array} \right.$$

signe de $\Delta_r S^\circ =$ signe de $\Delta n(g)$.

on $\Delta n(g) = 1 - 2 = -1 < 0 \Rightarrow \Delta_r S^\circ < 0$.

P-6-

énergie interne — l'ue R!

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r U^\circ + \Delta n(g) RT$$

↗ m unite'

Rq à $T = 298K$ on a :

	ZnO	ZnF ₂	HF	H ₂ O
$\Delta_f H^\circ (kJ \cdot mol^{-1})$				
$p^\circ (bar)$				

ou ΔG°

$\Delta_r H^\circ = 102$

$\Delta_r G^\circ_{298} = \dots$

Donner l'expression $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T(\Delta_r S^\circ)$

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

d'après le tableau :

$$\Delta_r G^\circ_{298} = p^\circ(ZnF_2) + p^\circ(H_2O) - p^\circ(ZnO) - 2p^\circ(HF)$$

$$\Delta_r G^\circ_{298} = \dots \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{à } T = 298 \text{ K} \cdot \Delta_r G_{298}^\circ = \Delta_r H^\circ - 298 \Delta_r S^\circ$$

$$\Rightarrow \Delta_r S^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ - \Delta_r G_{298}^\circ}{298} = -0,0035 \text{ kJ K}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta_r G_T^\circ = 102 + 0,0035 \times T \text{ (kJ K}^{-1}\text{)}$$

enthalpie libre $\rightarrow R^\circ, \Delta_r G,$

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

à l'équilibre $\Delta_r G = 0 = \Delta_r G^\circ + RT \ln K$

$$\Rightarrow \Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

$$\Rightarrow \Delta_r G = -RT \ln K + RT \ln \Pi$$

$$\Rightarrow \Delta_r G = RT \ln \frac{\Pi}{K}$$

si $\pi < K \rightarrow \Delta_r G < 0$, la R° évolue ds
le sens direct.

$\pi > K$; $\Delta_r G > 0$, R° évolue ds
le sens inverse.

$\pi = K$; équilibre.

$$K = \exp \left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{R \times T} \right) !$$

Affinité d'une R° :

$$A = -\Delta_r G$$

$$\text{c.a d} \quad A = RT \ln \frac{K}{\pi}$$

Loi d'action de masse de cet équilibre.

$$K = \frac{a_{\text{ZnF}_2(s)}^1 a_{\text{H}_2\text{O}(g)}}{a_{\text{ZnO}(sd)}^4 a_{\text{HF}(g)}^2}$$

{P-9}

$$K = \frac{P_{H_2O} J_{eq} / p^0}{P_{HF}^2 J_{eq} / p^0} = \frac{P_{H_2O} J_{eq} \cdot p^0}{P_{HF}^2 J_{eq}}$$

Variance: $F = (c - r - k) + (P - \varphi)$.

- c : nombre de **constituants**:
- r : nombre de **relations** entre les paramètres intensifs ($r=0$).
- k : nombre d'équilibre chimique $k=4$.
- P : nombre de **Paramètres physiques** (T et P).
- φ : nombre de phases: chaque phase condensée sera comptée par 1.

$$F = (4 - 0 - 1) + (2 - 3)$$

$F = 2$. il faut choisir 2 paramètres intensifs et indépendants pour décrire tout l'état du système.

Paramètres intensifs: $T, P, X_i, \mu_i, \rho, C_i, \dots$

" extensifs: $V, n, m, \dots$

$P-10-2$

1) Peut-on choisir T, P ??

oui, car T et P sont 2 paramètres $\overset{\text{int}}{\text{int}}$ et indépendants. commun

2) Peut-on choisir P_{HF} et X_{HF} ??

oui, car P_{HF} et X_{HF} sont 2 paramètres intensifs et indépendants.

3) Peut-on choisir P, T et V ??

oui, car P et T sont 2 paramètres intensifs et V est 1 seul paramètre extensif.

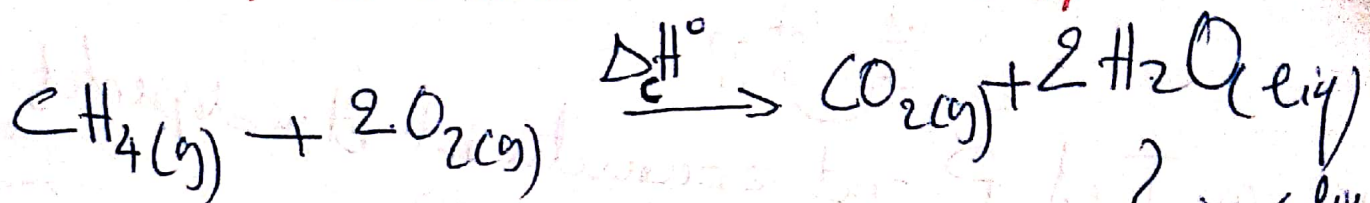
4) Peut-on choisir P, T, n_{H_2O} et V ??

non, car on a 3 paramètres intensifs ($\text{or } F=2$)

$$\frac{n_{H_2O}}{V} = [H_2O(g)]$$

P-11

Ecrire la R^o → combustion de CH₄(g)



$$\hookrightarrow X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}} = 1$$

$$F = (4 - 0 - 1) + (2 - 2) = 3$$

$$F = 3$$

1) $X_{\text{CH}_4}^{\text{int}}, X_{\text{O}_2}^{\text{int}}, X_{\text{CO}_2}^{\text{int}}$??

Non, car $X_{\text{CH}_4}, X_{\text{CO}_2}$ et X_{O_2} sont 3 paramètres inter

mais liés car

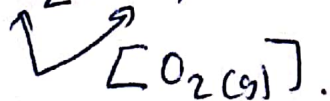
$$X_{\text{O}_2} + X_{\text{CO}_2} + X_{\text{CH}_4} = 1$$

2) $P_{\text{O}_2}, P_{\text{CO}_2}, P_{\text{CH}_4}$

oui, car ils sont 3 intensifs et indépendants.

$$P_{\text{O}_2} + P_{\text{CO}_2} + P_{\text{CH}_4} = P_t \text{ inconnu. ??}$$

3) $P_{\text{O}_2}, n_{\text{O}_2}, V, T$??



Non, car P_{O_2}, T et $[\text{O}_2(\text{g})]$ sont 3 paramètres intensifs

mais liés car $P_{\text{O}_2} V = n_{\text{O}_2} RT$.

Loi de modération:

- une $\uparrow$ de la température déplace l'équilibre dans le sens **endo**.
- une $\uparrow$ de la pression déplace l'équilibre dans le sens de la $\downarrow$ de $n(g)$.
- une addition de $\text{CH}_4(g)$: sens direct.
- " " $\text{CO}_2(g)$: " inverse.
- " " $\text{H}_2\text{O}_{\text{liq}}$: Pas d'évolution
car $a_{\text{H}_2\text{O}(\text{liq})} = 1$.
- addition d'un gaz inerte à $T = \text{cte}$.
 - à $V = \text{cte}$ pas d'évolution.
 - à $P = \text{cte}$: l'équilibre se déplace dans le sens d'augmentation de $n(g)$: inverse.

- Van 't Hoff:

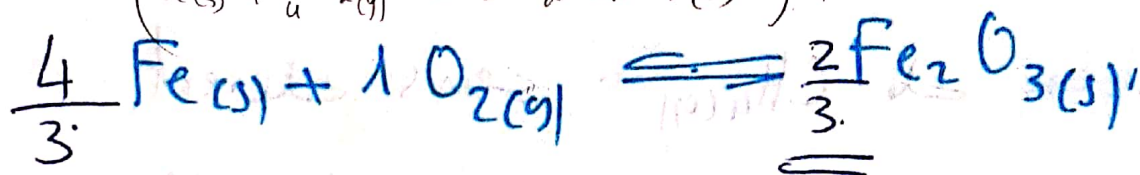
$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

$$\int_{K_{T_1}}^{K_{T_2}} d \ln K = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln \frac{K_{T2}}{K_{T1}} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Rq Ecrire la R^o d'oxydation d'une

mole de Fe(s) en Fe₂O₃(sd) :



$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \Pi \quad \left\{ \begin{array}{l} \Pi = \frac{a_{\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})}^{2/3}}{a_{\text{O}_2} a_{\text{Fe(s)}}^{4/3}} \end{array} \right.$$

$$\Delta_r G = -RT \ln K + RT \ln \Pi$$

$$= RT \ln \frac{\Pi}{K}$$

$$= RT \ln \frac{P_{\text{O}_2(\text{eq})}}{P_{\text{O}_2}}$$

$$\Pi = \frac{p^\circ}{P_{\text{O}_2}}$$

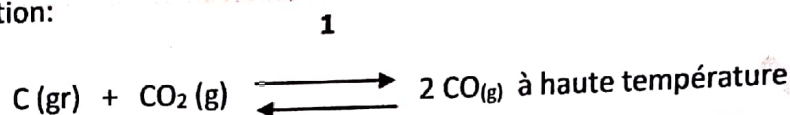
L'oxydation du fer est possiblessi $\Delta_r G < 0$

La Réduction de Fe₂O₃ " " $\Delta_r G > 0$

SERIE N°6 : Revision 2

Exercice 1

On considère la réaction:



1. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre à 1000K .
2. Comment se déplace l'équilibre sous l'effet de l'addition d'un gaz inerte à température et pression constantes.
3. On considère des systèmes contenant uniquement les substances figurants dans l'équation chimique .

a- Calculer leur variance. Donner la signification de la valeur trouvée.

b- Peut-on choisir arbitrairement pour un tel système :

i: la température , la pression et la quantité de $\text{CO}_2\text{(g)}$?

ii : les fractions molaires de $\text{CO}_2\text{(g)}$ et de CO(g) ?

4. Dans un récipient de volume constant et égal à un litre, initialement vide et maintenu à la température de 1000K , on place 0,4 mol de $\text{CO}_2\text{(g)}$, 0,1 mol de CO(g) et 0,5 mol de carbone.

a- Dans quel sens évolue ce système ?

b- Poser l'équation qui permet de déterminer la composition finale du système . La résolution de cette équation donne les deux valeurs suivantes : $x_1 = 0,013$ et $x_2 = 0,21$. Quelle valeur faut-il choisir ?

On donne :

$$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} ; R = 2 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$R = 0,082 \text{ (atm)} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On dispose des données thermodynamiques suivantes valables à 298K :

Composés « i »	C(gr)	$\text{CO}_2\text{(g)}$	CO(g)
$\Delta_f H^\circ$, en kJ mol^{-1}	-	-393,5	-110,5
S°_i en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	5,7	213,8	197,7

Exercice 2

Données numériques :

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Données thermodynamiques à 298,15, supposées indépendantes de la température

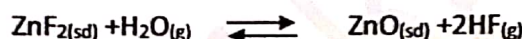
	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{HF}(\text{g})$	$\text{ZnF}_2(\text{s})$	$\text{ZnO}(\text{s})$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ mol}^{-1})$	-241,8	-273,3	-764,4	-350,5
$S^\circ_{298 \text{ K}} (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$	188,8	173,8	73,7	40,3
Potentiel chimique standard	-228,4	-270,5	?	-321,3

$\rightarrow \Delta_r H^\circ$

$\rightarrow \Delta_r S^\circ$

$\rightarrow \Delta_r G^\circ_{(298,15 \text{ K})}$

On se propose d'étudier la réaction d'obtention de $\text{HF}_{(\text{g})}$ à partir de $\text{ZnF}_{2(\text{sd})}$



1) Dans quel sens évolue le système initialement à l'équilibre lors:

1-a) d'une compression à température constante ?

1-b) d'une faible addition de $\text{ZnF}_{2(\text{sd})}$ à température et volume constants ?

2) En précisant la signification de chaque terme, donner l'expression puis calculer la variance d'un système contenant seulement les substances écrites dans l'équation chimique ci-dessus ?

3) Peut-on choisir arbitrairement pour ce système :

3-a) le volume, la température et la pression partielle de HF ? Justifier.

3-b) la pression partielle de HF (p_{HF}) et la fraction molaire d'eau en phase vapeur ($y_{\text{H}_2\text{O}}$) ? Justifier.

4) Donner l'expression de la loi d'action de masse pour cet équilibre.

5) Calculer l'enthalpie standard de la réaction à 298,15K.

6) Calculer l'entropie standard de la réaction à 298,15K.

7) En déduire l'expression de $\Delta_r G^\circ$ en fonction de la température T.

7-a) Calculer la valeur de $\Delta_r G^\circ$ à 298,15K.

phase condensée :
→ liquide
→ solide

compression $\rightarrow P \uparrow$

fraction molaire
→ état vapeur : y
→ liquide : x

7-b) Déduire la valeur du potentiel chimique standard à 298,15K de $\text{ZnF}_2(\text{sd})$

8) 8-a Montrer que l'expression donnant la constante d'équilibre en fonction de la température s'écrit sous la forme :

$$\ln(K^\circ_T) = A - B/T$$

8-b- Déterminer les valeurs de A et B, sachant que $K^\circ_{842} = 0,61$ et $\Delta_r H^\circ = 109,1 \text{ KJmol}^{-1}$.

8-c- Sous la pression de 1 bar et à $T = 842\text{K}$, la phase vapeur contient 46% molaire d'eau. Déterminer la température pour laquelle on enrichit la phase vapeur en eau jusqu'à la composition 70%.

Exercice N 3

Données

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Pression standard $p^\circ = 1\text{bar}$

1 bar $\approx$ 1 atm

On supposera que l'air est formé par 20% de O_2 .

Les solutions aqueuses sont traitées dans le cadre des solutions diluées.

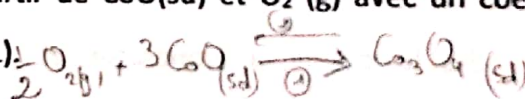
A 298K

	O_2	$\text{CoO}(\text{sd})$	$\text{Co}_3\text{O}_4(\text{sd})$
$\Delta_f H^\circ_{298 \text{ K}} (\text{kJ mol}^{-1})$	0	-238	-891
$S^\circ_{298 \text{ K}} (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$	205	53	103

$\rightarrow \Delta_r H^\circ$

$\rightarrow \Delta_r S^\circ$

1) Ecrire l'équation bilan d'obtention de Co_3O_4 à partir de $\text{CoO}(\text{sd})$ et $\text{O}_2(\text{g})$ avec un coefficient stœchiométrique 1/2 pour le dioxygène (réaction 1):



2) Etablir l'expression puis calculer à 298K :

a) L'enthalpie standard de la réaction (1).

b) L'entropie standard de la réaction (1).

3) Quel est l'effet d'une augmentation de la température sur l'équilibre d'équation (1) ? Justifier ?

4) On considère que l'enthalpie standard et l'entropie standard de la réaction (1) sont indépendantes de la température.

a) Exprimer la pression partielle d'équilibre en oxygène à la température T ; notée $P_{\text{O}_2\text{éq}}$; en fonction de P° , T, R, et $\Delta_r G^\circ_T$.

b) Calculer ($P_{\text{O}_2\text{éq}}$) à $T = 298\text{K}$ et commenter le résultat.

5) La pression partielle en O_2 (g) est fixée à une valeur quelconque P_{O_2} .

- Exprimer l'enthalpie libre de la réaction (1) à température T , en fonction de R , T , P_{O_2} et P_{O_2eq} .
- Calculer sa valeur à $T = 298K$, quand la pression partielle en oxygène est $P_{O_2} = 0,2$ bar.
- Que peut-on dire de l'oxydation du $CoO(sd)$ à l'air libre.

Exercice N 4

La pression de O_2 dans l'air est $P_{O_2} = 0,2$ bar

A 298K

	Potentiel chimique standard μ° (Kj/mol)	Entropie molaire standard S° (Jmol $^{-1}$ K $^{-1}$)	Enthalpie molaire standard $\Delta_f H^\circ$ (KJmol $^{-1}$)
Au(sd)	0	47,4	0
Au ₂ O ₃ (sd)	163,3	125	?
O ₂	0	205,3	0

1) Ecrire l'expression qui permet le calcul d'enthalpie libre G d'un système à plusieurs constituants, à partir de la quantité de matière n_i et du potentiel chimique μ de chaque constituant?

2) Dans le cas d'une réaction chimique entre ces constituants, écrire l'expression de l'avancement de cette réaction?

3) Sachant que l'opérateur "grandeur de la réaction" est $\Delta_r = (\partial / \partial \xi)$, donner l'expression de l'enthalpie libre standard de la réaction $\Delta_r G^\circ$ en fonction des potentiels chimiques standard des constituants?

4) pour une température inférieure à 1337K, écrire l'équation de la réaction d'oxydation de l'or solide en Au₂O₃(sd) dans une mole de O₂.

5) Déterminer l'enthalpie standard de formation de Au₂O₃(sd) à 298K.

6) Donner l'expression numérique de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ de la réaction étudiée en fonction de la température, dans l'intervalle de température [298-1337K]?

7) Donner l'expression puis calculer la pression de corrosion (P_{O_2} à l'équilibre) de l'or à 298K.

8) l'or est-il corrodé par le dioxygène de l'air à 298K.

5/10 pour
peut résoudre Au₂O₃
de l'air
ou $\Delta_r G^\circ$

enthalpie système

$$H = \sum n_i H_{mi}$$

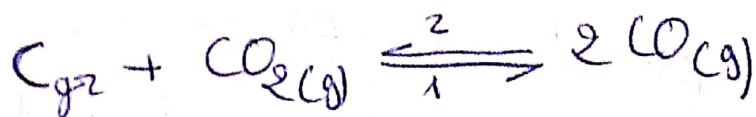
Reaction $\Delta_r H^\circ$

corrosion oxydation

$$V_t = \sum n_i V_{mi}$$

avancement: reactif: coeff $\ominus$
produit: coeff $\oplus$

Ex 1 P 1



1) $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln K$

à l'équilibre $\Delta_r G = 0 = \Delta_r G^\circ + RT \ln K$

$$K = \exp \frac{-\Delta_r G^\circ}{R \times T} \quad / \quad \Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

$$\Delta_r H^\circ = 2 \Delta_f H^\circ(\text{CO}) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_{\text{gr}}) - \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2)$$

$$\Delta_r H^\circ = 172,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = 2 S^\circ(\text{CO}) - S^\circ(\text{CO}_2) - S^\circ(\text{C}_{\text{gr}})$$

$$\Delta_r S^\circ = 0,1759 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta_r G_{1000}^\circ = -3,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow K_{1000}^\circ = 1,5$$

2) $F = (c - r - k) + (P - f)$

$$= (3 - 0 - 1) + (2 - 2)$$

$$F = 2$$
 , il faut choisir 2 paramètres intensifs

et indépendants pour définir tout l'état du système.

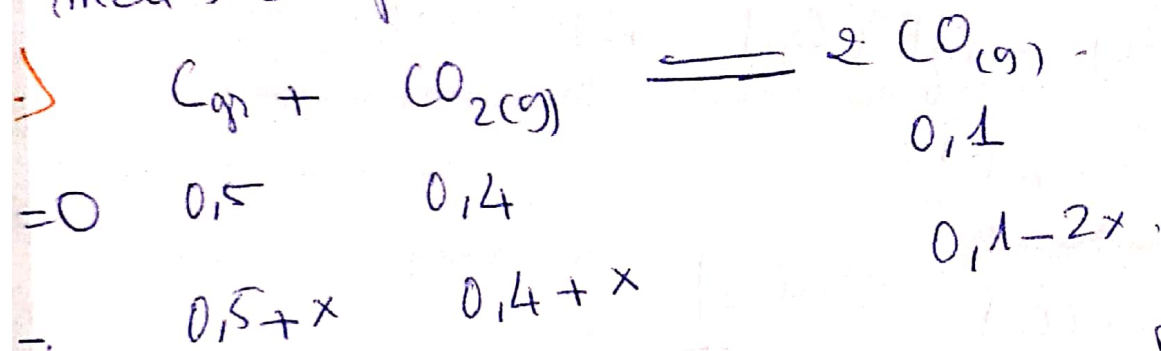
b) i) $T, P, n_{CO_2(g)}$:
 int int $\rightarrow$ 1 seul extensif

$$\left\{ \begin{array}{l} PV = nRT \\ \downarrow \\ \text{incom.} \end{array} \right.$$

ii), car T et P sont 2 paramètres intensifs et
 indépendants et n_{CO_2} est un seul paramètre extensif

iii). $X_{CO_2(g)}^*$ $\rightarrow$ $X_{CO(g)}^{oui}$

non, car X_{CO_2} et $X_{CO(g)}$ sont 2 paramètres intensifs
 mais dépendants, car $X_{CO} + X_{CO_2} = 1$.



a) $\Pi = \frac{a_{CO(g)}^2}{a_{Cgr} a_{CO_2(g)}}$

$$a_{CO(g)} = \frac{P_{CO}}{P^0}$$

$$a_{CO_2} = \frac{P_{CO_2}}{P^0}$$

$$\Pi = \frac{P_{CO}^2}{P^0 P_{CO_2}}$$

$$T_{1000} = 2,05 > K_{1000} = 1,1$$

L'équilibre se déplace
 dans le sens inverse

$$P_{CO} = \frac{n_{CO} RT}{V}$$

$$= \frac{0,1 \times 0,082 \times 1000}{1}$$

$$P_{CO} = 8,2 \text{ atm}$$

$$P_{CO_2} = \frac{0,4 \times 0,082 \times 100}{1}$$

$$= 32,8 \text{ atm}$$

$$b). K_{1000} = 1, r = \frac{P(O)_{eq}}{P^0 P_{O_2}(eq)}$$

$$1,5 = \frac{(0,1-x)^2 \left(\frac{RT}{V}\right)^2}{1 (0,4+x) \left(\frac{RT}{V}\right)}$$

$$\Rightarrow 328x^2 - 39,8x + 0,22 = 0$$

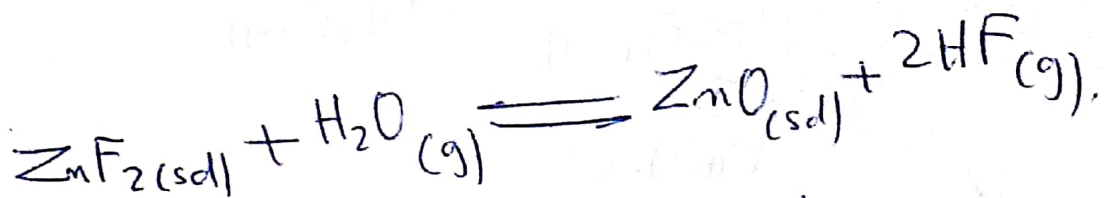
$$x_1 = 0,013$$

$$x_2 = 0,21 \rightarrow n(O)_{eq} = 0,1 - 2 \times 0,21 < 0$$

$\Rightarrow$ impossible

$$\Rightarrow x_1 = 0,013$$

Ex 2



1) a) une compression ($P \uparrow$) déplace l'équilibre dans le sens de la b de mg : sens inverse.

b) (+) $ZnF_2(s)$: Pas d'effet car $a_{ZnF_2(s)} = 1$

$$2) F = (c - r - k) + (P - f) = (4 - 0 - 1) + (2 - 3) = 2$$

$\left\{ \begin{array}{l} c: \text{nombre de constituant} \\ r: \text{nombre de relation entre les paramètres intensifs} \\ k: \text{nombre d'équilibre chimique} \end{array} \right.$

P : nbre de paramètres physiques T et P .
 φ : " " " phases: etc.

a) $V, T, P_{HF} ??$

oui, car P_{HF} et T sont 2 paramètres int et in depends et V est un seul paramètre ext.

b) P_{HF}^* et $y_{H_2O} = X_{H_2O}^{vap}$

oui, car P_{HF} et y_{H_2O} sont 2 paramètres int et indépendants.

$$P_{HF} = (1 - X_{H_2O}^{vap}) \times P_t$$

incom.

4). $K = \frac{a_{ZnO(s)}^2 a_{HF(g)}^2}{a_{ZnF_2(s)} a_{H_2O(g)}}$

$$K = \frac{P_{HF}^2}{P^0 P_{H_2O}}$$

5). $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(ZnO) + 2\Delta_f H^\circ(HF) - \Delta_f H^\circ(H_2O) - \Delta_f H^\circ(ZnF_2)$

$$\Delta_r H^\circ = 109,1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$6) \Delta_r S^\circ = S^\circ(\text{ZnO}) + 2S^\circ(\text{HF}) - S^\circ(\text{ZnF}_2) - S^\circ(\text{H}_2\text{O})$$

$$\Delta_r S^\circ = 0,1254 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$7) \Delta_r G^\circ = 109,1 - 0,185 \times T \quad (\text{kJ mol}^{-1})$$

$$a) \Delta_r G^\circ_{298,15} = 71,71 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$b) \Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ$$

$$= \mu^\circ(\text{ZnO}) + 2\mu^\circ(\text{HF}) - \mu^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \mu^\circ(\text{ZnF}_2)$$

$$\Rightarrow \mu^\circ(\text{ZnF}_2) = -705,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$8) a) \Delta_r G^\circ = -RT \ln K \Rightarrow \ln K = -\frac{\Delta_r G^\circ}{R \times T}$$

$$\ln K = \frac{-(\Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ)}{R \times T}$$

$$\ln K = \frac{\Delta_r S^\circ}{R} - \frac{\Delta_r H^\circ}{R \times T}$$

$$\Rightarrow \ln K = A - \frac{B}{T}$$

$$b) B = \frac{109,1}{2,314 \times 10^{-3}} = 13122$$

$$\ln 0,61 = A - \frac{13122}{842} \Rightarrow A = 15,04$$

$$\ln K = 15,04 - \frac{13122}{T}$$

$$c) \begin{cases} P = 1 \text{ bar} \\ T = 242 \\ y_{\text{H}_2\text{O}} = 0,46 \\ y_{\text{HF}} = 0,54 \end{cases} \longrightarrow \begin{cases} P = 1 \text{ bar} \\ T' = ?? \\ y'_{\text{H}_2\text{O}} = 0,7 \\ y'_{\text{HF}} = 0,3 \end{cases}$$

$$K' = \frac{P_{\text{HF}}'^2}{P^\circ P_{\text{H}_2\text{O}}'}$$

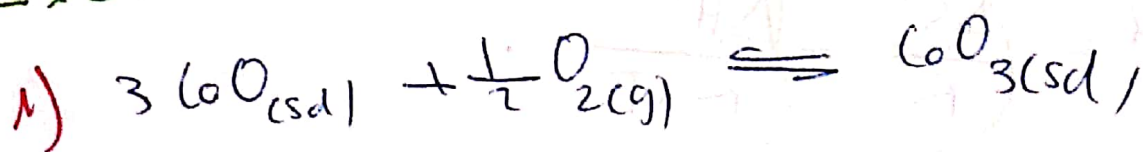
$$\begin{aligned} P_{\text{HF}}' &= y_{\text{HF}}' P_t = 0,3 \text{ bar} \\ P_{\text{H}_2\text{O}}' &= y_{\text{H}_2\text{O}}' P_t = 0,7 \text{ bar} \end{aligned}$$

$$K' = 0,128$$

$$\Rightarrow \ln 0,128 = 15,04 - \frac{13122}{T'}$$

$$T' = 732,5 \text{ K}$$

Ex 3:



$$\begin{aligned} 2) a) \Delta_r H^\circ &= \Delta_f H^\circ(\text{Co}_3\text{O}_4) - \frac{1}{2} \Delta_f H^\circ(\text{O}_2) - 3 \Delta_f H^\circ(\text{CoO}) \\ &= -6177 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$b) \Delta_r S^\circ = -0,056 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

{P-6-

3) une $\uparrow$ de la température couple l'équilibre
dans le sens ~~de la~~ endothermique : inverse.

$$4) a) \Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \Pi \quad \text{or } \Pi = \frac{a_{\text{O}_2}^{\text{O}_3(s)}}{a_{\text{O}_2}^3 (a_{\text{O}_2})^{1/2}}$$

$$\Pi = \left(\frac{P^\circ}{P_{\text{O}_2}} \right)^{1/2}$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + \frac{RT}{2} \ln \left(\frac{P^\circ}{P_{\text{O}_2}} \right)$$

b). à l'équilibre

$$\Delta_r G = 0 = \Delta_r G^\circ + \frac{RT}{2} \ln \frac{P^\circ}{P_{\text{O}_2}(\text{eq})}$$

$$\ln \frac{P_{\text{O}_2}(\text{eq})}{P^\circ} = \frac{2 \Delta_r G^\circ}{R \times T}$$

$$\Rightarrow P_{\text{O}_2}(\text{eq}) = P^\circ \exp \left[\frac{2 \Delta_r G^\circ}{R \times T} \right]$$

$$\text{or } \Delta_r G_{298}^\circ = -177 + 0,056 \times 1000$$

$$= -121 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$P_{\text{O}_2}(\text{eq}) = 1,2 \times 10^{-46} \text{ atm}$$

$$5) a) \Delta_r G = \Delta_r G^\circ + \frac{RT}{2} \ln \left(\frac{P^\circ}{P_{O_2}} \right)$$

$$= -RT \ln \left(\frac{P^\circ}{P_{O_2} e^4} \right) + RT \ln \left(\frac{P^\circ}{P_{O_2}} \right)$$

$$= \frac{RT}{2} \ln \left(\frac{P_{O_2} e^4}{P_{O_2}} \right) \rightarrow \text{vs l'air}$$

$$b) \Delta_r G_{298} = \frac{8,314 \cdot 10^{-3} \times 298}{2} \ln \frac{1,2 \cdot 10^{-46}}{0,2} < 0.$$

c) car $\Delta_r G < 0 \Rightarrow$ ^{oui !} l'oxydation de $Co(s)$

vs l'air est possible.

Rq : est-ce que la décomposition de $Co_3O_4(s)$ est possible ??

Non, car $\Delta_r G \text{ est } < 0.$

pour que $Co_3O_4(s)$ se décompose il

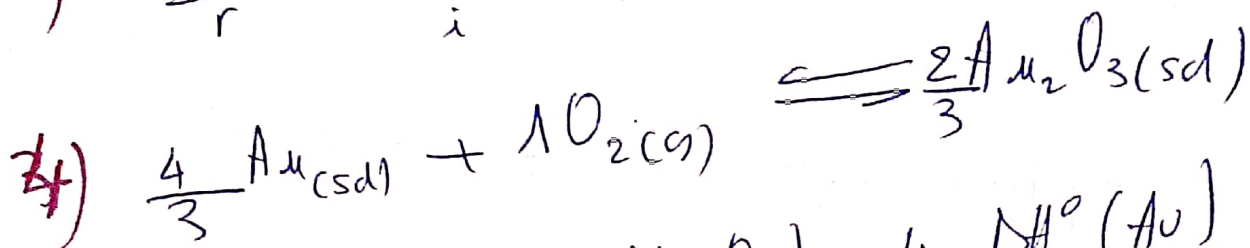
faut q $\Delta_r G > 0.$

Ex. 4

$$1) \quad G = \sum_i n_i \mu_i$$

$$2) \quad \gamma = \frac{n_i(t) - n_i(t=0)}{\gamma_i}$$

$$3) \quad \Delta_r G^\circ = \sum_i \mu_i \nu_i^\circ$$



$$5) \quad \Delta_r H^\circ = \frac{2}{3} \Delta_f H^\circ (\text{Au}_2\text{O}_3) - \frac{4}{3} \Delta_f H^\circ (\text{Au}) - \Delta_f H^\circ (\text{O}_2)$$

$$\Delta_r H^\circ = \frac{2}{3} \Delta_f H^\circ (\text{Au}_2\text{O}_3)$$

$$\Delta_r G^\circ = \frac{2}{3} \mu^\circ (\text{Au}_2\text{O}_{3(s)}) - \mu^\circ (\text{O}_2) - \frac{4}{3} \mu^\circ (\text{Au})$$

$$\Delta_r G^\circ_{297} = 108,86 \text{ kJ} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = \left(\frac{2}{3} (125) - 205,3 - \frac{4}{3} \times 47,3 \right) 10^{-3}$$

$$\Delta_r S^\circ = -0,184 \text{ kJ} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$\Delta G_{r, 298}^{\circ} = \Delta H_r^{\circ} - 298 \Delta S^{\circ}$$

$$\Rightarrow \Delta H_r^{\circ} = 108,86 + 0,184 \times 298.$$

$$\Delta H_r^{\circ} = 54,028 \Rightarrow \Delta H^{\circ}(\text{As}_2\text{O}_3) = 81,042 \text{ kJ}$$

$$6) \Delta_r G_T^{\circ} = 54,028 + 0,184 \times T \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$$

$$7) \text{ à l'équilibre } \Delta_r G = 0 = \Delta_r G^{\circ} + RT \ln K.$$

$$\text{or } K = \frac{P^{\circ}}{P_{\text{O}_2} \text{eq}}$$

$$\ln \frac{P^{\circ}}{P_{\text{O}_2} \text{eq}} = - \frac{\Delta_r G^{\circ}}{R \times T}$$

$$\Rightarrow P_{\text{O}_2} \text{eq} = P^{\circ} \exp \frac{\Delta_r G^{\circ}}{R \times T}$$

$$P_{\text{O}_2} \text{eq} = 1,2 \cdot 10^{-49} \text{ atm}$$

$$8) \text{ ds l'air } P_{\text{O}_2} = 0,2 \text{ atm.}$$

$$\Delta_r G = RT \ln \frac{\pi}{K} = RT \ln \frac{P_{\text{O}_2} \text{eq}}{P_{\text{O}_2}} > 0$$

Non, on ne peut pas considérer l'As.