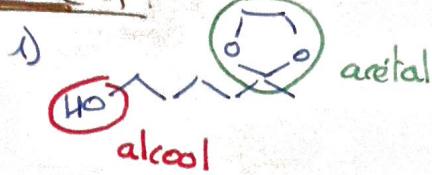
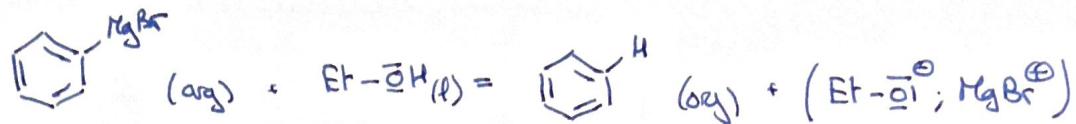


Exercice 1:

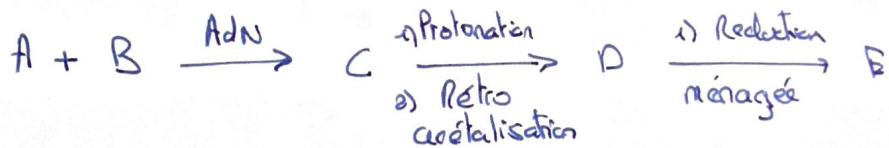
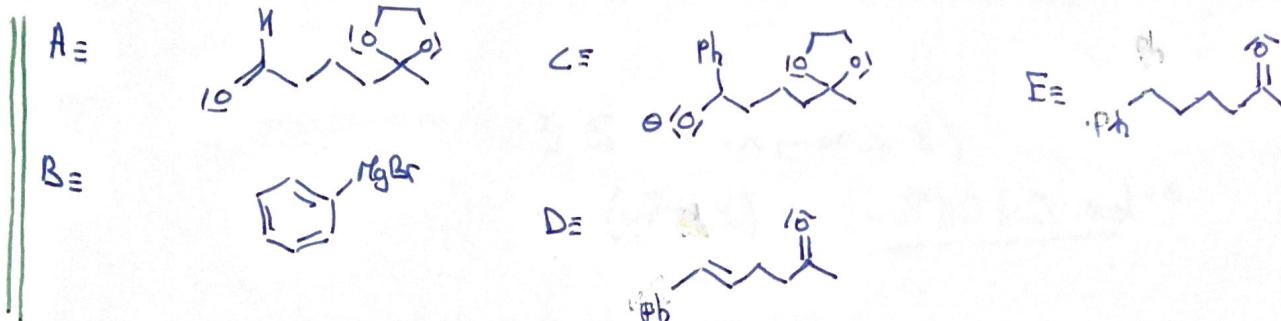


2) On doit utiliser un solvant apolaire (c'est-à-dire pas de H^+ mobile)
En effet, la déprotonation de l'alcool est défavorisée!



$$K_f^0 \approx 10^{50-60} \approx 10^{34} \gg 1 \quad \text{Réaction totale dans le sens direct}$$

3)



Il s'agit d'une réaction d'oxydo réduction

Méthane → Réducteur

Dioxygène → Oxydant

On dit que: le combustible → méthane
le comburant → dioxygène

1) D'après la loi de Hess, $\approx 298\text{K}$

$$\Delta_{\text{rxn}}H_f^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + 2 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) \\ - 2 \Delta_f H^\circ(\text{O}_2, \text{g}) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4, \text{g})$$

A.N:

$$\Delta_{\text{rxn}}H_f^\circ = -393.5 + 2 \times (-285.8) \\ - 2(0) - (-29.4) = -890 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3) On a le pouvoir calorifique

$$Q_p = \Delta H \approx \Delta_{\text{rxn}}H_f^\circ n_0 \text{ pour le système \{méthane\}}$$

• $n_0 = \frac{P^\circ V}{RT}$ d'après la loi du gaz parfait

A.N: $n_0 = \frac{10^5 \times 1}{8.314 \times 298}$
 $= +36.40 \text{ moles}$

• $Q_{\text{pe}} = \Delta_{\text{rxn}}H_f^\circ \times n_0$

A.N $Q_{\text{pe}} = -890.7 \times 40 = -36 \times 10^6 \text{ J}$  

4)

• Conversion:

$$Q_{\text{pe}} = -36 \text{ MJ} \\ = -10 \text{ kWh}$$

4) On a 40 mol de méthane.

Il faut donc 80 mol à minima de O_2 .

Puisque O_2 est concentré à $\frac{1}{5}$, il faut 400 mol d'air.

Exercice 1.

a) Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, les S sont indépendants de T

$$\left. \frac{\partial \Delta f_{\text{fus}}^{\circ}}{\partial T} \right|_P (T) = - \Delta f_{\text{fus}}^{\circ} S^{\circ} = \text{cste.}$$

or $\left. \frac{\partial \mu_{\text{sol}}^{\circ}}{\partial T} \right|_P (T) = 0 \quad \forall T \quad \text{car } \mu_{\text{sol}}^{\circ}(T) = 0 \quad \forall T$

donc $\left. \frac{\partial \mu_{\text{liq}}^{\circ}}{\partial T} \right|_P (T) = - \Delta f_{\text{fus}}^{\circ} S^{\circ}$

En intégrant,

$$\int_{T_{\text{fus}}^*}^T \left. \frac{\partial \mu_{\text{liq}}^{\circ}}{\partial T} \right|_P dT = \begin{array}{c} \mu_{\text{liq}}^{\circ}(T) \\ d\mu_{\text{liq}}^{\circ} \\ \mu_{\text{liq}}^{\circ}(T_{\text{fus}}^*) \end{array} = - \Delta f_{\text{fus}}^{\circ} S^{\circ}$$

$\Rightarrow \mu_{\text{liq}}^{\circ}(T_{\text{fus}}^*) = \mu_{\text{sol}}^{\circ}(T_{\text{fus}}^*) = 0 \quad [\text{équilibre } \text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{l})]$

donc $\left. \mu_{\text{liq}}^{\circ}(T) = \Delta f_{\text{fus}}^{\circ} S^{\circ} (T_{\text{fus}}^* - T) \right|_P$

A.N: $\Delta f_{\text{fus}}^{\circ} S^{\circ} = 31.6 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

$$\Delta f_{\text{fus}}^{\circ} T_{\text{fus}}^* = 31.6 \times 1296 = 6190 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$\left. \mu_{\text{liq}}^{\circ}(T) = 6190 \times 10^3 + 31.6 T \right|_P$$

De même, on montre que $\mu_{\text{vp}}^{\circ}(T) = aT + b \quad a, b \in \mathbb{R}$

$$\begin{aligned} a &= \left. \frac{\partial \mu_{\text{vp}}^{\circ}}{\partial T} \right|_P = \underbrace{\left. \frac{\partial \mu_{\text{liq}}^{\circ}}{\partial T} \right|_P}_{= - \Delta f_{\text{fus}}^{\circ} S^{\circ}} - \Delta g_{\text{vp}}^{\circ} S^{\circ} \\ &= - (\Delta f_{\text{fus}}^{\circ} S^{\circ} + \Delta g_{\text{vp}}^{\circ} S^{\circ}) \end{aligned}$$

donc $\left. a = - (\Delta f_{\text{fus}}^{\circ} S^{\circ} + \Delta g_{\text{vp}}^{\circ} S^{\circ}) \right|_P$

. On a $\mu_{\text{vp}}^{\circ}(T_{\text{eb}}) = \mu_{\text{liq}}^{\circ}(T_{\text{eb}})$ [équilibre $\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{l})$]

$$\text{d'où } \Delta f_{\text{fus}}^{\circ} (T_{\text{fus}}^* - T_{\text{eb}}^*) = - (\Delta f_{\text{fus}}^{\circ} S^{\circ} + \Delta g_{\text{vp}}^{\circ} S^{\circ}) T_{\text{eb}}^* + b$$

donc $\left. b = \Delta f_{\text{fus}}^{\circ} T_{\text{fus}}^* + \Delta g_{\text{vp}}^{\circ} T_{\text{eb}}^* \right|_P$

A.N: $a = - 31.6 - 97.1 = - 128.7 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

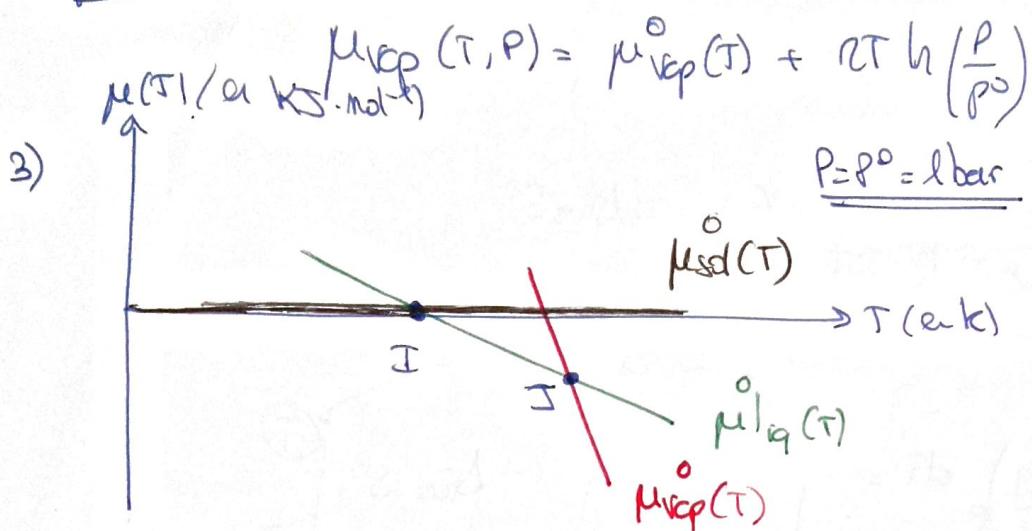
$$\begin{aligned} b &= 31.6 \times 1296 + 97.1 \times 240 \\ &= 29.50 \times 10^3 \text{ J.K}^{-1} \end{aligned}$$

$\left. \mu_{\text{vp}}^{\circ}(T) = - 128.7 T + 29.50 \times 10^3 \right|_P$

- 2) 68. - Molécules \equiv Points matériels (pas de volume)
 Molécules \equiv Indépendantes (pas d'interaction)

NB: L'énergie du système ne résulte que de l'énergie chaotique

Équation du potentiel chimique:



I: Point de passage $\text{NH}_3(g) \rightleftharpoons \text{NH}_3(l) \rightleftharpoons \text{NH}_3(s)$ à l'équilibre

$$I = (T = T_{\text{fus}}^*, 0)$$

J: Point de passage $\text{NH}_3(l) \rightleftharpoons \text{NH}_3(g) \rightleftharpoons \text{NH}_3(s)$ à l'équilibre

$$J = (T = T_{\text{leb}}, \mu = -1330.4)$$

$$\mu_{\text{liq}}^\circ(T_{\text{leb}}) = \Delta_{\text{fus}} S^\circ (T_{\text{fus}}^* - T_{\text{leb}})$$

$$\approx -1330.4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

4) Point triple correspond au point (T_T, P_T) de coexistence des trois phases solide, liquide et gaz.

Il existe donc trois équations d'équilibre associées aux équations de réaction suivante



Les coordonnées sont:

$$\begin{cases} \text{à l'équilibre} \\ \mu_{\text{sol}}(T_T) = \mu_{\text{liq}}(T_T) \quad (1) \\ \mu_{\text{sol}}(T_T) = \mu_{\text{vp}}(T_T, P_T) \quad (2) \\ \mu_{\text{liq}}(T_T) = \mu_{\text{vp}}(T_T, P_T) \quad (3) \end{cases}$$

Avec (1) on obtient directement $T_T /$

$$-\Delta_{\text{fus}} S^\circ (T_T - T_{\text{fus}}^*) = 0 \Rightarrow T_T = T_{\text{fus}}^* = 196 \text{ K}$$

Avec (2), on obtient P_T

$$\mu_{\text{sol}}(T_T) \approx \mu_{\text{sol}}^0(T_T) \quad (\varphi \text{ condensé incompressible et indilatante})$$

$$\mu_{\text{vap}}(T_T, P_T) = \mu_{\text{vap}}^0(T_T) + RT_T \ln\left(\frac{P_T}{P_0}\right)$$

donc

$$P_T = P_0 \exp\left\{\frac{\mu_{\text{sol}}^0(T_T) - \mu_{\text{vap}}^0(T_T)}{RT_T}\right\}$$

A.N.:

$$P_T = 10^5 \times \exp\left\{-\frac{(128.7 \times 10^3 + 29.5 \times 10^3)}{8.314 \times 10^3}\right\}$$

$$\parallel P_T = 7.2 \times 10^3 \text{ Pa}$$

5. Pour une phase donnée (ici liquide)

$$\parallel x_{\text{sol}} = \frac{n_{\text{sol}}}{n_{\text{sol}} + n_{\text{NH}_3}}$$

$$\underline{\text{A.N.}}: \quad \underline{x_{\text{sol}}} = \frac{1}{1+9} = 0.1$$

On a alors $\mu_{\text{liq}}(T, x_{\text{sol}}) = \mu_{\text{liq}}^0(T) + RT \ln(x_{\text{NH}_3})$

$$\parallel \underline{\mu_{\text{liq}}(T, x_{\text{sol}})} = \mu_{\text{liq}}^0(T) + RT \ln(1-x_{\text{sol}})$$

6. À ébullition, $\text{NH}_3(\ell) \rightleftharpoons \text{NH}_3(g)$

À l'équilibre, $\mu_{\text{liq}}(T_{\text{eb}}, x_{\text{sol}}) = \mu_{\text{vap}}(T_{\text{eb}}, P)$

$\Delta T_{\text{eb}} \neq T_{\text{eb}}^*$. La température de changement d'état est une observable de la cohérence de votre milieu. L'ajout de sodium change les interactions donc change T_{eb} .

$$\underbrace{\mu_{\text{liq}}^0(T_{\text{eb}})}_{\Delta f_{\text{fus}} S^\circ (T_{\text{fus}}^* - T_{\text{eb}})} + RT_{\text{eb}} \ln(1-x_{\text{sol}}) = \underbrace{\mu_{\text{vap}}^0(T_{\text{eb}})}_{-(\Delta f_{\text{vap}} S^\circ + \Delta R_{\text{vap}} S^\circ) T_{\text{eb}}} + R T_{\text{eb}} \ln\left(\frac{P^\circ}{P_0}\right)$$

Avec 1)

$$-\Delta f_{\text{vap}} S^\circ + \Delta R_{\text{vap}} S^\circ T_{\text{fus}}^* + \Delta R_{\text{vap}} S^\circ T_{\text{eb}}^*$$

En réorganisant

$$T_{\text{eb}} = \frac{\Delta R_{\text{vap}} S^\circ T_{\text{eb}}^*}{\Delta R_{\text{vap}} S^\circ + R \ln(1-x_{\text{sol}})}$$

A.N.:

$$T_{eb} = \frac{97.1 \times 240}{97.1 + 8.314 \times \ln(0.9)}$$

$$\boxed{T_{eb} = 242.2 \text{ K} > T_{eb}^* \text{ (voir dessin pour interprétation)}}$$

⇒ lors de la cristallisation,



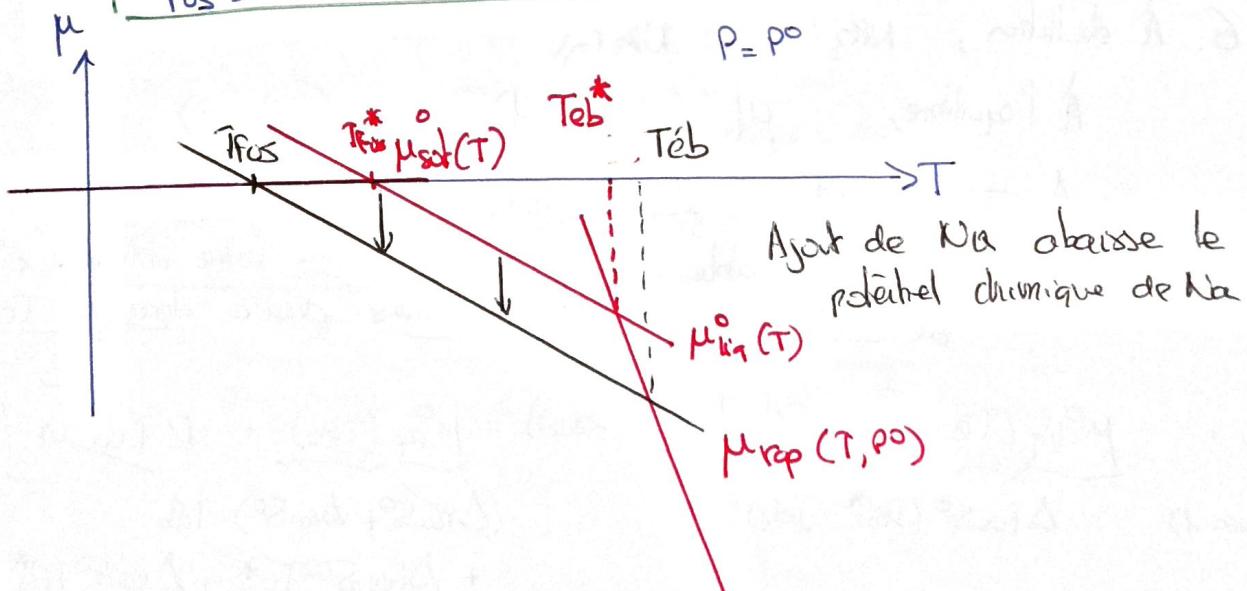
$$\underbrace{\mu_{\text{liq}}^\circ(T_{\text{fus}})}_{\Delta f_{\text{fus}} S^\circ(T_{\text{fus}}^* - T_{\text{fus}})} + RT \ln(1-x_{\text{sol}}) = \underbrace{\mu_{\text{sol}}^\circ(T_{\text{fus}})}_0 = 0$$

Rq: On fait l'hypothèse que NH_3 et Na sont non miscibles à l'état liquide.

$$\boxed{T_{\text{fus}} = \frac{\Delta f_{\text{fus}} S^\circ}{\Delta f_{\text{fus}} S^\circ - R \ln(1-x)} T_{\text{fus}}^*}$$

A.N.: $T_{\text{fus}} = \frac{31.6 \times 196}{31.6 - 8.314 \ln(1-0.1)}$

$$\boxed{T_{\text{fus}} = 190.7 \text{ K} < T_{\text{fus}}^*}$$



7. le liquidus est la frontière entre les domaines d'existence (au sens thermodynamique) du ferme entre la phase liquide et la phase solide. Il est caractérisé par l'existence des deux phases selon l'équilibre



Pour Na, on a $Na(s) \rightleftharpoons Na(l)K_3$

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_{sol, Na}(T) \approx \mu_{sol, Na}^0(T) \\ \mu_{sol, Na}(T) = \mu_{liq, Na}^0(T) + RT \ln(x_{sol}) \end{array} \right.$$

À l'équilibre, $| \mu_{liq, Na}(T) = \mu_{sol, Na}(T)$

$$| x_{sol}(T) = \exp \left\{ \frac{\mu_{sol, Na}^0(T) - \mu_{liq, Na}^0(T)}{RT} \right\}$$

L'application numérique donne

$$| x_{sol}(T) = e^{0.84 - \frac{312.9}{T}} \quad (\text{cf encadré})$$

8) En évaluant à 298K,

$$x_{sol}(298K) = e^{0.84 - \frac{312.9}{298}}$$

$$| x_{sol}(298K) = 0.81$$

On désire avoir la fraction molaire $w_{sol} = \frac{m_{sol}}{m_{sol} + m_{NH_3}}$

$$\begin{aligned} \text{donc } w_{sol} &= \frac{n_{sol} M(Na)}{n_{sol} M(Na) + n_{NH_3} M(NH_3)} \\ &= \frac{1}{1 + \frac{n_{NH_3}}{n_{sol}} \frac{M(NH_3)}{M(Na)}} = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{x_{sol}} - 1 \right) \frac{M(NH_3)}{M(Na)}} \end{aligned}$$

A.N

$$| w_{sol}(T=298K) = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{0.81} - 1 \right) \frac{17}{23}} = 0.85$$

9) Si on sature la solution, on est en présence de $\text{Na}(\text{s})$ et de $\text{Na}(\text{NH}_3)$ avec existence de l'équilibre



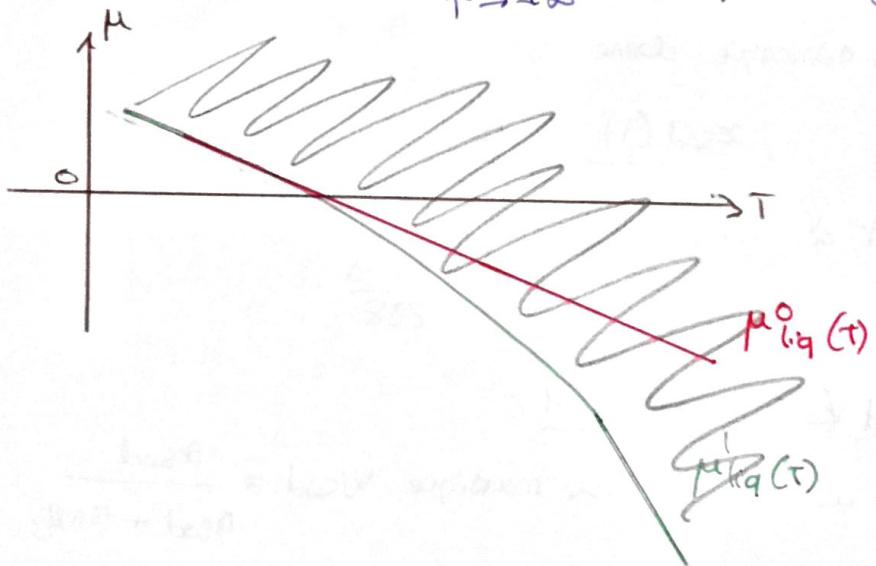
Donc pour l'ammoniac, on a :

$$\begin{aligned}\mu'_{\text{liq}}(T) &= \mu^0_{\text{liq}}(T) + RT \ln(1 - x_{\text{sol}}) \\ &= \mu^0_{\text{liq}}(T) + RT \ln \left(1 - \exp \left(0.84 - \frac{312.9}{T} \right) \right)\end{aligned}$$

A.N. Non démontré

10) Quand $T \rightarrow 0$, $\mu'_{\text{liq}}(T) \xrightarrow{T \rightarrow 0^+} \mu^0_{\text{liq}}(T)$

Quand $T \rightarrow +\infty$, $\mu'_{\text{liq}}(T) \xrightarrow{T \rightarrow +\infty} \mu^0_{\text{liq}}(T) + RT \underbrace{\ln(1 - e^{-0.84})}_{< 0}$



11) $\mu_{\text{sol}}(T) = 0 \quad \forall T$

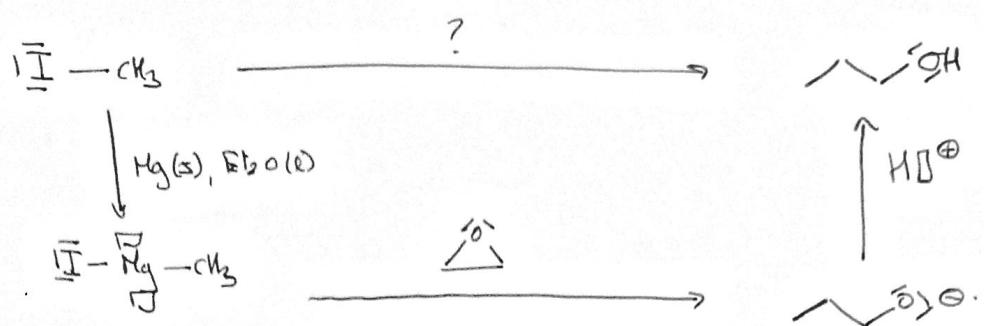
Lorsque μ'_{liq} croise μ_{sol} , on a existence de la phase liquide et solide

Or les phases solides sont non miscibles, on a donc :

$\text{Na}(\text{s})$, $\text{NH}_3(\text{s})$, $\text{Na}-\text{NH}_3(\text{l})$ et terme de phases
Ceci est à relier aux diagrammes binaires L-S, c'est
la représentation μ-T du point eutectique.

Domaine d'existence du liquide homogène

Exercise 2:



Exercice 4 :

- La solubilité est une grandeur expérimentale mesurée pour des conditions opératoires données (P, T , composition, ...), la quantité d'un solide / liquide qui peut être solvabilisé dans une autre phase. Elle est exprimée en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ou $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Produit de solubilité est une grandeur thermodynamique, définie pour une température T donnée par.

$$\text{À l'éq, } k_s(T) = Q_{\text{éq}}$$

$$k_s(T) \stackrel{\wedge}{=} \frac{\alpha(P, \text{sol})_{\text{éq}}}{\alpha(P, \text{aq})_{\text{éq}}} \quad \text{pour} \quad P_{(\text{sol})} \rightleftharpoons P_{(\text{aq})}$$

$$2) \text{ Pour I}_2, \quad I_2(s) = I_2(aq)$$

$$\text{D'après la LAN, } k_s(T) = \frac{\alpha(I_2, \text{aq})}{\alpha(I_2, s)}$$

$$\begin{aligned} \alpha(I_2, s) &= 1 \text{ car c'est un corps pur} \\ \alpha(I_2, \text{aq}) &\approx [I_2] \text{ dans une solution idéale} \end{aligned}$$

$$\approx S_{I_2}$$

$$k_s(T) = S_{I_2}$$

3) L'état infinitésimale dilué (EIID) est un état de référence des solutions où l'on suppose que chaque molécule de soluté ne voit que des molécules de solvant. C'est un état purement hypothétique !

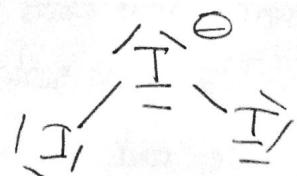
$$\mu_{A, \text{sol}}^{\infty}(T, c_A) = \mu_{A, \text{sol}, c}^{\infty} + RT \ln \left(\frac{c_A}{c_0} \right)$$

$$4) \text{ À l'équilibre } I_2(s) \rightleftharpoons I_2(aq)$$

$$\text{On a } \boxed{\mu_{A, \text{sol}}^{\infty} = \mu_{A, s}^{\circ}} \quad \wedge \quad \begin{matrix} c_A = S_{I_2} \\ T = T \end{matrix}$$

$$\boxed{\mu_{A, \text{sol}, c}^{\infty} + RT \ln \left(\frac{S_{I_2}}{c_0} \right) = \mu_{A, s}^{\circ}}$$

S. Schéma de Lewis



On a ici $A \times_2 E_2$ en notation de Gillespie
Le système est ici linéaire

6. $S_{I_2}^1 = [I_2]_{\text{éq}} + [I^-]_{\text{éq}}$ à l'équilibre

7. $k_C = \frac{a(I_2^-)}{a(I_2) a(I^-)} = \frac{[I^-]^{c^\circ}}{[I_2] [I^-]}$

Or $S_{I_2}^1 = [I_2]_{\text{éq}} \left(1 + k_C \frac{[I^-]_{\text{éq}}}{c^\circ} \right)$

$$\boxed{S_{I_2}^1 = k_S \left(1 + \frac{k_C [I^-]}{c^\circ} \right)} \quad ***$$

