

Exercice I.A

a)



Si:
Onde
 σ_{tot}



$$Z = 4$$

Compartie:

$$\underline{\text{C}}: \quad C = \frac{4 V_{\text{cell}}}{V_{\text{tot}}} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3}$$

or $4R = Ra$ (condition de contact)

$$\Rightarrow C = \frac{\pi \sqrt{2}}{6} = 0.74.$$

$$\underline{\text{C}}: \quad C = \frac{8 V_{\text{cell}}}{V_{\text{tot}}} = \frac{8 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3}$$

$$\text{or } 2R = \frac{\sqrt{3}a}{4}$$

$$C = \frac{\sqrt{3} \pi}{16} \approx 0.39$$

2)

$$\text{On a } \underline{\rho} = \frac{\sigma}{\mu e} \quad \text{avec } n\omega = \frac{q}{a^3}$$

A.N

$$\underline{n} = \frac{S \cdot 8 \pi R^3}{(4 \cdot 4 \times 10^{-3}) \times (1.6 \times 10^{-19})} = 8.2 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$$

$$\underline{\rho}_{\text{co}} = \frac{4}{a^3} = \frac{4}{(3.61 \cdot 10^{-12})^3} = 8.5 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$$

\Rightarrow Râtiqrement, tous les atomes de cuivre sont ionisés.

On a donc détection seignait dans un réseau d'ions chargés \oplus
soit $\omega(s) = \omega^{R+}(s) + e^-$

3) On a plutôt à faire à un semi-conducteur au vu de l'ordre de grandeur de σ : $10^{-19} < \sigma < 10^{-7}$

On a

$$\sigma' = \epsilon(\eta_+ \mu_+ + \eta_- \mu_-) \quad \text{avec } \eta_+ = \eta_- = n$$

car il y a tant de trous que d'électrons

$$\text{donc } n = \frac{\sigma'}{\epsilon(\mu_+ + \mu_-)}$$

$$\underline{n}: \quad n = 1.3 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$$

$$\text{Dans le Si(x), } \underline{n_{\text{Si}}} = \frac{8}{a^3} = \underline{n_{\text{N}}} \text{ S.} \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$$

On a alors

$$\frac{\eta_{\text{Si}}}{n_{\text{Si}}} = ? \cdot 5 \cdot 10^{-13} \text{ e}^- \text{ de conduction / atomes de silicium.}$$

Le silicium est peu ionisé

4) Quand T augmente, σ_{metal} \downarrow . Ceci vient de l'augmentation des vibrations du réseau \Rightarrow collisions $e^-/\text{réseau}$

Quand $\underline{\rho}$, σ_{Si} \uparrow . Ceci vient du fait que l'ionisation augmente davantage que l'effet antagoniste des collisions.

Dépage N: Ajout d'électrons supplémentaire avec éléments solide \star (P , As , ...)

Dépage P: Ajout de trous supplémentaires avec éléments colonne III (Al , Ga , ...)

On a donc

$$\sigma = \eta_+ \mu_+ e + \eta_- \mu_- e \quad \text{avec } \eta_- = \eta_+ + \eta_-(P)$$

$$\underline{\sigma} = \underline{\sigma_{\text{Si}}} + \eta_-(P) \mu_- e$$

A.N =

$$n_{-(P)} = S \cdot 10^{-6} \times S \cdot 10^{18}$$

$$n_{-(P)} = 2.5 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$$

$$d'où n_{-(P)} \mu-e \approx S \cdot 2 \times 10^3 \text{ S.m}^{-1}$$

($n_{-(P)} \mu-e \gg \sigma_{\text{si}}$) \Rightarrow on dit que le semi-conducteur est en régime extensif, impuretés sont à l'origine de la conduction

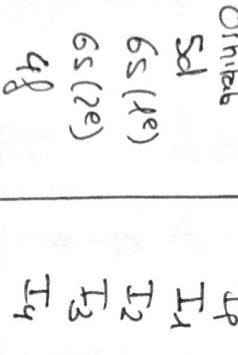
Exercice II.11: I. choix du métal

a) Configuration électronique

$$[Ar] 4f^7 5d^0 6s^0$$

On remarque que dans le Cd, les orbitales $6s$ et $5d$ sont plus hautes en énergie que les $4f$, elle se retrouvent en premier

2) On peut faire un tableau de correspondance:



Or $I_4 \gg I_1 + I_2 + I_3$, I_1, I_2, I_3 , il est donc très difficile de ioniser les électrons de la $4f$. Ce phénomène peut se justifier par le fait que l'est à fond plante.

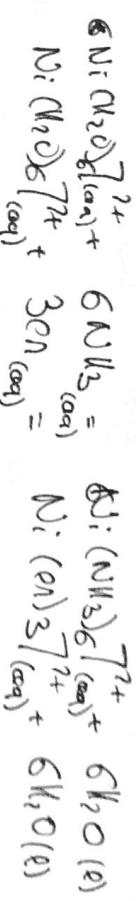
$$3) 4f \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$$

$$\left| s = \frac{7}{2} \right.$$

$$\begin{array}{ll} \text{bloc d} & \alpha s < \frac{5}{2} \\ \text{bloc p} & 0 < s < \frac{3}{2} \\ \text{bloc s} & 0 < s < \frac{1}{2} \end{array}$$

Pour obtenir des complexes de haut-spin, il est donc préférable d'employer des lanthanides

II. Choix du ligand: a) Équation-bilan



2) En comparant $\lambda/2$ et $3/4$ et $5/6$, on voit que le ferme $|\lambda[\text{TiAs}]|$ est supérieur à $\Delta\chi_{\text{eff}}$. L'effet chalcoté est donc un effet majeurement d'origine extensif.

3) On faisait un tableau de matrice en addition standard, on a:

$$\Delta r Y_s^0 = 0 \text{ par (S)} \quad \Rightarrow \quad \Delta S_6^0 > \Delta S_5^0$$

$$\Delta r Y_6^0 = 3 \text{ par (G)}$$

On va donc augmenter le dessous du solvat

4) $\Delta r K^0$ diminue avec le nombre d'électrons diamétrale qui se lie au métal.

Si on interprète ce ferme d'énergie de liaison.

$$\begin{array}{l} \Delta r K_2^0 \sim 2D(\text{NiO}) - 2D(\text{Ni:N}) \\ \Delta r K_4^0 \sim 4D(\text{NiO}) - 4D(\text{Ni:N}) \\ \Delta r K_6^0 \sim 6D(\text{NiO}) - 6D(\text{Ni:N}) \end{array}$$

Ce qui est assez en accord avec l'expérience

$$\Delta r K_4^0 \sim \frac{\Delta r K_2^0}{2} \sim \Delta r K_6^0$$

Plus on forme de liaisons Ni:N, plus le système est stabilisé et plus il libère d'énergie (une fois ur Ni:N plus fort que NiO)

5) On a $\Delta rY_0^{\circ} = 3$ donc on devrait avoir $\Delta rS_0^{\circ} > \Delta rS_3^{\circ} = 3$

$$\Delta rY_2^{\circ} = 1$$

On observe l'opposé, une possible explication est que les molécules ne change pas beaucoup l'entropie statistique puisque l'on est déjà dans un état de molécule liquide.

Dans ce cas, on les négligeant

$$\begin{cases} \Delta rY_0^{\circ} = -3 \\ \Delta rY_3^{\circ} = -1 \end{cases} \text{ donc } \Delta rS_3^{\circ} > \Delta rS_0^{\circ}.$$

Pq : On pourrait distinguer la logique conformatielle du complexe. Mais ce terme est souvent négligé car le effet stérique du nombre de molécules devrait l'effacer.

III. Effet de l'effet macrocycle.

6. On va faire admettre au ligand une conformation contrainte qui cause un terme stérique défavorable enthalpiquement.

7. Si on pose comme la formule de Boltzmann :

$$S = k \ln(\Omega)$$

$$\boxed{\Delta S_f - \Delta S_i = k \ln\left(\frac{\Omega_f}{\Omega_i}\right)}$$

Or si on contient le système le nombre de microstades accessibles Ω_f est plus faible que si le ligand était libre Ω_i : d'où

$$\Delta S_f - \Delta S_i < 0 \Rightarrow \text{le ligand est plus faible.}$$

8. Le ligand B est pré-orienté donc $\Omega_i \approx \Omega_f$. L'entropie ne varie pratiquement pas d'où $\Delta rS_f = 0$.

i. On a $\Delta rH_f < 0$ pour A et $\Delta rH_f \geq 0$ pour les molécules

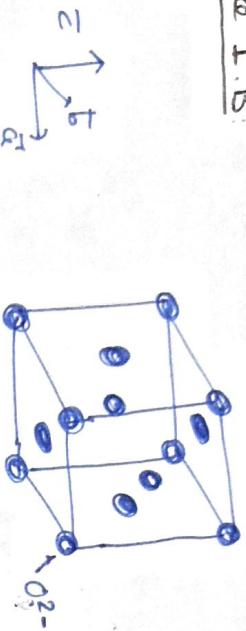
que précédemment mais avec $\Delta rH_f < \Delta rH_A$

On aura $\Delta rH_f < \Delta rH_A < \Delta rH_B$ du fait des bûtes ΔrY_f et de la préorganisation de B.

Effet macrocycle est donc un effet dirigé analogique et enthalpique. Ici, les deux phénomènes sont synergiques et $k_f^0 > k_s^0$

Ce phénomène est lié à la conformation des ligands cycliques par comparaison avec leurs homologues acycliques.

Exercice II.B



$$2) Z = 4$$

$$3) \text{Conditions de contact : } 1) r_T + r_O = \frac{\sqrt{3}}{4}a$$

$$2) 4r_O = R_a$$

En les combiner

$$r_T = \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right) R_O$$

$$\text{A.N : } r_T = 0.22 R_O$$

$$r_T = 31.5 \text{ pm}$$

$$4) \text{Conditions de contact : } 1) r_O + R_O = \frac{a}{2}$$

$$2) 4R_O = R_a$$

En les combinant

$$r_O = \frac{(1\sqrt{2}-1) R_O}{4}$$

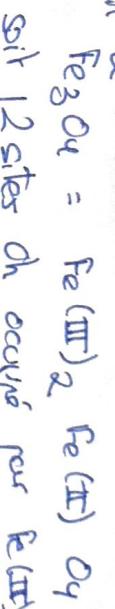
$$\text{A.N : } r_O \approx 0.41 R_O$$

$$r_O \approx 58.0 \text{ pm}$$

S)

r_d	r_f	o_h	r_O	r
31.5	$\frac{a}{2}$	$\frac{a}{2}$	$\frac{a}{2}$	a

Les atomes de $\text{Fe}^{(\text{II})}$ et $\text{Fe}^{(\text{III})}$ sont hypervolumineux.
On a donc une déformation du réseau pour rentrer dans les cellules.



Or dans une maille, il y a :

- $\frac{1}{4} \times 8 + \frac{1}{4} \times 4 + 1 = 8$ ch
- $8 Td$

$$= 0.0625$$

$$= 0.0625 \text{ soit } 6.25\% \text{ TD occupé}$$

7) La condition la plus restrictive sur la taille de la maille vient des sites Td donc avec Q3

$$a = \frac{4}{\sqrt{3}} (r_F + r_O) = 499 \text{ pm}$$

Exercice II.B

A. Atomistique et propriétés physiques:

1) D'après les règles de l'Aufbau,

$$[\text{O}] = [\text{He}]^2 2s^2 2p^4$$

$$[\text{S}] = [\text{Ne}]^2 3s^2 3p^4$$

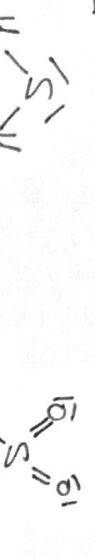
Il se trouve dans la famille des déaksynergés, donc

16

- 2) $\bullet O: n=2 \quad S: n=3 \Rightarrow r(S) > r(O)$
- \bullet χ augmente en montant d'une colonne $\Rightarrow \chi(O) > \chi(S)$
- 3) Liaison O-H est plus robuste que S-H ($S < O$)
 \rightarrow formation de li H plus dure \oplus interaction de keeper plus faible

En milieu, très basique, on forme des hydroxyde SiO_4^{4-}

4) Géométrie: soit des interactions ions-dièdes par paires



Caractéristique:

Synthèse industrielle de l'éthanethiol:

s) Loi de Hess:

$$\Delta r K^{\circ} = \sum_i Y_i \Delta g K^{\circ}$$

$$\Delta r S^{\circ} = \sum_i Y_i \Delta s^{\circ}$$

ici on a:

$$\left| \begin{array}{l} \Delta r K^{\circ} = \Delta g K^{\circ}(\text{H}_2\text{S}, \text{g}) - \Delta g K^{\circ}(\text{K}_2\text{S}, \text{g}) - \Delta g K^{\circ}(\text{H}, \text{g}) \\ \Delta r S^{\circ} = S^{\circ}(\text{H}_2\text{S}, \text{g}) - S^{\circ}(\text{K}_2\text{S}, \text{g}) - S^{\circ}(\text{H}, \text{g}) \end{array} \right.$$

A.N: $\Delta r K^{\circ} = -69.2 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$$\Delta r S^{\circ} = -139.1 \text{ J.K}^{-1}.mol^{-1}$$

$\Delta r S^{\circ} < 0 \Rightarrow$ diminution du désordre \Rightarrow en accord avec

le fait que $\Delta r g^{\circ} = -1$

5) Dans le cadre de l'approche kinétique d'Ehrenfest,

$$\Delta r S^{\circ}(\tau) = \Delta r K^{\circ} - T \times \Delta r S^{\circ}$$

7) On a

$$k_r^{\circ}(\tau) = e^{-\frac{\Delta r S^{\circ}}{RT}} = e^{-\frac{\Delta r K^{\circ} - T \Delta r S^{\circ}}{RT}}$$

$$\text{A.N: } k_r^{\circ}(\tau) = 2.41 \quad \text{à } T = 473\text{K}$$

8) Paramètres internes:

Réactions:

$$\begin{aligned} - x_{\text{C}_2\text{H}_4}^g + x_{\text{H}_2}^g + x_{\text{K}_2\text{S}}^g &= 1 \\ - k_r^{\circ} & \end{aligned}$$

$$Y = 8$$

$$\underline{Y = X - Y = 2}$$

$$\frac{d \ln(K_r^{\circ}(\tau))}{dT} = \frac{\Delta r K^{\circ}}{RT^2}$$

- Si $T \rightarrow \infty \Rightarrow K_r^{\circ}(\tau) \downarrow \Rightarrow$ déplacement dans le sens indiqué \Rightarrow lentement
- $\Delta r g^{\circ} < 0 \Rightarrow$ si $P \uparrow$ alors par la règle de modification du système va chercher à diminuer sa pression \Rightarrow sens direct \Rightarrow rapidement.

À faire: pas de l'équation:

$$\alpha_r = \frac{x_{\text{H}_2\text{S}}}{x_{\text{H}_2\text{S}} + x_{\text{H}_2}}$$

à pressions constantes x_i :

$$\frac{d \alpha_r}{d T} = - \frac{d P}{P} < 0 \Rightarrow \alpha_r \downarrow \Rightarrow$$

déplacement dans le sens direct

(d) équilibre

$$\frac{k}{T=0} \left| \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{K}_2\text{S}(\text{g}) = \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{K}_2\text{S}(\text{g}) \\ n_0 \\ n_0(k-\alpha) \end{array} \right| \frac{n_0}{n_0(k-\alpha)} \quad \frac{n_0}{n_0(k-\alpha)} \quad \frac{n_0}{n_0(k-\alpha)} \quad \frac{n_0}{n_0(k-\alpha)}$$

On a alors avec Delon,

$$\alpha_r = \frac{\alpha(2-\alpha)}{(1-\alpha)^2}$$

$$\begin{aligned} \text{A l'équilibre, } \alpha_r^{\text{éq}} &= k_r^{\circ} (\text{L.A.N}) \\ \Rightarrow \alpha^2 - 2\alpha + \frac{k_r^{\circ}}{1+K_r^{\circ}} &= 0 \end{aligned}$$

$$\text{Solv. éq. physique: } \alpha_r = 1 - \sqrt{1 - \frac{K_r^{\circ}}{1+K_r^{\circ}}} \quad (\text{car } \alpha_r > 1)$$

$$\underline{\text{A.N: } \alpha_r = 0.458}$$

Exercice IC:

$$\text{I. A) } E = h\nu = \frac{hc}{\lambda - m}$$

$$\begin{aligned} h &= 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ J.s} \\ c &= 3.00 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1} \end{aligned}$$

(constante de Planck)
(vitesse de la lumière)

2.

$$E(\nu) = \frac{\alpha}{\lambda (\text{nm})}$$

$$\underline{\text{A.N.}} : |\lambda \approx 1240 \text{ eV.nm}^{-1}|$$

$$\lambda = \frac{hc}{e \cdot 10^{-9}}$$

$$\text{II. A)} E_{n,2} = -\left(\frac{Z}{n}\right)^2 h\nu$$

$$h\nu = 13.6 \text{ eV}$$

la constante de Rydberg

2) $n \rightarrow +\infty$

continuum

$$\begin{array}{c} -\frac{2^2 h\nu}{16} \\ -\frac{2^2 h\nu}{9} \\ -\frac{2^2 h\nu}{4} \end{array}$$

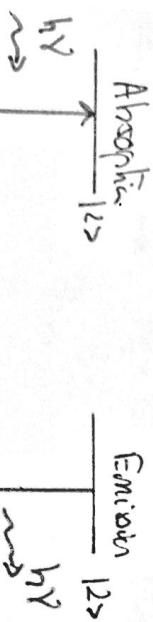
$$\begin{array}{c} 1 \\ -2^2 h\nu \end{array}$$

de génération

$$3) n=4 \Rightarrow 4s \ 4p \ 4d \ 4f$$

$$\begin{array}{l} 4s : \beta=0, m\beta=0 \\ 4p : \beta=1, m\beta \in \{-1; 1\} \\ 4d : \beta=2, m\beta \in \{-2; 2\} \\ 4f : \beta=3, m\beta \in \{-3, 3\} \end{array}$$

III A)



2) Conservation de l'énergie:

$$\left| E_n + \frac{hc}{\lambda} = E_m \right.$$

$$\Rightarrow \left| \frac{1}{\lambda} = -\frac{h\nu Z^2}{hc} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \right. \text{ Formule de Ritz}$$

IV. A) Il s'agit de l'énergie à donner à un électron pour éjecter un électron. Elle est définie par la réaction suivante en phase gazeuse:

$$X(\alpha) = X^+(\alpha) + e^-(\alpha)$$

avec X^+, e^- infinitésimales distantes

$$\left| E_C(X) = E_C(e) = 0 \right.$$

Il faut former un trou pour \mathcal{W}

$$\mathcal{W} + E_{n=1} \Rightarrow E_\infty = 0$$

$$\Rightarrow \mathcal{W} = -E_{n=1} = -\frac{h\nu Z^2}{m}$$

2) E_e Tangente par conséquent,

$$h\nu = E_C + \mathcal{W}$$

$$\Rightarrow \left| \mathcal{W} = \sqrt{\frac{2(h\nu - E_C)}{m}} \right.$$

$$\underline{\text{A.N.}} : \mathcal{W} = 4.6 \cdot 10^5 \text{ m.s}^{-1}$$

L'approximation classique de l'énergie cinétique est suffisante

Exercice II C :

I. Préliminaires:

On note $S = \{ \text{système chimique} \}$ le système étudié dans lequel on exprime les fonctions d'états.

Dans la 2^e phrase de la théorie appliquée à S

$$\Delta S = S_{\text{fin}} + S_{\text{de}}$$

$$\text{or } S_{\text{de}} = \frac{Q}{T_0}$$

$$\Rightarrow S_{\text{fin}} = \Delta S - \frac{Q}{T_0}$$

Il s'agit d'un processus déroulé car pour tout système d'énergie, volume et nombre de particules constant (un système isolé donc), l'évolution du système est governed par une augmentation de l'entropie.

Préuve: Avec Q₂ et Q₃ un matrice telle que $|dS| = - T_0 dS_{\text{fin}} \leq 0$ si on ne faisait pas l'hypothèse des barostats

2. On a par les relations de Legendre,

$$\Delta H = Qg - U_i + P g Vg - P_i V_i$$

Or le matrice nous dit que

$$\Delta U = Q - P_{\text{ext}}(Vg - V_i) \text{ avec } P(V) = P_{\text{ext}} = \text{cste}$$

$$\Delta H = Q + (Pg - P_{\text{ext}}) Vg - (P_i - P_{\text{ext}}) V_i$$

A pression constante, $Pg = P_i = P_{\text{ext}}$ (système monobloc)

$$|\Delta H = Q_{\text{de}}$$

3. De la même manière, $G = H - TS$

$$\Rightarrow \Delta G = \Delta H - T_0 \Delta S$$

$$\Rightarrow \Delta G = \Delta H - Q - T_0 S_{\text{de}}$$

À pression constante $\Delta H = Q$

$$\Rightarrow \frac{\Delta G}{\Delta H} = - \frac{T_0 S_{\text{de}}}{Q}$$

Alors $\Delta G \stackrel{\text{irr}}{<} 0$ en l'absence de travail utile et en présence de forces de pression, ...

II. Formation du chlorure d'hydrogène:

4) On a

$$\Delta G(T) = \Delta G^{\circ}(T) + RT \ln(Q_r)$$

$$\text{à l'équilibre, } \Delta G(T) = 0$$

$$\Rightarrow \Delta G^{\circ} - T \Delta S^{\circ} + RT \ln(K^{\circ})$$

$$\Rightarrow K^{\circ}(T) = \exp \left\{ - \frac{\Delta G^{\circ} - T \Delta S^{\circ}}{RT} \right\}$$

$$\text{AN: } K^{\circ}(T) = 3.09 \times 10^{33} \gg 1$$

La réaction est totale

$$\text{à } T = \text{cste} \quad \Delta H = \int_i^g \Delta H dS \approx \Delta H^{\circ}$$

On a $N_g = n_0 = 1 \text{ mol}$

$$\text{AN: } \Delta H = - 185 \text{ kJ}$$

La réaction est exothermique, elle libère de la chaleur ($Q < 0$)

$$\mu_i^{\circ}(T, P, x_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) + RT \ln(x_i) \xrightarrow{\text{exp}}$$

$$|\Delta H = Q_{\text{de}}$$

$$4) \text{Ainsi on a:} \quad \begin{array}{c|ccc} \text{EI} & & & \\ \text{EF} & - & - & - \\ \hline & n_0 & n_0 & - \\ & - & - & 2n_0 \end{array}$$

5)

$$\begin{aligned}\Delta G &= 68 - \sum_i \mu_{\text{ka}}^{\circ} n_i \\ \Delta G &= 2n_0 \mu_{\text{ka}}^{\circ} - n_0 \mu_{\text{Kd}}^{\circ} - n_0 \mu_{\text{da}}^{\circ} \\ &= n_0 \left[2\mu_{\text{Ka}}^{\circ} - \mu_{\text{Kd}}^{\circ} - \mu_{\text{da}}^{\circ} + R T_0 \ln \left(\frac{x_{\text{Kd}}^2}{x_{\text{Ka}} x_{\text{da}}} \right) \right]\end{aligned}$$

Le mélange est stoichiométrique $\Rightarrow x_{\text{Ka}} = x_{\text{Kd}} = 0.5$
La réaction est totale $\Rightarrow x_{\text{Kd}} = 1$.

donc

$$\boxed{\Delta G = n_0 [\Delta G^\circ - 2R T_0 \ln(x_i)]}$$

$$\text{avec } \kappa_i = x_i \mu_i = \chi_i \mu_i$$

On a avec Q3,

$$\Delta G = -T_0 \frac{\partial S}{\partial T}$$

$$\Rightarrow \boxed{\left\{ \begin{array}{l} S_c = n_0 \left(\sum_i x_i \mu_i \right) - \frac{\Delta G^\circ}{T_0} \end{array} \right\}}$$

$$\text{A.N.: } \boxed{S_c = 62.9 \text{ J.K}^{-1}}$$

On peut alors estimator

$$\Delta S = -\frac{\Delta G - \Delta H}{T_0} = \frac{\Delta H - \Delta G}{T_0}$$

$$\boxed{\Delta S \cong \frac{n_0 \Delta H^\circ + T_0 S_c}{T_0}}$$

$$\text{A.N.: } \boxed{\Delta S = 8.2 \text{ J.K}^{-1}}$$

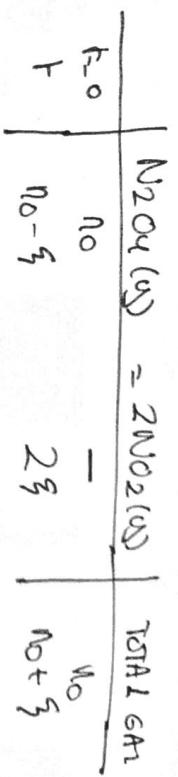
Ceci est normal car le système libère de la chaleur
donc $S_c < 0$

III Dissociation du tétraoxyde de diazote :

a) De même,

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= 2 \Delta G^\circ(\text{N}_2) - \Delta G^\circ(\text{N}_2\text{O}_4) \quad \text{avec } \Delta G^\circ = \\ \Delta S^\circ &= 2 S_m^\circ(\text{NO}_2) - S_m^\circ(\text{N}_2\text{O}_4) \quad \exp \left\{ -\frac{\Delta H^\circ - \Delta S^\circ}{R T} \right\}\end{aligned}$$

2) Avancement:



$$\begin{aligned}\text{On a } Q_c &= \frac{\alpha^2(\text{NO}_2)}{\alpha(\text{N}_2\text{O}_4)} = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}^2} = \frac{x_{\text{NO}_2}^2}{x_{\text{N}_2\text{O}_4}} \frac{P}{P_0} \\ Q_r &= \frac{4 \xi^2}{(n_0 - \xi)(n_0 + \xi)}\end{aligned}$$

À l'équilibre, ΔH° : $k_c^\circ = \frac{4 \xi^2}{n_0^2 - \xi^2}$ avec $P = P_0$

$$\boxed{\Delta H^\circ \left| \begin{array}{l} \xi_{\text{éq}} = n_0 \sqrt{\frac{k_r}{k_f}} \\ n(\text{NO}_2) = 0.188 \text{ mol} \end{array} \right.}$$

$$\begin{aligned}\text{A.N.: } \left| \begin{array}{l} \xi_{\text{éq}} = 0.188 \text{ mol} \\ n(\text{N}_2\text{O}_4) = 0.812 \text{ mol} \\ n(\text{NO}_2) = 0.376 \text{ mol} \end{array} \right.\end{aligned}$$

3) $\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_{\text{éq}}$

A.N.: $\Delta H^\circ = 10.8 \text{ kJ}$
La réaction est endothermique

$$4) \quad \boxed{S_c = \frac{Q}{T_0} = \frac{\Delta H^\circ}{T_0} + \frac{\Delta S}{T_0}}$$

$$\text{A.N.: } \boxed{\Delta S = \frac{-10800}{298} + 3.1 = 39.2 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

Ici $\Delta S > S_c$ car la réaction est endothermique (absorbe de l'énergie à froid).

$$\begin{array}{c|c} \Delta G^\circ = 57.2 \text{ kJ.mol}^{-1} & \Rightarrow |k_f^\circ(T)| = 0.149 \\ \Delta S^\circ = 176.5 \text{ J.K}^{-1}. \text{mol}^{-1} & \text{à } 298 \text{ K} \end{array}$$