

Exercice I. A

1. On a donné la loi du GP,

$$P^0 V = 10 \text{ mol RT}$$

$$\text{donc } n_0 = \frac{P^0 V}{RT}$$

$$\text{A.N.: } n_0 = \frac{10^5 \times 10^{-3}}{10 \times 8.314 \times 293} = 41.05 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

On a introduit 10 mol = $41.05 \times 10^{-3} \text{ mol}$ de gaz dans l'enceinte

2. Tableau d'avancement: car $H_2 \equiv \text{équimolaire}$

| $\xi \text{ (mol)}$ | $2 H_2(g) + O_2(g) = 2 H_2O(l)$ | | $N_2(g)$ | Total g |
|---------------------|---------------------------------|-------------|----------|------------|
| $t=0$ | 5 mol | n_0 | — | 4 mol |
| t | 5 mol - 2ξ | $n_0 - \xi$ | 2ξ | 4 mol |
| | | | | 10 mol - 3 |

Le réactif limitant est $O_2(g)$ avec $\xi_{\text{max}} = n_0$

$$3. \text{ On a } P_g = (10 n_0 - 3\xi) \frac{RT}{V}$$

$$P^0 = 10 n_0 \frac{RT}{V}$$

$$\frac{P_g}{P^0} = \frac{10 n_0 - 3\xi}{10 n_0} = 1 - \frac{3}{10} \frac{\xi}{n_0}$$

$$\text{donc } \frac{3}{10} \xi = n_0 \times \frac{10}{3} \left(1 - \frac{P_g}{P^0} \right) = n_0 = 3 \text{ mol}$$

La réaction est totale

Exercice II. A:

1. Valeur de la constante d'équilibre à 400K:

$$\text{A.N.: } K(400K) = \exp \left\{ \frac{5655}{400} - 15.5 \right\}$$

$$= 0.256 < 1 \quad \text{Avancement positif}$$

Composition du système: $n_0 = 1 \text{ mol}$

| Composition du système: | | $= (g) + H_2O(g) = C_2H_5OH(g)$ | | Total gaz |
|-------------------------|------------|---------------------------------|------|---------------------------------|
| $t=0$ | n_0 | n_0 | — | 2 mol |
| t | $n_0(1-z)$ | $n_0(1-z)$ | nz | 2 mol - $n_0 z$ $= n_0(2-z)$ |

en posant l'avancement $\xi = z n_0$

Avec L'AT, $Q_{r \text{ éq}} = K_r^0$ à 400K

$$\text{or } Q_r = \frac{P(C_2H_5OH)}{P(C_2H_6) P(O_2)} = \frac{P(C_2H_5OH) P^0}{P(C_2H_6) P(O_2)}$$

$$\text{D'après l'équilibre: } Q_r = \frac{P(C_2H_5OH)}{P(C_2H_6) P(O_2)} = \frac{z(2-z)}{(1-z)^2}$$

À l'équilibre au rééquilibrage:

$$Q_{r \text{ éq}}^2 - 2Q_{r \text{ éq}} + \frac{K_r^0}{1+K_r^0} = 0$$

Polynôme admet deux solutions réelles simples:

$$Q_{r \text{ éq}} = 1 \pm \sqrt{1 - \frac{K_r^0}{1+K_r^0}}$$

$Q_{r \text{ éq}} > 1 \Rightarrow$ Non physique

$Q_{r \text{ éq}} < 1 \Rightarrow$ Seule solution physique

A.N.:

$$Q_{r \text{ éq}} = 0.11$$

soit

$$n_g(C_2H_6) = 0.88 \text{ mol}$$

$$n_g(H_2O) = 0.88 \text{ mol}$$

$$n_g(C_2H_5OH) = 0.11 \text{ mol}$$

2.

$$x(C_2H_5OH) = \frac{Z_{eq}}{2-Z_{eq}} \stackrel{A.N}{=} 0.48$$

$$x(C_2H_4) = x(H_2O) = \frac{1-Z_{eq}}{2-Z_{eq}} = 0.47$$

avec $x(C_2H_5OH) + x(C_2H_4) + x(H_2O) = 1$

3. En corrigent Q_r

$$Q_r = \frac{z(2-z)}{(1-z)^2} \frac{P^0}{P}$$

À l'équilibre,

$$Z_{eq} - 2Z_{eq} + \frac{P}{P^0} k_r^0 = 0$$

donc $Z_{eq} = 1 - \sqrt{1 - \frac{P}{P^0} k_r^0}$

On a alors

A.N: $Z_{eq} = 0.47 \Rightarrow 1P \Rightarrow 1 \text{ rendement}$

4. Calculer le quotient réactionnel initial

| | | | | |
|---------|------------|------------|------------|----------------|
| K_r^0 | n_0 | n_0 | n_0 | TOTAL |
| r | $n_0(1-z)$ | $n_0(1-z)$ | $n_0(1+z)$ | $3n_0 - n_0 z$ |

On a alors avec Q1,

$$Q_r^0 = \frac{x_0(C_2H_5OH)}{x_0(H_2O)} \stackrel{A.N}{=} \frac{1/3}{1/3} = 3$$

$Q_r^0 > k_r^0(400K) \Rightarrow$ Sens indirect

5. Toujours avec Q1

$$Q_r = \frac{(1+z)(3-z)}{(1-z)^2}$$

À l'équilibre, $\frac{(1+Z_{eq})(3-2Z_{eq})}{(1-Z_{eq})^2} = k_r^0 \hat{=} 400K$

$$\Rightarrow Z_{eq} - 2Z_{eq} + \frac{k_r^0 - 3}{1+k_r^0} = 0$$

2 solutions réelles simples:

$$Z_{eq} \pm = 1 \pm \sqrt{1 + \frac{3-k_r^0}{1+k_r^0}}$$

La seule solution physique est $z = (z > 0)$

A.N: $Z_{eq} = -0.78$

On a alors $n_8(C_2H_5OH) = 0.245 \text{ mol}$

$n_8(H_2O) = 1.78 \text{ mol}$
 $n_8(C_2H_4) = 1.78 \text{ mol}$

6. Valeur de la constante d'équilibre à 550K

$$K^0(550K) = \exp\left\{\frac{5655}{550} - 15.5\right\}$$

A.N: $K^0 = 5.42 \times 10^{-3}$

Avancement final:

$$Z_{eq}^2 - 2Z_{eq} + \frac{k_r^0}{1+k_r^0} = 0$$

$$Z_{eq} = 1 - \sqrt{1 - \frac{k_r^0}{1+k_r^0}}$$

Cette solution n'existe pas.

A.N: $Z_{eq} = 0.27\%$

Une augmentation de température implique une diminution du rendement à pression constante

7. Haute pression \Rightarrow V avec Q3 \Rightarrow rendement augmente

Haute température \Rightarrow augmente plutôt la vitesse de réaction

Exercice I.B :

1. Composition du système :

| $t=0$ | n_0 | — | — |
|-------|-------------|-------|-------|
| t | $n_0 - \xi$ | ξ | ξ |

À l'équilibre d'après LAM,

$$Q_{réq} = K_r^0(800^\circ\text{C}) = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_0}$$

$$\text{Or } P_{\text{CO}_2} V = \xi_{\text{eq}} RT$$

$$\text{donc } \xi_{\text{eq}} = P_{\text{CO}_2} \frac{V}{RT} = \frac{K_r^0(800^\circ\text{C}) V \cdot P_0}{RT}$$

$$\text{A.N. : } \xi_{\text{eq}} = 0.022 \text{ mol}$$

$$n_{\text{eq}}(\text{CO}_2) = n_{\text{eq}}(\text{CO}) = 0.022 \text{ mol}$$

$$n_{\text{eq}}(\text{CaCO}_3) = 0.006 \text{ mol}$$

2. Pour avoir un équilibre, il faut que toutes les espèces existent. Cela est satisfait si et seulement si :

$$n_0(\text{CaCO}_3) > \xi_{\text{eq}} > 0.022 \text{ mol}$$

3. On doit discuter deux cas possibles

$$\text{1}^{\text{er}} \text{ cas : } n_0(\text{CaCO}_3) \leq \xi_{\text{eq}}$$

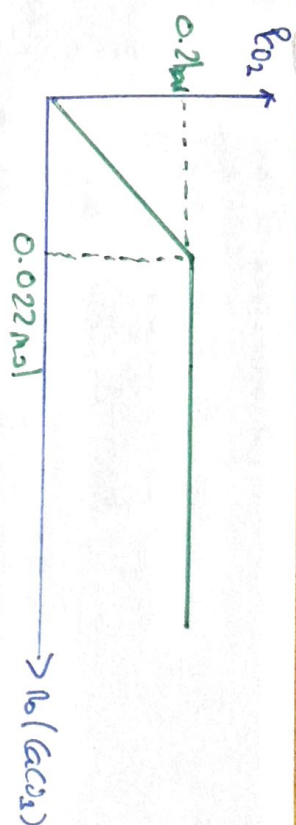
La transformation est totale dans le sens direct !

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{n_0 RT}{V} < 0.2 \text{ bar}$$

$$\text{2}^{\text{ème}} \text{ cas : } n_0(\text{CaCO}_3) > \xi_{\text{eq}}$$

On a existence d'un équilibre

$$P_{\text{CO}_2} = K_r^0(800^\circ\text{C}) P_0 = 0.2 \text{ bar}$$



Exercice 2B :

1. À l'équilibre, d'après LAM

$$Q_{réq} = K_r^0(T_r)$$

$$\text{Or } Q_r = \frac{\alpha^2(\text{FeCl}_2)}{\alpha^2(\text{FeCl}_3)} = \frac{P_{\text{FeCl}_2} P_0}{P_{\text{FeCl}_3}^2}$$

$$\text{D'où } \frac{P_{\text{FeCl}_2} P_0}{P_{\text{FeCl}_3}^2} = K_r^0(T_r)$$

2. On a

$$Q_r = \frac{n_{\text{FeCl}_2} n_{\text{TOT}}}{n_{\text{FeCl}_3}^2} \frac{P_0}{P}$$

$$\text{A.N. : } Q_{r0} = 2 \frac{P_0}{2P_0} = 1 < K_r^0(T_r)$$

3. La réaction va dans le sens direct. Réaction

4.

| $t=0$ | n | — | Total |
|-------|--------------------|---------|-------------------|
| t | $n - 2\xi$ | ξ | n |
| | $= n(1 - 2\alpha)$ | $= \xi$ | $= n(1 - \alpha)$ |

$$\text{avec } \alpha = \frac{\xi}{n}$$

$$\text{Avec } Q_1 \text{ et } Q_2, \quad \frac{(1-\alpha)\alpha}{2(1-2\alpha)^2} = K_r^0$$

$$\text{ce qui donne } \alpha^2 - \alpha + \frac{2K}{1+8K} = 0$$

$$\text{soit } \alpha_{\pm} = \frac{1 \pm \sqrt{1 - \frac{8K}{1+8K}}}{2}$$

$$\text{A.N. : } \alpha = 0.46 \text{ (0.96)}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha > 1 \Rightarrow \text{NOUVEAU PHASE} \\ \alpha < 1 \Rightarrow \text{MIXTURE} \end{array} \right.$$

Exercice I.C

1. Avancement de la réaction:

| i (mol) | $2 \text{ADP}^{3-}_{(aq)} =$ | $\text{ATP}^{4-}_{(aq)} + \text{AMP}^{2-}_{(aq)}$ |
|-----------|------------------------------|---|
| ET | NO | — |
| EF | $10 - 2x$ | $3x$ |

On a directement $3x = 0.45 \text{ mol}$

À l'équilibre, d'après LAM,

$$K^0(\text{ATP}^{4-})_{\text{eq}} = K^0(\text{AMP}^{2-})_{\text{eq}} = K^0(300\text{K})$$

$$\text{on posant } a_i = \frac{[X_i]}{c^0}, \text{ on a: } \frac{3x \cdot 3x}{(10 - 2x)^2} = K^0(300\text{K})$$

$$\text{A.N. : } K^0(300\text{K}) = 20.3$$

2. Supposons que l'on soit initialement à l'équilibre avec $Q_S = K^0(300\text{K})$. Si on consomme ATP^{4-} , la réaction est déplacée dans le sens direct puisque $Q_S < K^0$

3. Avancement de la réaction

| x (mol.l ⁻¹) | 2ADP^{3-} | ATP^{4-} | AMP^{2-} |
|----------------------------|---------------------|-------------------|-------------------|
| ET | c_0 | c_0 | c_0 |
| EF | $c_0 - 2x$ | $c_0 + x$ | $c_0 + x$ |

Donc à $t=0$

$$Q_0 = 1 < K^0(300\text{K})$$

La réaction va dans le sens direct

À l'équilibre, d'après la LAM,

$$\frac{(c_0 + x_{\text{eq}})^2}{(c_0 - 2x_{\text{eq}})^2} = K^0$$

$$\Rightarrow x_{\text{eq}} = \frac{K^0 - 1}{2(K^0 + 1)} c_0 \quad \text{A.N. : } x_{\text{eq}} = 1.4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

À l'équilibre, on a pour composition

$$\begin{aligned} [\text{ATP}^{2-}]_{\infty} &= 5.4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \\ [\text{ADP}^{3-}]_{\infty} &= 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \\ [\text{ATP}^{4-}]_{\infty} &= 5.4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \end{aligned}$$

4. Les enzymes sont des catalyseurs. Elles agissent sur la vitesse de réaction et non sur l'état final du système.

Exercice II.C

1. Éq-bilan: $(\text{HF})_{\text{aq}} = n \text{ HF (aq)}$

2. Avancement de la réaction

| | $(\text{HF})_{\text{aq}}(g) =$ | $n \text{ HF (g)}$ | TOTAL gaz |
|-------|--------------------------------|--------------------|------------------------|
| $t=0$ | n_0 | — | n_0 |
| t | $n_0 - x$ | $n x$ | $n_0(1 + \alpha(n-1))$ |
| | $= n_0(1 - \alpha)$ | $= n n_0 \alpha$ | |

$$\begin{aligned} M_n(x) &= 2 n_{\text{HF}} M(\text{HF}) + 2 n_{\text{F}_n} M(\text{HF})_{\text{aq}} \\ &= \frac{n n_0 x}{n_0(1 + \alpha(n-1))} M(\text{HF}) + \frac{n_0(1 - x)}{n_0(1 + \alpha(n-1))} M(\text{HF})_{\text{aq}} \\ &= n M(\text{HF}) \end{aligned}$$

$$M_n(x) = \frac{n M(\text{HF})}{1 + \alpha(n-1)}$$

On a alors

$$d(x) = \frac{M_n(x)}{M_{\text{air}}} = \frac{n}{1 + \alpha(n-1)} \frac{M(\text{HF})}{M_{\text{air}}}$$

$$\text{On a } d(x=1) = \frac{M(\text{HF})}{M_{\text{air}}} = d_{\text{min}}$$

$$\text{avec } d_{\text{min}} = 0.69$$

3. La densité du milieu est maximale pour $\alpha=0$ (car $n > 1$)

$$\text{d'où } d_0 = n d_{\text{min}} \Rightarrow n = \frac{d_0}{d_{\text{min}}}$$

$$\text{A.N. : } n = 6$$

4. On a donc

$$(HF)_6(g) = 6 HF(g)$$

À l'équilibre,

$$K^0(T) = \frac{P_6}{P_{HF}^6}$$

$$\text{donc } K^0(T) = \frac{P_{HF, \text{pos}}^6}{6^6 \alpha^6} \frac{1}{(1 + 5\alpha)^5 (1 - \alpha)}$$

On a avec Q2 : $d(\alpha) = \frac{6}{1 + 5\alpha} d\alpha$

$$\text{donc } \alpha = \frac{1}{5} \left(6 \frac{d\alpha}{d} - 1 \right)$$

A.N : $\alpha = 298K, P^0 = 1 \text{ bar},$

$$\alpha = 0.268$$

$$K^0(298K) = 0.337$$

5. Avec Q5, on a

$$K^0(T) = 6^6 \alpha^6 \frac{(1 + 5\alpha)^5 (1 - \alpha)}{\left(\frac{P}{P^0}\right)^5}$$

Or si $P \gg \Rightarrow \alpha \ll 1$

En supposant que $\alpha \ll 1$, on peut écrire

$$K^0(T) \approx 6^6 \alpha^6 \left(\frac{P}{P^0}\right)^5$$

On a alors $\alpha \approx \frac{(K^0(T))^{\frac{1}{6}}}{6} \left(\frac{P^0}{P}\right)^{\frac{5}{6}}$

$$\text{donc } d\alpha \approx \frac{6 d\alpha_{\text{min}}}{1 + 5(K^0)^{\frac{1}{6}} \left(\frac{P}{P^0}\right)^{\frac{5}{6}}}$$

A.N : $d\alpha \approx 3.5$ pour $\alpha \approx 3.64 \times 10^{-2}$
 (hypothèse $\alpha \ll 1$ val. dév.)