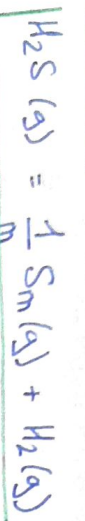


Exercice 1A:

1) Équation de réaction:



2) Tableau d'avancement:

mol	$\text{H}_2\text{S}(\text{g}) = \frac{1}{n} \text{Sm}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$	Total	facteur de dissociation:
ET	n_0	n_0	$\alpha = \frac{x}{n_0}$
EF	$n_0(1-x)$	αn_0	$n_0(1+\frac{\alpha}{n})$

En supposant que $\text{H}_2(\text{g})$, $\text{Sm}(\text{g})$ et $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ se comportent comme des δ Ps

$$P_{\text{H}_2} = \alpha n_0 \frac{RT}{V} \quad P_{\text{TOT}} = n_0 \left(1 + \frac{\alpha}{n}\right) \frac{RT}{V}$$

$$\Rightarrow P_{\text{H}_2} = \frac{\alpha n_0}{n_0(1+\frac{\alpha}{n})} P_{\text{TOT}} = \frac{\alpha}{1+\frac{\alpha}{n}} P_{\text{TOT}}$$

$$\Rightarrow P_{\text{H}_2} = \frac{\alpha P_{\text{H}_2}}{\alpha P_{\text{TOT}} - P_{\text{H}_2}} \quad \text{A.N.: } m=2$$

3) D'après la loi d'action des masses (LAN),

$$K^0 = \frac{a(\text{H}_2) a^{1/2}(\text{S}_2)}{a(\text{H}_2\text{S})} = \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{S}_2}^{1/2}}{P_{\text{H}_2\text{S}} P_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

$$\text{On a } P_{\text{S}_2} = \frac{1}{2} P_{\text{H}_2}$$

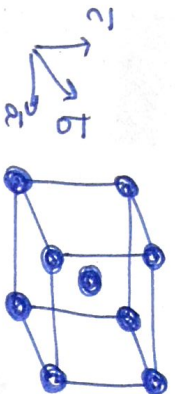
$$P_{\text{H}_2\text{S}} = P_{\text{TOT}} - P_{\text{S}_2} - P_{\text{H}_2} = P_{\text{TOT}} - \left(1 + \frac{1}{2}\right) P_{\text{H}_2}$$

$$K^0 = \frac{1}{12} \frac{P_{\text{H}_2}^3}{(P_{\text{TOT}} - \frac{3}{2} P_{\text{H}_2}) P_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad \text{A.N.: } K^0 = 0.129$$

Exercice 1B:

1) On dirait finement pour augmenter le support surface/volume des particules de fer. Le support sert de dispersion (catalyseur) afin que l'action catalytique soit maximale.

2) Structure Fe (x):



4) $\Delta_r G^\circ = \gamma_{\text{NH}_3} - \gamma_{\text{N}_2} - \frac{3}{2} \gamma_{\text{H}_2}$ On a une diminution totale de l'entropie du système (moins de désordre)

3) On a $\Delta_r H^\circ < 0$ La réaction est exothermique.

5) Loi de Kirchhoff:

$$\Delta_r S^\circ(723\text{K}) = \Delta_r S^\circ(298\text{K}) + \int_{298\text{K}}^{723\text{K}} \frac{\Delta_r C_p^\circ}{T} dT$$

$$\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \xrightarrow{\Delta_r S^\circ} 2\text{NH}_3(\text{g})$$

6) On a

$$K_P^\circ = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}} = e^{-\frac{\Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ}{RT}}$$

$$\text{A.N.: } K^0 = 2.77 \cdot 10^{-5} \text{ à } 723\text{K}$$

7) À l'équilibre, d'après la LAN,

$$K_P^\circ(723\text{K}) = \frac{a(\text{NH}_3)^2}{a(\text{N}_2) a(\text{H}_2)^3} = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3}$$

8) Avec la loi de Dalton, $P_t = \frac{n_t}{n_{\text{tot}}} P_{\text{tot}}$

d'où

$$K(723\text{K}) = \frac{n_{\text{NH}_3}^2 n_{\text{tot}}^2}{n_{\text{N}_2} n_{\text{H}_2}^3} \frac{P_{\text{tot}}^2}{P_{\text{tot}}^2}$$

9) Tableau d'avancement: En proportions stoechiométriques,

mol	N_2	+	3H_2	=	2NH_3	TOTAL
ET	n_0		$3n_0$		—	$4n_0$
EF	$n_0 - \xi_{\text{eq}}$		$3n_0 - 3\xi_{\text{eq}}$		$2\xi_{\text{eq}}$	$2n_0(2-p)$
	$n_0(1-p)$		$3n_0(1-p)$		$2n_0 p$	

10) En posant $p = \frac{\xi_{\text{eq}}}{n_0}$

11) $n_{\text{N}_2} = n_0(1-p)$
 $n_{\text{H}_2} = 3n_0(1-p)$
 $n_{\text{NH}_3} = 2n_0 p$
 $n_{\text{tot}} = 2n_0(2-p)$

12) Avec $\frac{P}{P_{\text{tot}}}$,

$$K_p(723\text{K}) = \frac{(2n_0 p)^2 (2n_0(2-p))^2}{n_0(1-p) (3n_0(1-p))^3} \left(\frac{P_{\text{tot}}}{P_{\text{tot}}}\right)^2$$

$$= \frac{16 p^2 (2-p)^2}{27 (1-p)^4} \left(\frac{P_{\text{tot}}}{P_{\text{tot}}}\right)^2$$

13) On a

$$\frac{P(2-p)}{(1-p)^2} = \sqrt{\frac{27}{4} \cdot \frac{P_{\text{tot}}}{P_{\text{tot}}}} \cdot \sqrt{K_p}$$

$$[(1+\alpha)P^2 - 2(1+\alpha)P + \alpha = 0]$$

Qui a pour unique solution physique

$$P = 1 - \sqrt{1 - \frac{\alpha}{1+\alpha}}$$

A.N:

$$\alpha = 2.05$$

$$\Rightarrow P \approx 0.43$$

14) On a

$$\frac{dQ_r}{Q_r} = -2 \frac{dP}{P} > 0 \text{ si } P \downarrow$$

$\Rightarrow Q_r > K_p^0$ ce qui déplace l'équilibre dans le sens indirect
~~On~~ On a une diminution du rendement de la synthèse d'où
 intérêt de travailler à haute pression.

15) D'après le principe de Le Chatelier, on a déplacement de l'équilibre dans le sens de l'augmentation de la réaction
 lors d'une élévation de température

\Rightarrow On a une $\downarrow P$ à haute température

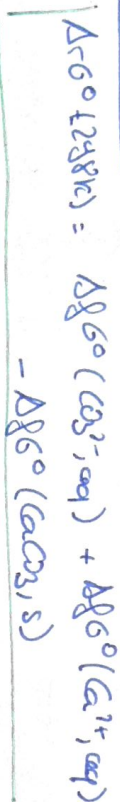
16) Pour des raisons cinétiques, selon la réaction serait trop lente

Rq: Pour 14) on peut aussi utiliser le principe de modération de la chaleur

Si on diminue P , le système tend à augmenter la production en augmentant la pression (\uparrow mol. de gaz)
 \Rightarrow sens indirect

Exercice 1B:

1) Loi de Hess:



$$A.N.: \Delta_r G^\circ(298K) = 47.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2) On a par définition, $K_S(298K) = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ(298K)}{RT_{298}}}$

$$A.N.: K_S = 4.912 \cdot 10^{-9}$$

Exercice 2B:

1) En se plaçant dans le cadre de l'approximation d'Ellerfest, avec la formule de Hess:

$$\Delta_r H^\circ \approx \Delta_f H^\circ(PCl_3, g) - \frac{1}{4} \Delta_f H^\circ(C_4H_4, l) - \frac{3}{2} \Delta_f H^\circ(Cl_2, g)$$

$$A.N. \Delta_r H^\circ \approx -289 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ \approx S_m^\circ(PCl_3, g) - \frac{1}{4} S_m^\circ(C_4H_4, l) - \frac{3}{2} S_m^\circ(Cl_2, g)$$

$$A.N. \Delta_r S^\circ \approx -59.0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$2) \Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

$$\text{avec } K_S^\circ(T) = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}}$$

$$A.N.: K_S^\circ(453K) = 2.58 \times 10^{-31}$$

3) À 453K, la réaction est fortement exothermique, ce qui permet de rendre la synthèse quantitative.

On voit que la température d'équilibre de P₄ est 553K, il faut donc réguler la température afin d'empêcher sa vaporisation.

La vaporisation favoriserait son oxydation spontanée par l'air (O₂).

Rq: Si le système n'est pas réglé, la chaleur dégagée par le système provoquerait la vaporisation de P₄.

4) On cherche les débits de P₄(l) et Cl₂(g) /

$$\frac{D(PCl_3)}{M(PCl_3)} = D_n(PCl_3) \quad \text{débit molaire}$$

ou on a

$$D_n(PCl_3) = 4 D(P_4) = \frac{2}{3} D(Cl_2)$$

$$\Rightarrow D(P_4) = \frac{1}{4} \frac{D_m(PCl_3)}{M(PCl_3)} \Rightarrow D_m(P_4) = \frac{1}{4} \frac{M(P_4)}{M(PCl_3)} D_m(PCl_3)$$

De même, on a

$$D_n(Cl_2) = \frac{3}{2} \frac{M(P_4)}{M(PCl_3)} D_m(PCl_3)$$

A.N.:

$$D_m(P_4) = 2.3 \times 10^2 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$$

$$D_m(Cl_2) = 7.9 \times 10^2 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$$

5)

$$X \quad \begin{matrix} P_4, T \\ -x_{P_4}^g, x_{Cl_2}^g, x_{PCl_3}^g \end{matrix}$$

$$Y \quad \begin{matrix} -x_{P_4}^g, x_{Cl_2}^g, x_{PCl_3}^g \\ -K_2(T) = \frac{x_{PCl_3}^g}{x_{P_4}^g x_{Cl_2}^g} \times \left(\frac{P^\circ}{P}\right) \end{matrix}$$

$$V = 3$$

Nombre de paramètres intensifs indépendants est 3

$$6) \text{ On va calculer } \Delta_r K_2^\circ \text{ par la loi de Hess:}$$

$$A.N.: \Delta_r K_2^\circ = -88 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La réaction est exothermique. Une augmentation de T déplacera l'équilibre dans le sens indirect (←) par le principe de modération.

7) On a

$$A_2 = RT \ln \left(\frac{K_2^\circ}{Q} \right) \Rightarrow dA_2 = -RT \frac{dQ}{dQ}$$

$$S: P \nearrow \Rightarrow \frac{dQ}{dP} = -\frac{dP}{P} < 0$$

donc $\left| dA_2 = RT \frac{dP}{P} > 0 \right|$

On aura une augmentation de la pression partielle \Rightarrow déplacement de l'équilibre dans le sens direct (\rightarrow)

8) On va calculer K_{r2}^0

$$K_{r2}^0 = e^{\frac{\Delta_r G^0}{RT}}$$

A.N: $K_{r2}^0 (453K) = 18.5$

On a introduit Cl_2 et PCl_3 en proportions stœchiométriques donc $x_{Cl_2}, x_{Cl_3}^0 = x_{PCl_3}^0$

$$K_{r2}^0 = \frac{x_{PCl_5}}{\left(\frac{1-x_{PCl_5}}{2}\right)^2} \times \frac{P^0}{P} \quad \text{avec } x_{PCl_5} + 2x_{Cl_2} = 1$$

A.N: La seule solution physique $\hat{=}$ $P = P^0$ est

$$x_{PCl_5} = 1 + \frac{2}{K_{r2}^0} - \sqrt{\left(1 + \frac{2}{K_{r2}^0}\right)^2 - 1}$$

$$\Rightarrow x_{PCl_5} = 0.63$$

On obtient

$$\begin{aligned} P_{PCl_5} &= 0.63 \text{ bar} \\ P_{Cl_2} = P_{Cl_3} &= 0.19 \text{ bar} \end{aligned}$$

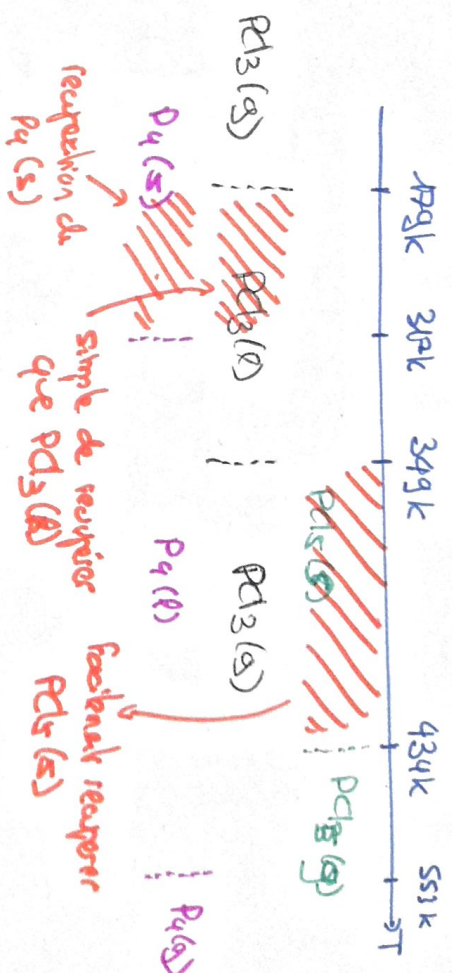
9) Équation de réaction:



10) Optimisation:

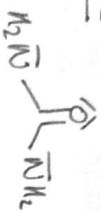
- haute température
- basse pression
- excès de phosphore liquide

11) À partir des données therm, on a



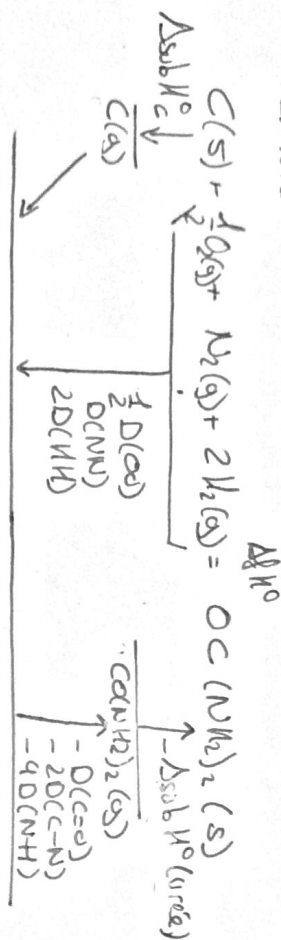
Exercice 1C:

1) Formule de Lewis



2) L'urée est polaire et polaire comme l'eau ("like dissolves like")

3) L'enthalpie de formation à 25°C est associée à la réaction suivante



At donné, après avoir construit ce schéma thermodynamique,

on a:

$$\Delta_f H^\circ = \Delta_{\text{sub}}H^\circ(\text{C}) + \frac{1}{2}D(\text{O}=\text{O}) + D(\text{N}=\text{N}) + 2D(\text{H}-\text{H}) - \Delta_{\text{sub}}H^\circ(\text{urée}) - D(\text{C}=\text{O}) - 2D(\text{C}-\text{N}) - 4D(\text{N}-\text{H})$$

$$\text{A.N.: } \Delta_f H^\circ = -242 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

4) Les énergies de dissociation ne peuvent pas être prises en compte



5) Loi de Hess:

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{urée, s}) + \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O, l}) - \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) - \Delta_f H^\circ(\text{NH}_3, \text{g})$$

$$\text{A.N.: } \Delta_r H^\circ = -133.3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

La réaction est exothermique

6) De même, pour l'entropie

$$\Delta_r S^\circ = S_m^\circ(\text{urée, s}) + S_m^\circ(\text{H}_2\text{O, l}) - S_m^\circ(\text{NH}_3, \text{g}) - S_m^\circ(\text{CO}_2, \text{g})$$

$$\text{A.N.: } \Delta_r S^\circ = -423.5 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Ceci est en accord avec $\Delta_r G^\circ = -2$ qui contribue à favoriser diminuer le désordre moléculaire.

7) À 298K,

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

$$\text{A.N.: } \Delta_r G^\circ(298\text{K}) = -7.04 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

La réaction est exothermique, elle se fait donc dans le sens direct

$$\text{On a directement } K_r^\circ(298\text{K}) = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ(298\text{K})}{RT}}$$

$$\text{A.N.: } \ln K_r^\circ(298\text{K}) = 17.1$$

En se plaçant dans l'approximation d'Arrhenius, on peut directement estimer K_r° à 323K

$$K_r^\circ(323\text{K}) = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ(323\text{K})}{RT}}$$

$$\text{A.N.: } K_r^\circ(323\text{K}) = 0.265$$

$$\ln K_r^\circ(323\text{K}) = 3.56 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

À la température d'inversion, on a $\Delta_r G^\circ(T_i) = 0$

$$\Rightarrow T_i = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ} \quad \text{A.N.: } T_i = 344\text{K}$$

8) On a $\Delta_r H^\circ < 0$

Or d'après la loi de Van't Hoff, on a:

$$\frac{d \ln(K_r^\circ)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} < 0$$

$$\Rightarrow \ln(K_r^\circ(T)) \downarrow \text{ qd } T \uparrow$$

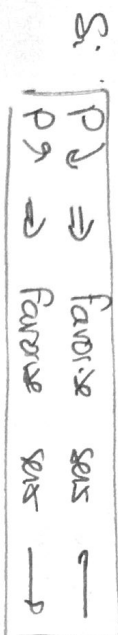
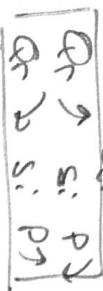
La formation directe est favorisée à basse température

3) On peut écrire

$$Q_r = \frac{a(\text{H}_2\text{O}) a(\text{CO}_2)}{a^2(\text{Ni}_3\text{O}_4) a(\text{CO})} = \frac{1}{x_{\text{Ni}_3\text{O}_4}^2 x_{\text{CO}}} \cdot \left(\frac{p_0}{p}\right)^3$$

On a alors

$$dQ_r = -3 \frac{dp}{p}$$



4) Tableau d'avancement :

mol	$2\text{Ni}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) = 3\text{CO}(\text{g}) + 3\text{NiO}(\text{s})$	
E.I.	5	2
E.F.	$5 - 2x_e$	$2 - 3x_e$
	TOTAL GAZ	
	$7 - 3x_e$	$3x_e$

$$K_c(T) = \frac{(7 - 3x_e)^2}{(5 - 2x_e)^2 (2 - 3x_e)} \cdot \left(\frac{p_0}{p}\right)^3$$

On a $p = 0.9 \Rightarrow x_e = 1.8 \text{ mol}$ car Q_2 est limitant

On a $p_{\text{init}} = 7 \frac{RT}{V} = 7 \frac{7}{7 - 3x_e} \times (7 - 3x_e) \frac{RT}{V}$

$$\Rightarrow p_{\text{init}} = \frac{7}{7 - 3x_e} p$$

$$\Rightarrow p_{\text{init}} = \frac{7}{7 - 3x_e} \times \left[\frac{(7 - 3x_e)^2}{(5 - 2x_e)^2 (2 - 3x_e)} \right]^{\frac{1}{3}} \times \left(\frac{1}{K_c} \right)^{\frac{1}{3}} \times p$$

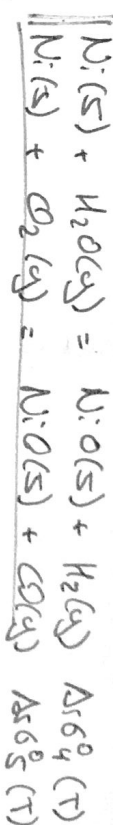
A.N: $p_{\text{init}} = 14.9 \text{ bar}$

Exercice 2c

1)

CO , CO_2 et H_2O sont susceptibles d'oxyder le nickel. On va négliger la formation de C(s) et donc l'électrolyte oxydant de CO(g) .

donc les équilibres



Par combinaison des équations chimiques

$$\begin{array}{l} \Delta G_1^\circ(T) = \Delta G_2^\circ(T) - \Delta G_3^\circ(T) = 2.1 + 80.1 \cdot 10^{-3} T \\ \Delta G_3^\circ(T) = \Delta G_2^\circ(T) - \Delta G_1^\circ(T) = 43.3 + 8.10^{-3} T \end{array}$$

2) Pour empêcher l'oxydation, il faut que $\Delta G_4 > 0$ et $\Delta G_5 > 0$

$$\text{or } \Delta G_4 = \Delta G_1^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{a(\text{Ni}) a(\text{H}_2\text{O})}{a(\text{NiO}) a(\text{H}_2)} \right)$$

$$= \Delta G_1^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \right) > 0$$

et de même $\Delta G_5 = \Delta G_2^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} \right) > 0$

$$\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} > e^{-\frac{\Delta G_1^\circ}{RT}} \\ \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} > e^{-\frac{\Delta G_2^\circ}{RT}} \end{array} \right.$$

A.N:

$$\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} > 2.0 \times 10^{-3} \quad \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} > 6.4 \times 10^{-3}$$