

Corrigé du TD T3

Evolution et équilibre d'un système physico-chimique

OCM DE COURS

- 1/ **Faux** : Elle est nulle à 0 K et est toujours strictement positive car elle augmente avec la température car $\left(\frac{dS_m^\circ}{dT}\right) = \frac{C_{p,m}^\circ}{T} > 0$.
- 2/ **Faux** : $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_r \neq \Delta_r G^\circ$ car $Q_r \neq 1$ a priori.
- 3/ **Vrai** : la réaction de formation de $H_2O(l)$ est : $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(l)$; on forme une mole de liquide à partir d'une mole et demi de gaz.
- 4/ **Faux** : $\Delta_r G < 0$.
- 5/ **Faux** : il dépend a priori de la pression et de l'avancement molaire, et indirectement de la température (LGW).
- 6/ **Vrai** d'après la loi de VAN'T HOFF ($\Delta_r H^\circ < 0$).

EXERCICES DE COMPETENCES

EXERCICE 1 : COMPOSES DU TUNGSTENE

1/ A $T_1 = 200^\circ C = 473 K$: $\Delta_r G_1^\circ(T_1) \approx -1,41 \text{ kJ mol}^{-1}$, donc : $K_1^\circ(T_1) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_1^\circ(T_1)}{RT_1}\right) \Rightarrow K_1^\circ(T_1) \approx 1,43$

Pour calculer $\Delta_r H_1^\circ$ et $\Delta_r S_1^\circ$ dans l'approximation d'Ellingham (indépendants de la température), on utilise la définition :

$\Delta_r G_1^\circ(T) = \Delta_r H_1^\circ - T \cdot \Delta_r S_1^\circ$. Si on trace $\Delta_r G_1^\circ(T) = f(T)$, on obtient une droite d'ordonnée à l'origine $\Delta_r H_1^\circ$ et dont l'opposé de la pente est $\Delta_r S_1^\circ$. Après vérification de l'approximation d'Ellingham, on trouve attention, T est en $^\circ C$, il faut convertir en K) :

$\Delta_r H_1^\circ \approx 11,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $\Delta_r S_1^\circ \approx 26,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

EXERCICE 2 : DISSOCIATION DU TETRAOXYDE DE DIAZOTE

1/ On produit deux moles de gaz à partir de une seule mole de gaz, donc a priori, $\Delta_r S^\circ > 0$. En utilisant la définition de $\Delta_r S^\circ$ à T_0 : $\Delta_r S^\circ = 2 S_m^\circ(NO_2(g)) - S_m^\circ(N_2O_4(g)) \approx 176 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

2/ Méthode 1 : A T_0 , $\Delta_r G^\circ = -RT_0 \ln K^\circ = \Delta_r H^\circ - T_0 \cdot \Delta_r S^\circ \Rightarrow \Delta_r H^\circ = -RT_0 \ln K^\circ + T_0 \cdot \Delta_r S^\circ \approx 57,2 \text{ kJ mol}^{-1}$

Méthode 2 : la loi de VAN'T HOFF s'écrit $\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \Rightarrow \ln K^\circ(T) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \text{cte}$ dans le cadre de l'approximation d'ELLINGHAM.

On trace $\ln K^\circ\left(\frac{1}{T}\right)$, ce qui conduit effectivement à une droite de pente $-\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \approx -6,9(4) \times 10^3 \text{ K}$, d'où $\Delta_r H^\circ \approx 58 \text{ kJ mol}^{-1}$.

3/ On applique la loi de GULDBERG et WAAGE : $K^\circ = Q_{r,\text{éq}} = \frac{(P(NO_2)_{\text{éq}})^2}{P(N_2O_4)_{\text{éq}} \cdot P^\circ} = \frac{P}{P^\circ} \cdot \frac{(x(NO_2)_{\text{éq}})^2}{x(N_2O_4)_{\text{éq}}} = \frac{2(x(NO_2)_{\text{éq}})^2}{x(N_2O_4)_{\text{éq}}} = \frac{2(n(NO_2)_{\text{éq}})^2}{n(N_2O_4)_{\text{éq}} \cdot n_{\text{tot(g),\text{éq}}}}$

Un tableau d'avancement permet de trouver : $n(NO_2)_{\text{éq}} = 2 \xi_{\text{éq}}$, $n(N_2O_4)_{\text{éq}} = n_0 - \xi_{\text{éq}}$ et $n_{\text{tot(g),\text{éq}}} = n_0 + \xi_{\text{éq}}$. On en déduit :

$K^\circ = \frac{2 \times (2 \xi_{\text{éq}})^2}{(n_0 - \xi_{\text{éq}})(n_0 + \xi_{\text{éq}})}$. La résolution numérique fournit : $\xi_{\text{éq}} \approx 0,134 \text{ mol}$.

4/ A l'état initial : $G_{\text{ini}} = n_0 \mu_{N_2O_4}^{\text{g},*} = n_0 \left(\mu_{N_2O_4}^{\text{g}}(T_0) + RT_0 \ln \left(\frac{2P^\circ}{P^\circ} \right) \right) = n_0 \left(\mu_{N_2O_4}^{\text{g}}(T_0) + RT_0 \ln 2 \right)$

A l'équilibre : $G_{\text{fin}} = (n_0 - \xi_{\text{éq}}) \mu_{N_2O_4}^{\text{g}} + 2 \xi_{\text{éq}} \mu_{NO_2}^{\text{g}} = (n_0 - \xi_{\text{éq}}) \left(\mu_{N_2O_4}^{\text{g}}(T_0) + RT_0 \ln \left(\frac{2P^\circ}{P^\circ} \right) + RT_0 \ln \left(\frac{n_0 - \xi_{\text{éq}}}{n_0 + \xi_{\text{éq}}} \right) \right) + 2 \xi_{\text{éq}} \left(\mu_{NO_2}^{\text{g}}(T_0) + RT_0 \ln \left(\frac{2P^\circ}{P^\circ} \right) + RT_0 \ln \left(\frac{2\xi_{\text{éq}}}{n_0 + \xi_{\text{éq}}} \right) \right)$

$G_{\text{fin}} = (n_0 - \xi_{\text{éq}}) \left(\mu_{N_2O_4}^{\text{g}}(T_0) + RT_0 \ln 2 + RT_0 \ln \left(\frac{n_0 - \xi_{\text{éq}}}{n_0 + \xi_{\text{éq}}} \right) \right) + 2 \xi_{\text{éq}} \left(\mu_{NO_2}^{\text{g}}(T_0) + RT_0 \ln 2 + RT_0 \ln \left(\frac{2\xi_{\text{éq}}}{n_0 + \xi_{\text{éq}}} \right) \right)$

$$\text{Finalement : } \Delta G = G_{\text{fin}} - G_{\text{ini}} = \xi_{\text{éq}} \left(2\mu_{\text{NO}_2}^{\circ} (T_0) - \mu_{\text{N}_2\text{O}_4}^{\circ} (T_0) \right) + RT_0 \xi_{\text{éq}} \ln \left(\frac{2 \times (\xi_{\text{éq}})^2}{(n_0 - \xi_{\text{éq}})(n_0 + \xi_{\text{éq}})} \right) + RT_0 n_0 \ln \left(\frac{n_0 - \xi_{\text{éq}}}{n_0 + \xi_{\text{éq}}} \right)$$

$\Delta G = \xi_{\text{éq}} (\Delta_r G^{\circ} + RT_0 \ln K^{\circ}) + RT_0 n_0 \ln \left(\frac{n_0 - \xi_{\text{éq}}}{n_0 + \xi_{\text{éq}}} \right) = RT_0 n_0 \ln \left(\frac{n_0 - \xi_{\text{éq}}}{n_0 + \xi_{\text{éq}}} \right)$ par définition de la constante thermodynamique d'équilibre.

On trouve : $\Delta G \approx -0,67 \text{ kJ} < 0$, conformément au fait que dans les conditions isothermes et isobares, l'enthalpie libre est un potentiel thermodynamique.

5/ $\Delta G = \Delta H - T_0 \Delta S = Q_p - T_0 \Delta S = T_0 S_{\text{échangée}} - T_0 \Delta S = -T_0 S_c \Rightarrow S_c = -\frac{\Delta G}{T_0} \approx 2,2 \text{ J K}^{-1} > 0$ (la réaction est bien irréversible, ouf !)

EXERCICE 3 : DECOMPOSITION DE L'ACIDE HYPOCHLOREUX EN PHASE GAZEUSE

1/ Par définition, à 298 K : $\Delta_r S_1^{\circ} = S_m^{\circ}(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) + S_m^{\circ}(\text{Cl}_2\text{O}(\text{g})) - 2 S_m^{\circ}(\text{HClO}(\text{g})) \Rightarrow \Delta_r S_1^{\circ} \approx -18,4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} < 0$

Etant donné que lors de la réaction, il n'y a pas de variation de quantité de matière gazeuse, on ne pouvait prévoir le signe de $\Delta_r S_1^{\circ}$ avant de le calculer.

2/ La loi de Hess n'est pas utilisable car il manque une des enthalpies standard de formation.

Par contre, à $T_1 = 380 \text{ K}$, $\Delta_r G_1^{\circ}(T_1) = -RT_1 \ln K_1^{\circ}(T_1) \approx 3,39 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$. Or, dans l'approximation d'Ellingham, $\Delta_r G_1^{\circ}(T_1) = \Delta_r H_1^{\circ}(T_1) - T_1 \cdot \Delta_r S_1^{\circ}(T_1) \approx \Delta_r H_1^{\circ}(T_0) - T_1 \cdot \Delta_r S_1^{\circ}(T_0)$. Donc : $\Delta_r H_1^{\circ}(T_0) \approx \Delta_r G_1^{\circ}(T_1) + T_1 \cdot \Delta_r S_1^{\circ}(T_0)$ ce qui donne :

$\Delta_r H_1^{\circ}(T_0) \approx -3,60 \text{ kJ mol}^{-1} < 0$. La réaction est exothermique.

3/ D'après la loi de Hess, à $T = T_0$: $\Delta_r H_1^{\circ} = \Delta_f H^{\circ}(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) + \Delta_f H^{\circ}(\text{Cl}_2\text{O}(\text{g})) - 2 \Delta_f H^{\circ}(\text{HClO}(\text{g}))$. Donc :

$$\Delta_f H^{\circ}(\text{HClO}(\text{g})) = \frac{\Delta_f H^{\circ}(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) + \Delta_f H^{\circ}(\text{Cl}_2\text{O}(\text{g})) - \Delta_r H_1^{\circ}}{2}. \text{ On trouve : } \Delta_f H^{\circ}(\text{HClO}(\text{g})) \approx -78,7 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

4/ $\Delta_r G_1 = \Delta_r G_1^{\circ}(T_1) + RT_1 \ln Q_r$ avec $Q_r = \frac{p_{\text{Cl}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{(p_{\text{HClO}})^2}$. Or, $p_{\text{Cl}_2\text{O}} = p_{\text{H}_2\text{O}}$ et $p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{Cl}_2\text{O}} + p_{\text{HClO}} = p_{\text{tot}}$ donc : $p_{\text{Cl}_2\text{O}} = p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p_{\text{tot}} - p_{\text{HClO}}}{2} \approx 0,0565 \text{ bar}$. Donc : $Q_r \approx 0,00394$. Alors : $\Delta_r G_1 \approx -14,1 \text{ kJ mol}^{-1} < 0$. Comme $\Delta_r G_1 d\xi < 0$, on en déduit que $d\xi > 0$: **la réaction a lieu dans le sens direct.**

5/ A l'équilibre, $K_1^{\circ}(T_1) = Q_{r,\text{éq}}$. Or, la quantité de matière gazeuse ne variant pas, la pression totale non plus et : $p_{\text{tot}} = p_{\text{H}_2\text{O},\text{éq}} + p_{\text{Cl}_2\text{O},\text{éq}} + p_{\text{HClO},\text{éq}}$ avec $p_{\text{H}_2\text{O},\text{éq}} = p_{\text{Cl}_2\text{O},\text{éq}}$. Alors : $K_1^{\circ}(T_1) = \left(\frac{p_{\text{Cl}_2\text{O},\text{éq}}}{p_{\text{tot}} - 2 p_{\text{Cl}_2\text{O},\text{éq}}} \right)^2 \approx 0,342$. On trouve : $p_{\text{Cl}_2\text{O},\text{éq}} = p_{\text{H}_2\text{O},\text{éq}} \approx 0,273 \text{ bar}$, puis $p_{\text{HClO},\text{éq}} = p_{\text{tot}} - 2 p_{\text{Cl}_2\text{O},\text{éq}} \approx 0,467 \text{ bar}$.

EXERCICE 4 : DECOMPOSITION DE L'OXYDE DE CUIVRE (+II)

1/ - On calcule tout d'abord l'enthalpie libre standard de réaction à 298 K. D'après la loi de Hess à 298 K :

$$\Delta_r G^{\circ} = \Delta_f G^{\circ}(\text{O}_2(\text{g})) + 2 \Delta_f G^{\circ}(\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})) - 4 \Delta_f G^{\circ}(\text{CuO}(\text{s})) = 2 \Delta_f G^{\circ}(\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})) - 4 \Delta_f G^{\circ}(\text{CuO}(\text{s})) \approx 226,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

D'où : $K^{\circ}(298 \text{ K}) = \exp \left(-\frac{\Delta_r G^{\circ}}{RT} \right) \approx 1,754 \times 10^{-40} \ll 1$.

- En utilisant ensuite la loi de VAN'T HOFF dans le cadre de l'approximation d'ELLINGHAM : $\frac{d \ln K^{\circ}}{dT} = \frac{\Delta_r H^{\circ}}{RT^2} \Rightarrow$

$$\frac{K^{\circ}(T)}{K^{\circ}(298 \text{ K})} \approx \exp \left(-\frac{\Delta_r H^{\circ}(298 \text{ K})}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \right)$$

D'après la loi de Hess à 298 K : $\Delta_r H^{\circ} = \Delta_f H^{\circ}(\text{O}_2(\text{g})) + 2 \Delta_f H^{\circ}(\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})) - 4 \Delta_f H^{\circ}(\text{CuO}(\text{s})) = 2 \Delta_f H^{\circ}(\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})) - 4 \Delta_f H^{\circ}(\text{CuO}(\text{s})) \approx 292,0 \text{ kJ mol}^{-1}$. On en déduit : $K^{\circ}(1275 \text{ K}) \approx 0,29$.

2/ $Q_r = \frac{p(\text{O}_2)}{P^{\circ}} = \frac{nRT}{P^{\circ}V}$ avec $T = 1275 \text{ K}$, $V = 10^{-3} \text{ m}^3$, $P^{\circ} = 10^5 \text{ Pa}$ $\mathcal{A} = RT \ln \frac{K^{\circ}(T)}{Q_r}$

n	Q_r	$\mathcal{A} \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	Sens d'évolution
$n_1 = 2,00 \text{ mmol}$	0,212	+ 3,3	direct
$n_3 = 3,00 \text{ mmol}$	0,318	-1,0	inverse

3/ On dresse un tableau d'avancement en mmol :

	4 CuO(s)	=	2 Cu ₂ O(s)	+	O ₂ (g)
t = 0	100		10		2,00
équilibre	100 - 4ξ _{éq}		10 + 2ξ _{éq}		2,00 + ξ _{éq}

A l'équilibre : $K^\circ = Q_{r,eq} = \frac{P(O_2)_{eq}}{P^\circ} = \frac{(0,00200 + \xi_{eq})RT}{P^\circ V} \approx 0,29$. On trouve : $\xi_{eq} \approx 0,74$ mmol

Bilan final : 97 mmol de CuO(s) 11,5 mmol de Cu₂O(s) 2,74 mmol de O₂(g)

EXERCICES DE REFLEXION

EXERCICE 5 : ETUDE D'UN EQUILIBRE EN PHASE GAZEUSE

1) • $P_i V = n_{HI}^i RT \Rightarrow P_i = \frac{n_{HI}^i RT}{V} \rightarrow$ A.N. : $P_i = 2,49 \cdot 10^6 \text{ Pa}$

• Tableau d'avancement en mol :

	2 HI(g)	=	I ₂ (g)	+	H ₂ (g)		total gaz
(F=0)	0,200		0		0		0,200
(eq)	0,200 - 2ξ _{eq}		ξ _{eq}		ξ _{eq}		0,200

$\Rightarrow n_{gaz}^i = n_{gaz}^e = n_{HI}^i \Rightarrow P_{eq} V = n_{gaz}^e RT$ donne $P_{eq} = P_i = 2,49 \cdot 10^6 \text{ Pa}$

2) $K_1^\circ = Q_{req} \Rightarrow K_1^\circ = \frac{P(H_2) \times P(I_2)}{(P(HI))^2}$ avec $\begin{cases} P(I_2) = P(H_2) \\ P(HI) + P(I_2) + P(H_2) = P_{eq} \end{cases}$

$\Rightarrow K_1^\circ = \frac{P(H_2)^2}{(P_{eq} - 2P(H_2))^2} \rightarrow$ A.N. : $K_1^\circ \approx 0,275$

3) On calcule $A = RT \ln\left(\frac{K_1^\circ}{Q_{r,1}}\right)$ (T=900K). On a :

$Q_{r,1} = \frac{P(I_2) \times P(H_2)}{(P(HI))^2} = \frac{n_{I_2} n_{H_2}}{(n_{HI})^2} \approx 0,250 < K_1^\circ$. Donc : $A > 0$

Le système initial n'est pas à l'équilibre et évolue dans le sens direct (dissociation de HI).

4) • K_1° croît si T augmente. D'après la loi de Van't Hoff :

$\Delta_r H_1^\circ = RT^2 \frac{d \ln K^\circ}{dT} > 0$ (réaction endothermique)

• Dans l'approximation d'Ellingham : $\Delta_r H_1^\circ = cte \Rightarrow$

$\frac{\Delta_r H_1^\circ}{R} \left[-\frac{1}{T} \right]_{769}^{900} \approx [\ln K^\circ]_{769}^{900} \Rightarrow \Delta_r H_1^\circ \approx \frac{R \ln\left(\frac{K_1^\circ(900K)}{K_1^\circ(769K)}\right)}{\frac{1}{769} - \frac{1}{900}}$

\hookrightarrow A.N. : $\Delta_r H_1^\circ \approx 10,2 \text{ kJ mol}^{-1}$

S) Dans l'approximation d'Ellingham:

$$\Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = \Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln K(T)$$

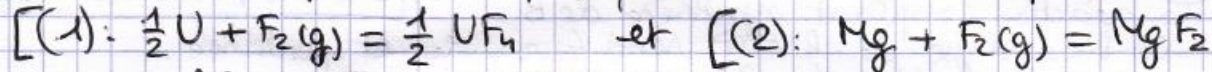
$$\Rightarrow \Delta_r S^\circ = R \ln(K(T)) + \frac{\Delta_r H^\circ}{T} \rightarrow \text{A.N à } T = 900 \text{ K par exemple}$$

$$\Delta_r S^\circ \approx 0,600 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

(faible car $\Delta_r \nu_{g_3} = 0$)

EXERCICE 6 : REDUCTION DU TETRAFLUORURE D'URANIUM EN METALLURGIE

1) En ne précisant pas les états physiques des constituants en phase condensée:



$$\text{Ainsi: } [(3) = 2 \times [(2) - (1)]]$$

2) Il s'agit de changements d'états (fusions) des constituants en phase condensée (U, UF₄, Mg, MgF₂).

$$3) \Delta A_3 = -\Delta_r G_3^\circ - RT \ln(Q_3). \quad \text{Or } Q_3 = \frac{a(MgF_2)^2 a(U)}{a(UF_4) (a(Mg))^2} = 1$$

(phases condensées supposées non miscibles)

$$\Rightarrow \Delta A_3 = -\Delta_r G_3^\circ = [2(\Delta_r G_1^\circ - \Delta_r G_2^\circ)] = \Delta A_3 = \text{cte} \quad (\text{quel que soit l'avancement})$$

• Graphe $\Rightarrow \Delta_r G_1^\circ > \Delta_r G_2^\circ \forall T$ considérée, de sorte que

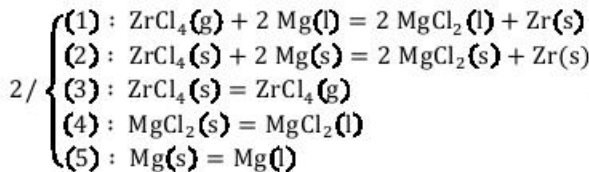
$$[\Delta A_3 > 0 \forall T, \forall \text{avancement}] : \text{la réaction se fait}$$

dans le sens direct jusqu'à l'épuisement de UF₄ ou Mg

\rightarrow réaction totale.

EXERCICE 7 : ELABORATION DU ZIRCONIUM

1/ Dans l'approximation d'Ellingham, hors changement d'état, $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T_{ref}) - T \cdot \Delta_r S^\circ(T_{ref})$ est affine. Elle est donc affine par morceaux de façon générale, ce qui est cohérent avec une représentation sous la forme d'une réunion de segments de droite. Notamment, à 331 °C a lieu le changement d'état de



On a : (1) = (2) - (3) + 2 × (4) - 2 × (5). Dans l'approximation d'Ellingham :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r H_2^\circ - \Delta_{sub} H_{ZrCl_4}^\circ + 2 \Delta_{fus} H_{MgCl_2}^\circ - 2 \Delta_{fus} H_{Mg}^\circ = 2 \Delta_f H_{MgCl_2(s)}^\circ - \Delta_f H_{ZrCl_4(s)}^\circ - \Delta_{sub} H_{ZrCl_4}^\circ + 2 \Delta_{fus} H_{MgCl_2}^\circ - 2 \Delta_{fus} H_{Mg}^\circ$$

$$\Delta_r S^\circ = \Delta_r S_2^\circ - \Delta_{sub} S_{ZrCl_4}^\circ + 2 \Delta_{fus} S_{MgCl_2}^\circ - 2 \Delta_{fus} S_{Mg}^\circ$$

$$\Delta_r S^\circ = 2 S_{m, MgCl_2(s)}^\circ + S_{m, Zr(s)}^\circ - 2 S_{m, Mg(s)}^\circ - S_{m, ZrCl_4(s)}^\circ - \frac{\Delta_{sub} H_{ZrCl_4}^\circ}{T_{sub, ZrCl_4}} + 2 \frac{\Delta_{fus} H_{MgCl_2}^\circ}{T_{fus, MgCl_2}} - 2 \frac{\Delta_{fus} H_{Mg}^\circ}{T_{fus, Mg}}$$

$$\text{Ont trouvé: } \Delta_r H^\circ \approx -337 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta_r S^\circ \approx -213 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{Ainsi, à } T = T_1 = 800 \text{ °C} = 1073 \text{ K, } \Delta_r G^\circ(T_1) = \Delta_r H^\circ - T_1 \cdot \Delta_r S^\circ \approx -108 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

3/ On suppose les deux composés liquides et le composé solide mutuellement immiscibles : ils sont donc purs dans leurs phases. Alors : $Q_r = \frac{P}{P_{ZrCl_4}}$. On a : $\mathcal{A} = -\Delta_r G^\circ(T) - RT \ln(Q_r)$, donc : $\mathcal{A} = -\Delta_r H^\circ + T \cdot \Delta_r S^\circ - RT \ln\left(\frac{P}{P_{ZrCl_4}}\right)$.

4.a/ À $T = T_1 = 1073 \text{ K}$ et pour $P_{ZrCl_4} = 0,1 P^\circ$, $\mathcal{A} \approx 87 \text{ kJ mol}^{-1} > 0$; la réaction est donc spontanée dans le sens direct de réduction du tétrachlorure de zirconium.

4.b/ $K^\circ(T_1) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ(T_1)}{RT_1}\right) \approx 1,81 \times 10^5$. Or, $Q_{r,eq} = \frac{P}{P_{ZrCl_4,eq}} = K^\circ(T_1)$ d'où $P_{ZrCl_4,eq} \approx 5,52 \times 10^{-6} \text{ bar} \ll 0,1 \text{ bar}$. On peut donc bien dire que la réaction est quantitative, le réactif étant très majoritairement réduit en zirconium à cette température.

EXERCICE 8 : EQUILIBRES AVEC CHANGEMENT D'ETAT

1) La question suggère que seul l'équilibre (1) serait établi : vérifions-le. L'équilibre (1) étant établi :

$$K_1^\circ = Q_{r1,eq} = \frac{(P_{Hg})^2 (P_{O_2})}{(P^\circ)^3} \text{ avec } P_{Hg} = 2 P_{O_2} \text{ (stoechiométrie)}$$

$$\Rightarrow K_1^\circ = \frac{1}{2} \left(\frac{P_{Hg}}{P^\circ}\right)^3 \Rightarrow \boxed{P_{Hg} = P^\circ \sqrt[3]{2K_1^\circ}} \quad \text{A.N.}$$

$$\boxed{P_{Hg} \approx 16,44 \text{ bar}}$$

* Raisonnons par l'absurde : imaginons que l'on puisse alors avoir formation de $Hg(l)$. Alors, (2) aurait une affinité :

$$\Delta_r G_2 = RT \ln\left(\frac{K_2^\circ}{Q_{r2}}\right) = RT \ln\left(\frac{K_2^\circ P^\circ}{P_{Hg}}\right) \approx 1,80 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1} > 0$$

Ceci signifie que $Hg(l)$ serait immédiatement retransformé en $Hg(g)$.

Conclusion: Seul $Hg(g)$ existe, et (2) n'est pas établi

2) $Hg(l)$ est d'abord consommé, jusqu'à ce que (2) soit établi, en même temps que (1). Alors :

$$K_2^\circ = Q_{r2} = \frac{P_{Hg(g)}}{P^\circ} \Rightarrow \boxed{P_{Hg(g)} = 21,2 \text{ bar}}$$

$$K_1^\circ = Q_{r1} = \left(\frac{P_{Hg(g)}}{P^\circ}\right)^2 \times \frac{P_{O_2(g)}}{P^\circ} \Rightarrow P_{O_2(g)} = P^\circ \times K_1^\circ \left(\frac{P^\circ}{P_{Hg(g)}}\right)^2$$

$$\boxed{P_{O_2(g)} \approx 4,94 \text{ bar}}$$

3) On se place à la limite où $Hg(l)$ vient d'apparaître ($\varepsilon \text{ mol}$ négligeable)

Alors : $P_{Hg,eq} = 21,2 \text{ bar} \Rightarrow n_{Hg}^g = \frac{P_{Hg,eq} V}{RT} \approx \underline{6,72 \text{ mmol}}$

• Ce mercure est à la fois issu :

⊗ de la dissociation de Hg_2O : $n_1(Hg)$

⊗ du mercure liquide introduit : $n_2(Hg)$ (à chercher)

$$\text{Or, } n_1(Hg) = n(HgO \text{ consommé}) = n_{O_2,eq} \times 2 = 2 \times \frac{P_{O_2,eq} V}{RT}$$

$$\Rightarrow \underline{n_1(Hg) \approx 313 \text{ mmol}}$$

• Donc: $n_2(\text{Hg}) = n_{\text{Hg}(\text{aq})}^{\text{g}} - n_1(\text{Hg}) \Rightarrow n_2(\text{Hg}) \approx 359 \text{ mmol}$

La masse introduite de mercure liquide est donc, à l'apparition de la première goutte de mercure:

$$m_{\text{Hg}(\text{l})}^{\text{intro}} = n_2(\text{Hg}) \times M_{\text{Hg}}$$
$$m_{\text{Hg}(\text{l})}^{\text{intro}} \approx 72,2 \text{ g}$$