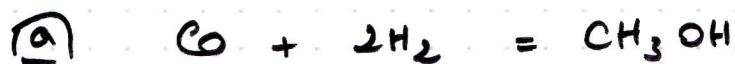


Exercice 2.1

Synthèse du méthanol



Définition : $K(593\text{K}) = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\circ(593)}{R \cdot 593}\right) = \exp\left(\frac{-\Delta_r H^\circ + T \Delta_r S^\circ}{R \cdot 593}\right)$

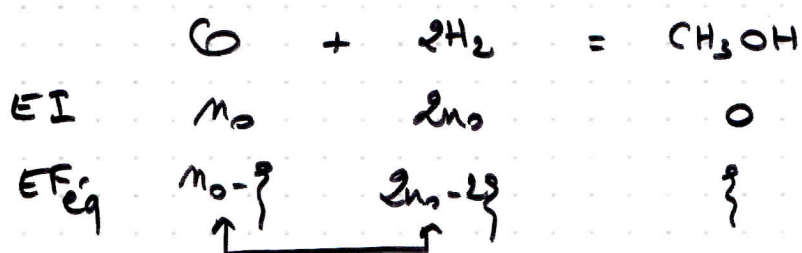
$$\Delta_r H^\circ = -201 + 110,5 = -90,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = 236 - 2 \times 130 - 197,7 = -221,7 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow K(593\text{K}) = \exp\left(\frac{90,5 \cdot 10^3 + 593 \times -221,7}{8,314 \times 593}\right) = 2,46 \cdot 10^{-4} = 10^{-3,6}$$

Propriété à l'équilibre : $K = Q \Leftrightarrow 10^{-3,6} = \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{C}}} \cdot p^{\circ 2} \quad (1)$

Tableau d'avancement :



$$n_{\text{H}_2} = 2n_{\text{C}}$$

$$\Rightarrow P_{\text{H}_2} = 2P_{\text{C}} \quad (1^{\text{e}} \text{ relation})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} P_{\text{H}_2} + P_{\text{C}} + P_{\text{CH}_3\text{OH}} = P_{\text{tot}} = 1 \text{ Bar.} \end{array} \right. \quad (2^{\text{e}} \text{ relations})$$

$$\Rightarrow 2P_{\text{C}} + P_{\text{C}} = 1 \Rightarrow 3P_{\text{C}} = 1 \Rightarrow P_{\text{C}} = 0,333 \text{ Bar}$$

$$\Rightarrow P_{\text{H}_2} = 0,667 \text{ Bar}$$

Par (1) on peut dans calculer $P_{\text{CH}_3\text{OH}}$:

$$10^{-3,6} = \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{(0,667)^2 \cdot (0,333)} \cdot \underbrace{p^{\circ 2}}_{1 \text{ Bar}} \Rightarrow P_{\text{CH}_3\text{OH}} = 3,72 \cdot 10^{-5} \text{ Bar}$$

($\ll 0,333$ et $0,667$)
(Hyp vérifiée)

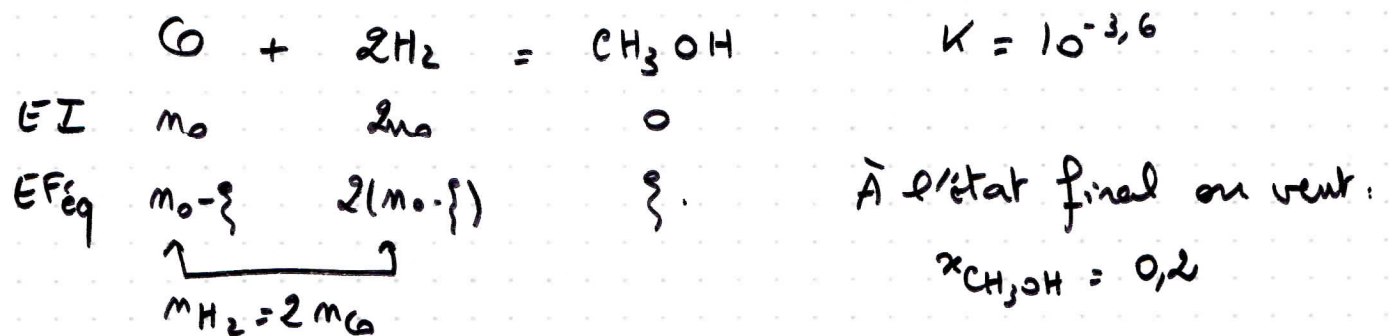
Loi de Dalton : $P_{\text{CH}_3\text{OH}} = x_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot P_{\text{tot}}$

$$\Rightarrow x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 3,72 \cdot 10^{-5}$$

b) Quelle pression totale P_1 pour que $x_{\text{CH}_3\text{OH}}_{\text{eq}} = 0,2$

=> Exprimer la relation de GerW pour y faire apparaître P_{tot} et $x_{\text{CH}_3\text{OH}}$ => développer la P_i par la loi de Dalton.

Tableau d'avancement :



$$\Rightarrow \begin{cases} x_{\text{H}_2} = 2x_{\text{C}} \\ x_{\text{H}_2} + x_{\text{C}} + x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1 \end{cases} \Rightarrow 3x_{\text{C}} + 0,2 = 1$$

$$\Rightarrow x_{\text{C}} = \frac{0,8}{3}$$

$$\Rightarrow x_{\text{H}_2} = \frac{1,6}{3}$$

Propriété à l'équilibre : $10^{-3,6} = \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot P^{\circ 2}}{P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{C}}}$

$$\Rightarrow 10^{-3,6} = \frac{x_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot \cancel{P_1} \cdot P^{\circ 2}}{x_{\text{H}_2}^2 \cdot P_1^2 \cdot x_{\text{C}} \cdot \cancel{P_1}}$$

$$\Rightarrow P_1 = \sqrt{\frac{x_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot P^{\circ 2}}{10^{-3,6} \cdot x_{\text{H}_2}^2 \cdot x_{\text{C}}}}$$

AN : $\boxed{P_1 = \sqrt{\frac{0,2 \cdot 1^2}{10^{-3,6} \cdot \left(\frac{1,6}{3}\right)^2 \cdot \left(\frac{0,8}{3}\right)}}} = \boxed{102,5 \text{ Bar}}$

c) Changer T , revient à changer $K^{\circ}(T)$, en travaillant à $P_{\text{tot}} = 1 \text{ Bar}$

On souhaite $K(T_2) = Q = \frac{x_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot \cancel{P_{\text{tot}}} \cdot P^{\circ 2}}{x_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{tot}}^2 \cdot x_{\text{C}} \cdot \cancel{P_{\text{tot}}}} = \frac{0,2 \cdot 1^2}{\left(\frac{1,6}{3}\right)^2 \cdot \left(\frac{0,8}{3}\right) \cdot 1^2}$

=> $\boxed{K^{\circ}(T_2) = 2,64}$

Définition de $K(T_2)$ $K(T_2) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ(T_2)}{RT_2}\right)$

$$\Rightarrow RT \ln K(T_2) = T_2 \Delta_r S^\circ - \Delta_r H^\circ$$

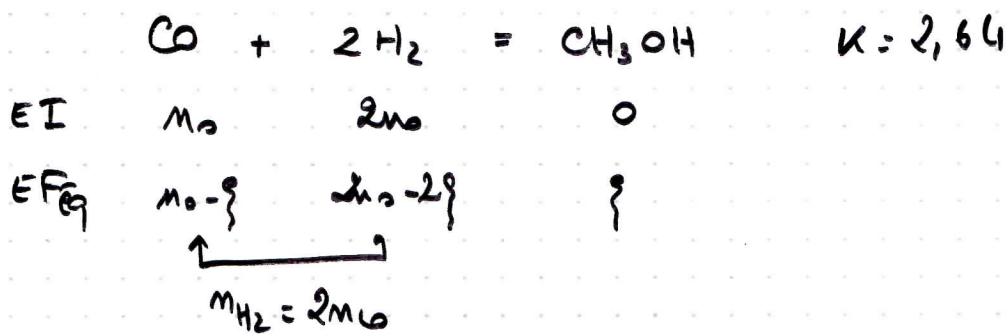
$$\Rightarrow T_2 = \frac{-\Delta_r H^\circ}{R \ln K(T_2) - \Delta_r S^\circ}$$

AN : $T_2 = \frac{90,5 \cdot 10^3}{8,314 \cdot \ln 2,64 - (-221,7)} \quad (K)$

$$\Rightarrow T_2 = 394 \text{ K.}$$

[d] $K = 2,64$; $P_{\text{tot}} = 102,5 \text{ Bar}$ d'avancement à l'équilibre sera non négligeable dans ces conditions car $x_{\text{CH}_3\text{OH}} > 0,1$.

Tableau d'avancement :



$$\Rightarrow x_{\text{H}_2} = 2x_{\text{CO}}$$

$$1 = x_{\text{H}_2} + x_{\text{CO}} + x_{\text{CH}_3\text{OH}} \Rightarrow x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1 - 3x_{\text{CO}}$$

$$\Rightarrow 2,64 = \frac{x_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot \cancel{P_{\text{tot}}} \cdot P^{\circ 2}}{x_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{tot}}^2 \cdot x_{\text{CO}} \cdot \cancel{P_{\text{tot}}}} = \frac{(1 - 3x_{\text{CO}}) \cdot P^{\circ 2}}{(2x_{\text{CO}})^2 \cdot x_{\text{CO}} \cdot P_{\text{tot}}^2}$$

AN : $2,64 = \frac{(1 - 3x_{\text{CO}}) \cdot 1^2}{4x_{\text{CO}}^3 \cdot (102,5)^2}$

Solveur $\Rightarrow x_{\text{CO}} = 0,02 \Rightarrow x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1 - 3 \times 0,02$

$$\Rightarrow x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,94$$

de Thiophène.

a) (R) de vaporisation: $C_4H_4S_{liq} = C_4H_4S_{gaz} \quad (1).$

Δ_r de Hess : $\Delta_r H^\circ_{(1)} = \Delta_f H^\circ_{C_4H_{10}S(g)} - \Delta_f H^\circ_{C_4H_{10}S(l)} = 117 - 80 \text{ kJ}$

$$\Rightarrow \Delta_c H^\circ(1) = 37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

CL des (R) f $\Rightarrow \Delta_r G_m = \Delta_f G^\circ_{C_4H_4S(gas)} - \Delta_f G^\circ_{C_4H_4S(lig)} = 123 - 120$

$$\Rightarrow \Delta_r G^\circ_{(1)} = 3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(b) Pression de vapeur saturante = pression d'équilibre au dessus du liquide pur à la température étudiée.

À l'équilibre de (1) : $K_{(1)}^{(298)} = \varphi = \frac{P_{\text{liq}}^*}{1 \leftarrow \text{activité du liq}^*}$

$$\Rightarrow P^{\star}(Ba) = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{Get } W}}{K^{\circ}(1)(298)} = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{Definition}}}{\exp\left(-\frac{\Delta G^{\circ}(298)}{R \cdot 298}\right)}.$$

$$\Rightarrow P^*(\text{Bar}) = \exp\left(\frac{-3.6^3}{8,314 \times 298}\right) = 0,298 \text{ Bar}$$

À l'équilibre de (1) : $\Rightarrow P^*(\text{Bar}) = K_{(1)}^{\circ}(500 \text{ K}) = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^{\circ}(500)}{R \times 500}\right)$

Calcul de $\Delta_r G^\circ(500K)$: $\Delta_r H^\circ - 500 \cdot \Delta_r S^\circ$

$$\text{Gr } \Delta_r G^\circ(298\text{K}) = \underbrace{\Delta_r H^\circ}_{37.10^3 \text{ J.mol}^{-1}} - 298 \cdot \Delta_r S^\circ = 3.6^3 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta_r S^\circ = \frac{3 \cdot 10^3 - 37 \cdot 6^3}{-298} = +114,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

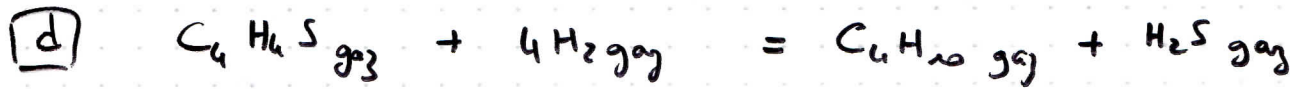
$$\Rightarrow \Delta G^\circ(500K) = 37.6^3 - 500 \cdot 114,1 = -20,05 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow \boxed{P^*(\text{Bar}) = \exp\left(\frac{20,05 \cdot 10^3}{8,314 \times 500}\right)} = \underline{\underline{124,4 \text{ Bar}}}$$

c) À la question b) nous avons déterminé $\Delta_r S^\circ$:

$$\Delta_r S^\circ \underset{\substack{\uparrow \\ \text{Q (b)}}}{=} +114,1 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{déf}}}{=} S^\circ_{\text{C}_4\text{H}_4\text{S gaz}} - S^\circ_{\text{C}_4\text{H}_4\text{Sep.}}$$

$$\Rightarrow \boxed{S^\circ_{\text{C}_4\text{H}_4\text{S gaz}} = 114,1 + 180 = 294,1 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}}$$



à 298 K : $\Delta_r G^\circ = -32 - 14 - 123 - 4 \times 0 = -169 \text{ kJ.mol}^{-1}$
 $\uparrow$
 tables
 fournies

$$\Rightarrow \boxed{K^\circ(298)} = \exp\left(\frac{+169.10^3}{8,314 \times 298}\right) = \boxed{4,2.10^{29}}$$

à 700 K $\Delta_r G^\circ(700\text{K}) = \Delta_r H^\circ - 700 \Delta_r S^\circ$

$$\Delta_r H^\circ = -21 - 124 - 117 = -265 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = 210 + 310 - 4 \times 130 - 294 = -294 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta_r G^\circ(700\text{K}) = -265.10^3 - 700(-294) = -59200 \text{ J.mol}^{-1}$$

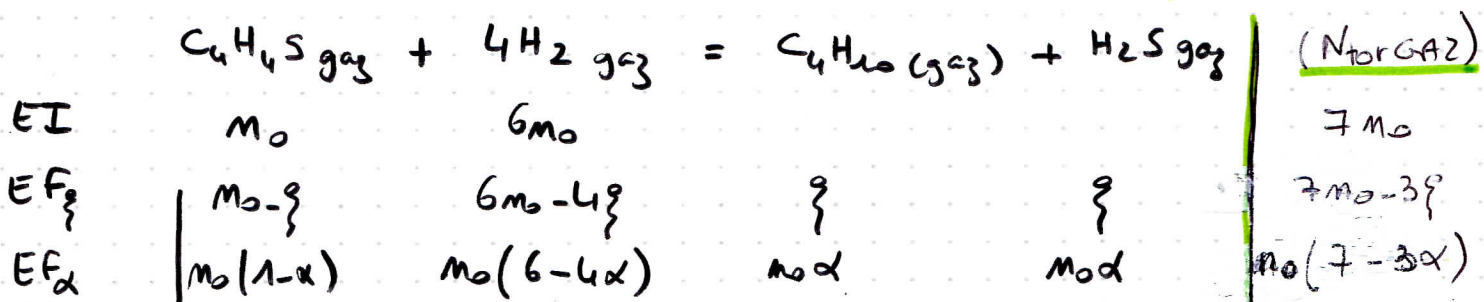
$$\Rightarrow \boxed{K^\circ(700\text{K})} = \exp\left(\frac{59200}{8,314 \times 700}\right) = \boxed{10^{4,62}}$$

e) Tableau d'avancement pour introduire la valeur fournie de 0,1% résiduel de thiophène

ie 99,9% de thiophène consommé

$$\Rightarrow \text{taux d'avancement} = \frac{q_{\text{H}_2\text{S consommé}}}{q_{\text{H}_2\text{S initiale}}} = \boxed{\alpha} = 0,999.$$

$\uparrow$
 à introduire dans
 le tableau d'avancement



$$\text{car } \alpha = \xi/m_0 \Rightarrow \xi = m_0 \cdot \alpha$$

À l'équilibre $K^{\circ}(T_2) = Q = \frac{P_{H_2S} \cdot P_{C_4H_{10}}}{P_{C_4H_8S} \cdot P_{H_2}^4} \cdot p^{\circ 3}$

$\uparrow$ GerW $\uparrow$ def de Q

$$\Rightarrow 12 = \frac{x_{H_2S} \cdot x_{C_4H_{10}}}{x_{C_4H_8S} \cdot x_{H_2}^4} \cdot \frac{p^{\circ 3}}{p_{tot}^3}$$

$$\Rightarrow 12 = \frac{n_0 \alpha \cdot n_0 \alpha \cdot n_0^3 (7-3\alpha)^3}{n_0(1-\alpha) \cdot n_0^4 (6-4\alpha)^4} \cdot \frac{p^{\circ 3}}{p_{tot}^3}$$

$$\Rightarrow p_{tot} = \sqrt[3]{\frac{\alpha^2 \cdot (7-3\alpha)^3 \cdot p^{\circ 3}}{12 \cdot (1-\alpha)(6-4\alpha)^4}} \quad \text{avec } \alpha = 0,999.$$

$$\Rightarrow \boxed{p_{tot} = 6,9 \text{ Bar}}$$

Application de la loi de Dalton à chaque gaz :

$$\Rightarrow \boxed{P_{H_2S} = P_{C_4H_{10}} = \frac{n_0 \cdot \alpha}{n_0(7-3\alpha)} \cdot p_{tot} = \frac{0,999}{7-3 \times 0,999} \times 6,9 = 1,7 \text{ Bar}}$$

$$\Rightarrow \boxed{P_{H_2} = \frac{n_0(6-4\alpha)}{n_0(7-3\alpha)} \cdot p_{tot} = 6,9 \cdot \frac{6-4 \times 0,999}{7-3 \times 0,999} = 3,45 \text{ Bar}}$$

$$\Rightarrow \boxed{P_{C_4H_8S} = \frac{n_0(1-\alpha)}{n_0(7-3\alpha)} \cdot p_{tot} = 6,9 \cdot \frac{1-0,999}{7-3 \times 0,999} = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ Bar}}$$

Ⓢ Tableau d'avancement, développé en fonction du taux d'avancement :

	$C_4H_8S_{\text{gaz}}$	$+ 4H_2_{\text{gaz}}$	$= C_4H_{10}_{\text{gaz}}$	$+ H_2S$	$N_2 + \text{gaz}$
EI	n_0	$4n_0$	0	0	$5n_0$
EF _f	$n_0 - \xi$	$4n_0 - 4\xi$	ξ	ξ	$5n_0 - 3\xi$
EF _d	$n_0(1-\alpha)$	$4n_0(1-\alpha)$	$n_0\alpha$	$n_0\alpha$	$n_0(5-3\alpha)$

$$K^{\circ} = 12 = \frac{n_0 \cdot \alpha \cdot n_0 \alpha \cdot n_0^3 (5-3\alpha)^3}{n_0(1-\alpha) \cdot (4n_0)^4 (1-\alpha)^4} \cdot \frac{p^{\circ 3}}{p_{tot}^3} = \frac{\alpha^2 \cdot (5-3\alpha)^3 \cdot 1^3}{4^4 (1-\alpha)^5 \cdot 40^3}$$

Solveur $\Rightarrow \boxed{\alpha = 0,97} \Rightarrow \boxed{\% C_4H_8S \text{ gaz} = \frac{n_0(1-\alpha)}{n_0(5-3\alpha)} \cdot 100 = 1,4\%}$

Exercice 2.3



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

$$\Delta_r H^\circ = 2 \Delta_f H^\circ_{\text{H}_2\text{O g}} + 2 \Delta_f H^\circ_{\text{Cl}_2 \text{ g}} - \Delta_f H^\circ_{\text{O}_2 \text{ g}} - 4 \Delta_f H^\circ_{\text{HCl}}$$

$$\Rightarrow \Delta_r H^\circ = 2 \times -241,8 + 0 - 0 - 4 \times (-92,3)$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta_r H^\circ = -114,4 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

$$\Delta_r S^\circ = 2 S^\circ_{\text{H}_2\text{O g}} + 2 S^\circ_{\text{Cl}_2 \text{ g}} - S^\circ_{\text{O}_2 \text{ g}} - 4 S^\circ_{\text{HCl}}$$

$$\Rightarrow \Delta_r S^\circ = 2 \times 188,7 + 2 \times 223 - 205 - 4 \times 186,8$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta_r S^\circ = -128,8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}}$$

$$\Rightarrow \Delta_r G^\circ(T) = -114,4 \cdot 10^3 + 128,8 \cdot T \text{ J.mol}^{-1}$$

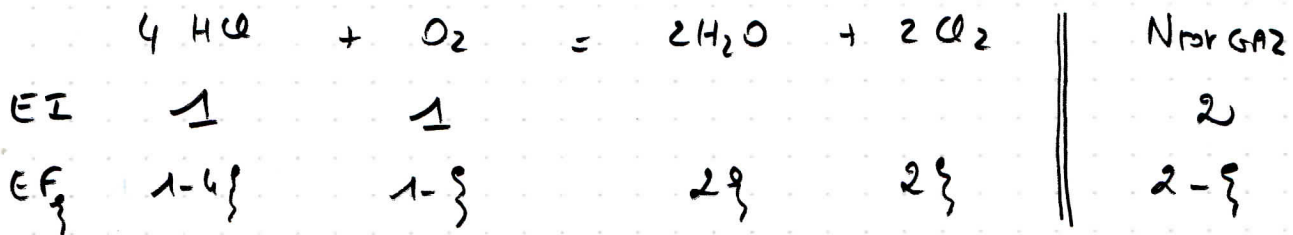
$$\Rightarrow \boxed{\Delta_r G^\circ(298)} = -114,4 \cdot 10^3 + 128,8 \times 298 = \boxed{-76,02 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta_r G^\circ(800)} = -114,4 \cdot 10^3 + 128,8 \times 800 = \boxed{-11,36 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

$$\Rightarrow \boxed{K^\circ(298)} = \exp\left(\frac{+76,02 \cdot 10^3}{8,314 \times 298}\right) = 2,12 \cdot 10^{+13} = 10^{+13,3}$$

$$\boxed{K^\circ(800)} = \exp\left(\frac{+11,36 \cdot 10^3}{8,314 \times 800}\right) = 5,52 = 10^{+0,74}$$

2) On travaille dans des conditions NON stoechiométriques $\Rightarrow$ pas de relation simple entre les m_i et les $P_i \Rightarrow$ développement en fonction de ξ l'avancement, incconnue unique (car m_0 connus).



$$K^\circ(800) = 5,52 = Q = \frac{P_{\text{Cl}_2}^2 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{HCl}}^4 \cdot P_{\text{O}_2}} \cdot P^\circ = \frac{(2\xi)^2 \cdot (2\xi)^2 \cdot (2-}\xi) \cdot P^\circ}{(1-4\xi)^4 \cdot (1-\xi) \cdot P_{\text{bar}}}$$

$P^\circ = 1 \text{ Bar}$ $Q = 5,52$ $\uparrow$ GerW
 $P_{\text{bar}} = 1 \text{ Bar}$ $\uparrow$ sujet

Python
 $\Rightarrow$
Solveur

$$\boxed{\xi = 0,18}$$

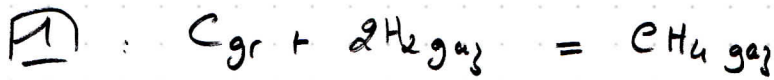
$$\Rightarrow P_{\text{CO}_2} = P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{29}{2-9} \cdot P_{\text{tot}} = \frac{2 \times 0,18}{2-0,18} = 0,198 \text{ Bar}$$

$$P_{\text{O}_2} = \frac{1-9}{2-9} \cdot P_{\text{tot}} = \frac{1-0,18}{2-0,18} = 0,451 \text{ Bar}$$

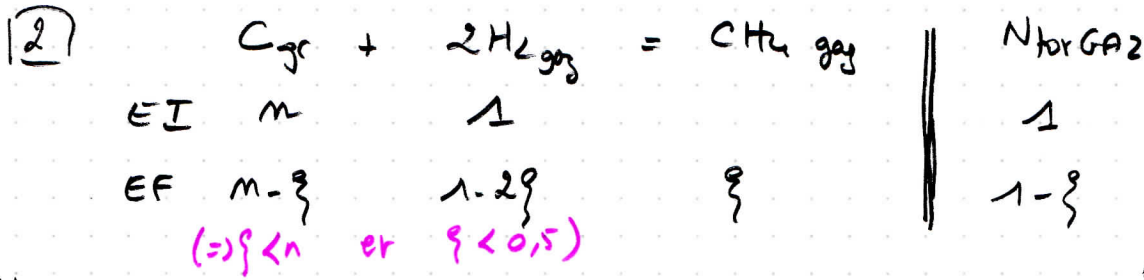
$$P_{\text{HCl}} = \frac{1-49}{2-9} \cdot P_{\text{tot}} = 0,154 \text{ Bar}$$

Exercice 2-4

Formation du méthane



$K_p = \frac{1}{K} = \frac{1}{0,41} = 2,44$



Hypothèse : EF = EF équilibre $\Rightarrow K = 2,44 = \underset{GerW}{\varphi} = \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^2} \cdot P^0$

le sujet NE donne PAS P_{tot} , mais donne $V_{recipieur} \Rightarrow$ développer les premiers partielles à l'aide de la loi des gaz parfaits (Δ en Pa)

$$K = 2,44 = \frac{\varphi \cdot RT/V}{((1-2\varphi)RT/V)^2} \cdot P^0 = \frac{\varphi}{(1-2\varphi)^2} \cdot \frac{RT}{V} \cdot P^0$$

$$\Rightarrow 2,44 = \frac{\varphi}{(1-2\varphi)^2} \cdot \frac{8,314 \cdot 773}{50 \cdot 10^{-3}} \cdot 10^5$$

solvons $\Rightarrow \varphi = 0,34$! (ou $\varphi = 0,74$) OR $\varphi < m = 0,1$
 et $2\varphi < 1 \Leftrightarrow \varphi < 0,5$

$\Rightarrow$ d'équilibre NE PEUT PAS être atteint.

$\Rightarrow \varphi = 0,1$ ($\Rightarrow C_{gr}$ disparaît).

d'état final N'est PAS un état d'équilibre

$$n_{C_{gr}} = 0$$

$$n_{H_2g} = 1 - 2 \times 0,1 = 0,8 \text{ mol} \Rightarrow P_{H_2} = \frac{0,8 \times 8,314 \times 773}{50 \cdot 10^{-3}} \text{ Pa}$$

$$\Rightarrow P_{H_2} = 1,03 \text{ Bar}$$

$$n_{CH_4g} = 0,1 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow P_{CH_4} = \frac{0,1 \times 8,314 \times 773}{50 \cdot 10^{-3}} \text{ Pa}$$

$$\Rightarrow P_{CH_4} = 0,128 \text{ Bar}$$

[3] Si $n = 0,4 \text{ mol} \Rightarrow \xi = 0,34 < 0,4 \Rightarrow$ l'équilibre est atteint.

$$n_{\text{Cgr}} = 0,4 - 0,34 = 0,06 \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_2} = 1 - 2 \times 0,34 = 0,32 \text{ mol}$$

$$n_{\text{CH}_4} = 0,34 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow P_{\text{H}_2} = \frac{0,32 \times 8,314 \times 773}{50 \cdot 10^{-3}} \text{ Pa}$$

$$\Rightarrow P_{\text{H}_2} = 0,42 \text{ Bar}$$

$$\Rightarrow P_{\text{CH}_4} = 0,43 \text{ Bar}$$

[4] En cherchant V tel que $\xi = 0,4 \text{ mol}$.

À l'équilibre : $K = 2,44 = \frac{\xi}{(1-2\xi)^2 \cdot \frac{RT}{V}} \cdot P^0$

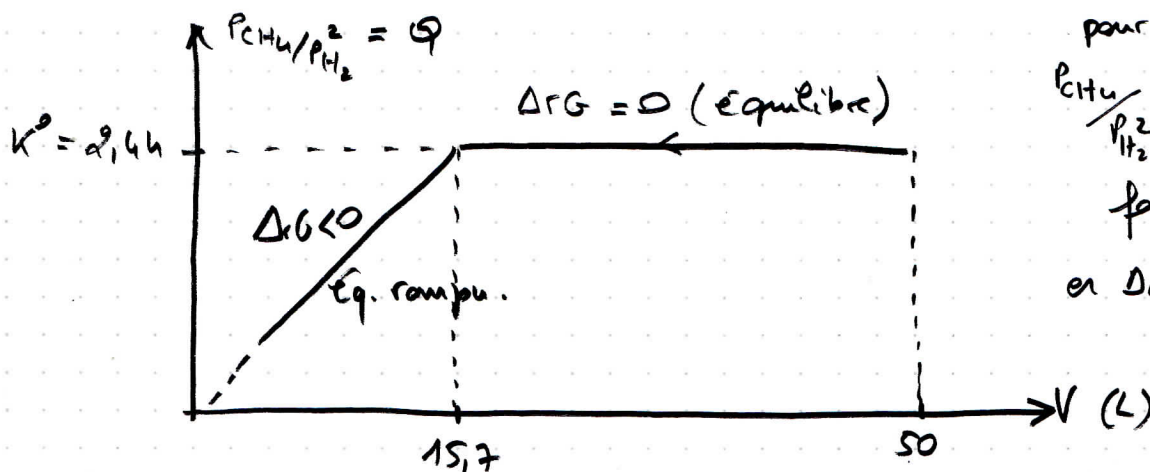
$$\Rightarrow V = \frac{2,44 (1-2\xi)^2 \cdot RT}{\xi \cdot P^0}$$

$$\Rightarrow V = \frac{2,44 (1-2 \times 0,4)^2 \cdot 8,314 \times 773}{0,4 \cdot 10^5} \text{ m}^3$$

$$\Rightarrow V = 15,7 \text{ L}$$

[5] Tant que $V \in [50; 15,7] \text{ L}$, l'équilibre est réalisé, car $\xi \leq 0,4$

En deça de $V = 15,7 \text{ L}$, le carbone a disparu - le nb de moles de gaz dans l'enceinte ne varie plus (il n'y a plus de C).



pour $V < 15,7$

$$\frac{P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{H}_2}^2} = \frac{94}{(0,2)^2} \cdot \frac{V}{RT} < K^0$$

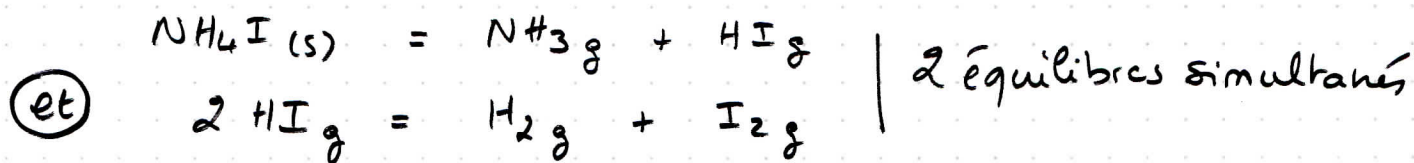
fonction affine de V .

$$\text{or } \Delta G = RT \ln \frac{Q}{K^0} < 0$$

$\Rightarrow \Delta G > 0$ mais en absence de Cgr $\Rightarrow \emptyset$.

Exercice 2.5

Décomposition de l'iodure d'ammonium.



Méthode : Soit ξ_1 l'avancement du 1^{er} équilibre
et ξ_2 ————— 2^e équilibre

- On établit un tableau contenant toutes les espèces en jeu dans les 2 équilibres :

	$\text{NH}_4\text{I (s)}$	NH_3g	HIg	H_2g	I_2g	$N_{\text{tot gaz}}$
EI	N	0	0	0	0	0
Variation par l'éq ①	$-\xi_1$	$+\xi_1$	$+\xi_1$			$+2\xi_1$
Variation par l'éq ②	0	0	$-2\xi_2$	ξ_2	ξ_2	0
Bilan EFeq (EI + les 2 variations)	$N - \xi_1$	ξ_1	$\xi_1 - 2\xi_2$	ξ_2	ξ_2	$+2\xi_1$

- On rapporte alors les valeurs mentionnées dans la ligne EI et EFeq dans les 2 tableaux d'avancement "ordinaires" :

	$\text{NH}_4\text{I (s)}$	$\text{NH}_3\text{(g)}$	HI (g)	2HI (g)	$\text{H}_2\text{(g)}$	$\text{I}_2\text{(g)}$	$N_{\text{tot gaz}}$
EI	N	0	0	0	0	0	0
EFeq	$N - \xi_1$	ξ_1	$\xi_1 - 2\xi_2$	$\xi_1 - 2\xi_2$	ξ_2	ξ_2	$2\xi_1$

Exploitation des données : $P_{\text{tot EFeq}} = 1,1 \text{ Bar} = \frac{N_{\text{tot gaz}} \cdot RT}{V \cdot p^0} = \frac{2\xi_1 \times RT}{V \cdot p^0} \quad (1)$

Coeff de dissociation de HI, noté $\alpha = \frac{\text{qté de HI dissociée}}{\text{qté "initiale"}} = \frac{2\xi_2}{\xi_1}$
= qté dissociable

$\Rightarrow \alpha = 0,2 \Rightarrow 2\xi_2 = 0,2 \cdot \xi_1 \Rightarrow \xi_2 = 0,1 \xi_1 \quad (2)$

A Numérique : (1) $\Rightarrow \xi_1 = 0,222 \Rightarrow \xi_2 = 0,0222$
(2)

$$\Rightarrow n_{\text{NH}_3} = \xi_1 = 0,222 \text{ mol}$$

$$n_{\text{HI}} = \xi_1 - 2\xi_2 = 0,222 - 2 \times 0,0222 = 0,178 \text{ mol}$$

$$n_{\text{I}_2} = n_{\text{H}_2} = \xi_2 = 0,0222 \text{ mol.}$$

$$K_{\text{NH}_4\text{I}} \overset{\text{GERW}}{\uparrow} \overset{\text{NH}_4\text{I}}{\text{Eq}} = \frac{n_{\text{HI}} \cdot n_{\text{NH}_3}}{n_{\text{H}_2}^2} \cdot \frac{p_{\text{tot}}^2}{p^{\circ 2}} = \frac{0,178 \times 0,222}{(0,444)^2} \times \frac{1,1^2}{1^2} = 0,243$$

$$K_{\text{HI}} \overset{\text{GERW}}{\downarrow} \overset{\text{HI}}{\text{Eq}} = \frac{n_{\text{H}_2} \cdot n_{\text{I}_2}}{n_{\text{HI}}^2} = \frac{(0,0222)^2}{0,178^2} = 0,0156$$

2) Si tout NH_4I est dissocié $\Rightarrow \xi_1 = N$

$$\Rightarrow n_{\text{NH}_3} = N$$

$$\Rightarrow n_{\text{HI}} = \xi_1 - 2\xi_2 = N - 2\xi_2$$

$$\text{et } n_{\text{tot gaz}} = 2\xi_1 = 2N.$$

$$\Rightarrow n_{\text{I}_2} = n_{\text{H}_2} = \xi_2$$

À la limite de disparition, l'équilibre est encore réalisé, pour V_{rupt} .

$$K_{\text{HI}} = \text{Eq} \Leftrightarrow 0,0156 = \frac{\xi_2^2}{(N - 2\xi_2)^2} \Rightarrow \sqrt{0,0156} = \frac{\xi_2}{N - 2\xi_2}$$

$$\Rightarrow \xi_2 = \frac{\sqrt{0,0156} \cdot N}{1 + 2\sqrt{0,0156}}$$

$$K_{\text{NH}_4\text{I}} = \text{Eq} (\Leftrightarrow) 0,243 = \frac{p_{\text{HI}} \cdot p_{\text{NH}_3}}{p^{\circ 2}} = \frac{n_{\text{HI}} \cdot n_{\text{NH}_3}}{n_{\text{tot}}^2} \left(\frac{RT}{V_{\text{rupt}} \cdot p^{\circ}} \right)^2$$

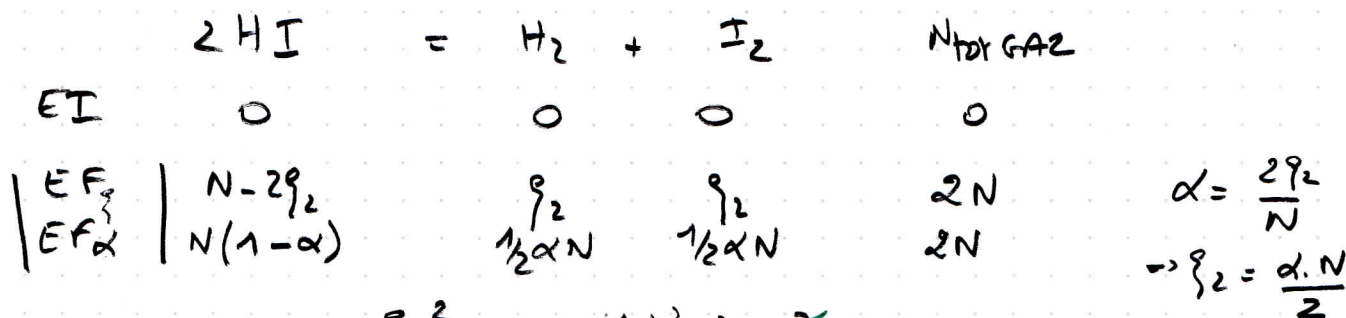
$$\Rightarrow 0,243 = (N - 2\xi_2) \cdot N \cdot \left(\frac{RT}{V_{\text{rupt}} \cdot p^{\circ}} \right)^2$$

$$0,243 = \underbrace{N^2}_{\text{paramètre}} \left(1 - \frac{2\sqrt{0,0156}}{1 + 2\sqrt{0,0156}} \right) \cdot \left(\frac{RT}{\underbrace{V_{\text{rupt}} \cdot p^{\circ}}_{\text{seule inconnue}}} \right)^2$$

$$\Rightarrow \boxed{V_{\text{rupt}} = 0,045 \text{ N (en m}^3\text{)}}.$$

③ Si $V = 2 V_{rupt} \Rightarrow \text{NH}_4\text{I}(s)$ A DISPARU $\Rightarrow$ l'équilibre (1) n'est PAS réalisé et $p_1 = N$

Seul équilibre réalisé : (2)



$$0,0156 = \frac{p_2^2}{(N - 2p_2)^2} = \frac{(\frac{1}{2})^2 \alpha^2 \cdot N^2}{N^2 (1-\alpha)^2} = \frac{\alpha^2}{4(1-\alpha)^2}$$

$$\Rightarrow \sqrt{0,0156} = \frac{\alpha}{2(1-\alpha)} \Rightarrow$$

$$\alpha = 0,2 \quad (\text{car ne dépend pas de } p_2)$$

$$\Rightarrow n_{\text{HI}} = N(1-\alpha) = 0,8N$$

$$\Rightarrow P_{\text{HI}} = \frac{0,8N \cdot RT}{2 V_{rupt}} \text{ Pa}$$

$$n_{\text{I}_2} = n_{\text{H}_2} = 0,1N$$

$$\Rightarrow P_{\text{I}_2} = P_{\text{H}_2} = \frac{0,1N \cdot RT}{2 V_{rupt}} \text{ Pa}$$

$$\text{et } n_{\text{NH}_3} = N$$

avec $V_{rupt} = 0,045 \text{ N}$.

$$\Rightarrow P_{\text{HI}} = \frac{0,8 \times 8,314 \times 298}{2 \times 0,045 \cdot 10^5} \text{ Bar}$$

$$\Rightarrow P_{\text{HI}} = 0,220 \text{ Bar}$$

$$\Rightarrow P_{\text{I}_2} = P_{\text{H}_2} = 0,0275 \text{ Bar}$$

$$\Rightarrow P_{\text{NH}_3} = \frac{N RT}{2 V_{rupt}} \text{ Pa}$$

$$\Rightarrow P_{\text{NH}_3} = 0,275 \text{ Bar}$$