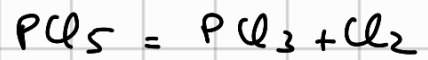


CORRECTION Ex Thermo-Eq



1.a Nombre de paramètres intensifs N : $P, T, x_{PCl_5}, x_{Cl_2}, x_{PCl_3}$
 $\Rightarrow \boxed{N=5}$

Nombre de relations entre ces paramètres: Y :
 $\begin{cases} x_{PCl_5} + x_{Cl_2} + x_{PCl_3} = 1 \\ K^o(T) = Q \end{cases}$
 $\Rightarrow \boxed{Y=2}$

$$\Rightarrow \boxed{N=5-2=3}$$

Il convient de fixer T, P , et une fraction molaire, pour connaître l'état final d'équilibre.

1.b Contrainte? $PCl_5 = PCl_3 + Cl_2$

EI n

EF $n-1$

$\left. \begin{matrix} \{ \\ \} \end{matrix} \right\}$

$$\Rightarrow x_{PCl_5} = x_{Cl_2}$$

1 relation supplémentaire.

$$\Rightarrow DL = N - 1 = 2.$$

Dans ces conditions, la composition du système à l'équilibre se détermine à T et P fixés, fournis.

$$2 \quad Q = \frac{n_{Cl_2} \cdot n_{PCl_3} \cdot P_r}{n_{PCl_5} \cdot n_{Torgaz} \cdot P^o}$$

Second principe.

$$\text{À l'équilibre } \Delta_r G = 0 = RT \ln \frac{Q}{K(T)} \quad \text{et } \Delta_r G \cdot d\xi < 0$$

2.a Si $P_r \nearrow$, $\Rightarrow Q \nearrow \Rightarrow \Delta_r G > 0 \Rightarrow d\xi < 0$

Ainsi une PRESSION BASSE est favorable

2.c-α Si on $\oplus$ Cl_2 ou $PCl_3 \Rightarrow Q \nearrow \Rightarrow \Delta_r G > 0 \Rightarrow d\xi < 0$
d'addition de Cl_2 ou PCl_3 est donc DÉFAVORABLE

2.c-β Si on $\oplus$ Pcl_5 , $Q \searrow \Rightarrow \Delta_r G < 0 \Rightarrow d\xi > 0$
d'addition de Pcl_5 est donc FAVORABLE.

2.c-γ Si on ajoute un gaz inactif $\Rightarrow n_{\text{Tot gaz}} \nearrow$
 $\Rightarrow Q \searrow \Rightarrow \Delta_r G < 0 \Rightarrow d\xi > 0$
d'addition d'un gaz inactif est donc FAVORABLE

2.b L'influence de la température s'étudie grâce au signe de $\Delta_r H^\circ$.
 $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{Pcl}_3) - \Delta_f H^\circ(\text{Pcl}_5) = -287 + 374,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$$\Rightarrow \Delta_r H^\circ = +87,9 \text{ kJ.mol}^{-1} > 0$$

Or $\frac{d \ln K^\circ(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} > 0 \Rightarrow K^\circ(T) \nearrow \text{ si } T \nearrow$.
 Travailler à HAUTE température est donc favorable.
 (Note: $\Delta_r H^\circ$ is labeled as "donc de Van't Hoff" with an arrow pointing to the fraction)

3 $\Delta_r S^\circ = S^\circ_{\text{Pcl}_3} + S^\circ_{\text{Cl}_2} - S^\circ_{\text{Pcl}_5} = 311,7 + 223 - 364,5 \text{ J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}$

$$\Rightarrow \Delta_r S^\circ = +170,2 \text{ J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta_r G^\circ(500\text{K}) = 87,9 \cdot 10^3 - 500 \cdot 170,2 = 2800 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow K^\circ(500\text{K}) = \exp\left(\frac{-2800}{8,314 \times 500}\right) = 0,51$$

4.a $\text{Pcl}_5 = \text{Pcl}_3 + \text{Cl}_2$ sous $P_{\text{tot}} = 3 \text{ Bar} \approx 500\text{K}$
 EI 0,15 0,4 0,1 $\Rightarrow Q_{\text{EI}} = \frac{0,1 \times 0,4 \times 3}{0,15 \times 0,65 \times 1} = 1,23$

$$\Rightarrow \Delta_r G = RT \ln \frac{1,23}{0,51} > 0 \Rightarrow d\xi < 0 : \text{sens INDIRECT}$$

(Note: "sens" is labeled as "principe" with an arrow pointing to it)

4-b

	P_{O_2}	$= P_{O_3}$	$+ P_{O_2}$	Nbr gaz
ET	0,15	0,4	0,1	0,65
EF	$0,15 + \xi$	$0,4 - \xi$	$0,1 - \xi$	$0,65 - \xi$

À l'équilibre, $0,51 = \frac{(0,1 - \xi)(0,4 - \xi) \cdot 3}{(0,15 + \xi)(0,65 - \xi) \cdot 1}$

$\Rightarrow$
 $\uparrow$
SOLVEUR

$$\xi = 0,044$$

$\Rightarrow$

$n_{P_{O_2}}^{eq} = 0,194$
$n_{P_{O_3}}^{eq} = 0,356$
$n_{O_2}^{eq} = 0,056$