

CORRECTION Ex Thermo Éq Nickel carbonyle

1 $\Delta_r H^\circ = 4 \Delta_f H^\circ(\text{CO}) - \Delta_f H^\circ(\text{Ni(CO)}_4\text{g}) = 4 \times -111 - (-602) \text{ kJ.mol}^{-1}$

$\Rightarrow \Delta_r H^\circ = +158 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$\Delta_r S^\circ = 4 S^\circ_{\text{CO}} + S^\circ_{\text{Ni}} - S^\circ_{\text{Ni(CO)}_4} = 4 \times 198 + 30 - 409 \text{ J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}$

$\Rightarrow \Delta_r S^\circ = 413 \text{ J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}$

$\Rightarrow \Delta_r G^\circ(T) = 158 \cdot 10^3 - 413 \cdot T \text{ J.mol}^{-1}$

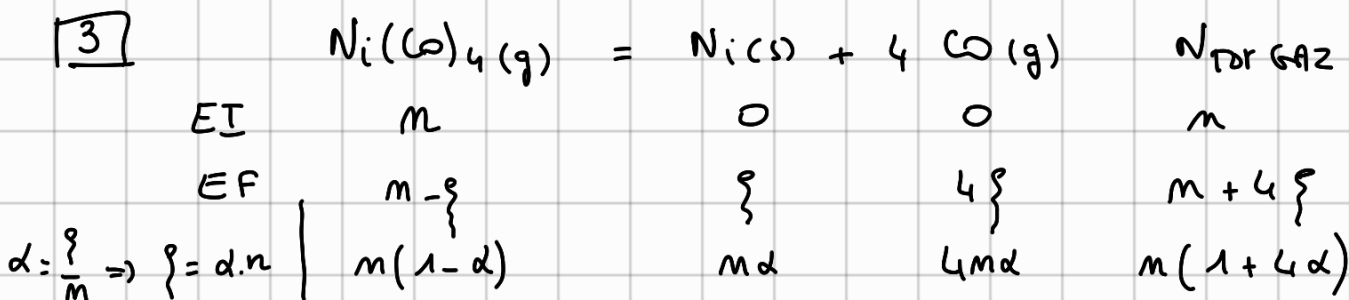
2 Calculons la variance à l'équilibre :

Nombre de paramètres intensifs : $T, P, x_{\text{CO}}^g, x_{\text{Ni(CO)}_4\text{(s)}}^g$ ($x_{\text{Ni}}=1$)
 $\Rightarrow N = 4$

Nombre de relations : $K(T) = Q = \frac{x_{\text{CO}}^4 \cdot P_T^3}{x_{\text{Ni(CO)}_4} \cdot P^3} \Rightarrow \gamma = 2$
 $x_{\text{CO}}^g + x_{\text{Ni(CO)}_4}^g = 1$

$\Rightarrow \boxed{N = 4 - 2 = 2}$

Ainsi la composition à l'équilibre dépend de 2 paramètres:
 $x_{\text{CO}}^g = f(T, P)$ et $x_{\text{Ni(CO)}_4}^g = f(T, P)$. C.F.D.



À l'équilibre : $K^\circ(T) = \frac{(4\alpha)^4 \cdot P_{\text{tot}}^3}{\alpha(1-\alpha) \cdot \alpha^4(1+4\alpha)^3 \cdot P^3}$

$$\text{On veut } \alpha = 0,95 \Rightarrow K(T) = \frac{(4 \times 0,75)^4 \cdot 1^3}{(1-0,75)(1+4 \times 0,75)^3 \cdot 1^3} = 5,0625$$

$$\Rightarrow \text{on } \Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ(T)$$

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

$$\Rightarrow T = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ - R \ln K^\circ(T)} = \frac{158. \text{ kJ}^3}{413 - 8,314 \cdot \ln(5,0625)}$$

$$\Rightarrow T = 395,5 \text{ K} = 122,5^\circ \text{C}$$

[4]

$$\text{À l'éq, } \Delta_r G = 0 = RT \ln \frac{x_{\text{CO}}^4 \cdot P_T^3}{x_{\text{N}_2(\text{O})_4} \cdot P^{\circ 3}} K^\circ(T)$$

Si $P_T \nearrow$, $\Delta_r G > 0 \Rightarrow d\{ < 0$: effet défavorable
 $\uparrow$
 2nd principe
 $\Delta_r G \cdot d\{ < 0$

Ainsi il faut travailler à pression basse pour optimiser encore plus la dissociation du méthane carbonyle.