

Exercice I1.a) $\Delta_r G^\circ(T)$: enthalpie libre standard de réaction

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

$$\Delta_r G^\circ(T) = 59\,540 R - 0,938 RT \ln(T) - 0,0012 RT^2 - 3,97 RT$$

1.b) $\Delta_r H^\circ(T)$: enthalpie standard de réaction

$$\Delta_r H^\circ(T) = \frac{RT^2 \frac{d \ln(K^\circ)}{dT}}$$

$$\Delta_r H^\circ(T) = 59\,540 R + 0,938 RT + 0,0012 RT^2$$

1.c) $\Delta_r S^\circ(T)$: entropie standard de réaction

$$\frac{\Delta_r H^\circ - \Delta_r G^\circ}{T}$$

$$\Delta_r S^\circ(T) =$$

$$\Delta_r S^\circ(T) = 0,938 R (1 + \ln(T)) + 0,0024 RT + 3,97 R$$

2. $\Delta_r G^\circ(1500 \text{ K}) = 337\,509 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$\Delta_r H^\circ(1500 \text{ K}) = 529\,161 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ(1500 \text{ K}) = 127,7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

3.a) Soit Q_{ini} le quotient réactionnel à l'état initial.

$$Q_{ini} = \frac{(p_{H_2})_{ini}^2 \cdot (p_{O_2})_{ini}}{(p_{H_2O})_{ini}^2 \cdot p^\circ} = \frac{(n_{H_2})_{ini}^2 \cdot (n_{O_2})_{ini}}{(n_{H_2O})_{ini}^2 \cdot n_{tot}} \cdot \frac{p}{p^\circ}$$

$$\text{A.N. } Q_{ini} = 0,0625$$

Or $K^\circ(1500 \text{ K}) = 1,76 \cdot 10^{-12}$, donc $Q_{ini} > K^\circ$: La réaction évolue dans le sens indirect.

3.b) $2 \text{ H}_2\text{O} (\text{g}) = 2 \text{ H}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g})$

E.I. 0,50 0,25 0,25

E.F. 1 ε 0,125 $n_{tot} = 1,125$

La réaction est fortement déplacée dans le sens indirect.

$$K^\circ = \frac{\varepsilon^2 \cdot 0,125}{1^2 \cdot 1,125} \cdot \frac{1}{p^\circ}, \text{ soit } \varepsilon = 4 \cdot 10^{-6} \text{ mol.}$$

Composition à l'équilibre : $n(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ mol}$, $n(\text{O}_2) = 0,125 \text{ mol}$, $n(\text{H}_2) = 4 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$.

Exercice II

$$1.a) \frac{da}{dt} = -k_1 a$$

$$\frac{db}{dt} = k_1 a - k_2 b$$

$$\frac{dc}{dt} = k_2 b$$

$$\frac{da}{dt} = -k_1 a$$

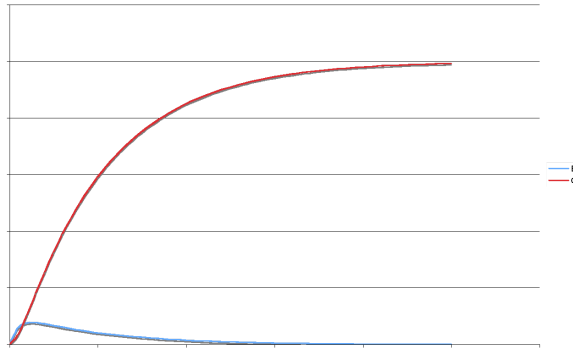
$$1.b) \text{ , soit } a = a_0 \cdot \exp(-k_1 t)$$

1.c) B est produit, puis consommé. Sa concentration est nulle à l'instant initial ainsi qu'en l'infini. Elle passe donc par un maximum.

$$\frac{db}{dt} = 0 \text{ implique } -k_1 \cdot \exp(-k_1 t_1) + k_2 \cdot \exp(-k_2 t_1) = 0, \text{ soit } t_1 = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right).$$

Quand t tend vers l'infini, b tend vers zéro.

En $t=0$, $b=0$ et sa dérivée est strictement positive ($k_1 a_0$).



1.d) $a_0 = a + b + c$ par conservation de la matière.

$$c = a_0 - a - b = a_0 \cdot \left(1 - \exp(-k_1 t) - \frac{k_1}{k_2 - k_1} (\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)) \right)$$

$$c = a_0 \cdot \left(1 + \frac{k_1 \exp(-k_2 t) - k_2 \exp(-k_1 t)}{k_2 - k_1} \right)$$

En $t=0$, $c=0$ et sa dérivée ($k_2 b$) est nulle aussi.

En $t=t_1$, la dérivée seconde de b est nulle : la courbe présente un point d'inflexion.

Quand t tend vers l'infini, c tend vers a_0 .

2.a) $t_1 =$ d'après 1.c).

A.N. $t_1 = 2,4$ min, soit 2 min 24 s.

$$[\text{BH}_4^-] = 1,50 \cdot 10^{-3} \exp(-0,024 \cdot 2,4) \quad [\text{BH}_4^-] = 1,43 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{X}] = \frac{0,02 \times 1,50 \cdot 10^{-3}}{1,92 - 0,02} (\exp(-0,02 \times 2,4) - \exp(-1,92 \times 2,4))$$

$$[\text{X}] = 9,61 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{BO}_2^-] = [\text{BH}_4^-]_0 - [\text{BH}_4^-] - [\text{X}] \quad [\text{BO}_2^-] = 6,04 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$