

**Correction interrogation IE2 2011/2012 Chimie 2**

Question	Résultat																																																								
<b>I</b>	<b>Dissociation du phosgène</b>																																																								
<b>1</b>	$COCl_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + Cl_{2(g)}$																																																								
<b>2</b>	<p>A P fixée, effet de T dépend du signe de <math>\Delta_r H_{298}</math>.</p> $\Delta_r H_{298}^0 = \Delta_r H_{298(CO_g)}^0 + \Delta_r H_{298(Cl_{2g})}^0 - \Delta_r H_{298(COCl_{2g})}^0 = -110,5 + 0 + 220,1 = 109,6 \text{ kJ/mol}$ <p>Si T augmente, sens direct</p> <p>A T constante, V diminue, évolue dans le sens qui favorise la diminution du nb de mol de gaz, sens indirect</p>																																																								
<b>3</b>	$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT = \Delta_r H_{298}^0 + \Delta C_p (T - 298)$ $\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT = \Delta_r S_{298}^0 + \Delta C_p \ln \frac{T}{298}$ <p>avec <math>\Delta C_p = C_{p(CO_g)} + C_{p(Cl_{2g})} - C_{p(COCl_{2g})} = 6 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}</math></p> <p><b>Cette dernière expression peut être donnée dans la réponse suivante</b></p>																																																								
<b>4</b>	<p>Sur l'intervalle de T, <math>\int_{298}^T \Delta C_p dT \ll \Delta_r H_{298}^0</math> et <math>\int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \ll \Delta_r S_{298}^0</math></p> <p>Approximations validées</p> <p><b>Calcul de</b> <math>\int_{298}^T \Delta C_p dT</math></p> <p><b>Calcul de</b> <math>\Delta_r S_{298}^0</math></p> <p><b>Calcul de</b> <math>\int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT</math></p>																																																								
<b>5</b>	$\Delta_r G_{673} = \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0 = -RT \ln K_{673} = 109600 - 673 * 137 = 17400 \text{ J.mol}^{-1}$ $K_{673} = 0,045$																																																								
<b>6</b>	$\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{P_T + K_p}}$ <p>En partant du phosgène seul, <math>\alpha = 0,207</math> et à 673 K sous <math>P_T = 1 \text{ bar}</math>, <math>\alpha = 0,207</math></p>																																																								
<b>7</b>	$V = N - r - r' + n - \phi = 3 - 1 - 1 + 2 - 1 = 2$ <p>Expression + def des variables + valeur</p>																																																								
<b>8</b>	$P_{CO} = P_{Cl_2} = 1 - P_{COCl_2}$ $P_{CO} + P_{Cl_2} + P_{COCl_2} = P_T$ $P_{CO} = \frac{\alpha}{1 + \alpha} P_T$ $K_p = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} P_T$ <p>En fixant 2 paramètres (ex <math>P_T</math> et T), tous les autres seront connus.</p>																																																								
<b>9</b>	<p>Pour <math>\alpha = 0,25</math>,</p> $P_T = K_p \frac{1 - \alpha^2}{\alpha^2} = 0,045 \cdot \frac{(1 - 0,25^2)}{0,25^2} = 0,675 \text{ bar}$ <p>Pour <math>\alpha &lt; 0,25</math>, <math>P_T &gt; 0,625 \text{ bar}</math> (cf Le Châtelier)</p>																																																								
<b>10</b>	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Etat</th> <th></th> <th colspan="3"><math>COCl_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + Cl_{2(g)}</math></th> <th>Nb moles</th> <th>Pression</th> <th>Volume</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Initial</td> <td>(a)</td> <td>1</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td><math>P_T = 1 \text{ bar}</math></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Eq.</td> <td>(b)</td> <td>0,793</td> <td>0,207</td> <td>0,207</td> <td>1,207</td> <td><math>P_T = 1 \text{ bar}</math></td> <td><b>V</b></td> </tr> <tr> <td>Ajout de <math>Cl_2</math> (<math>P_T, V</math>)</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td><b>+ 1,207</b></td> <td><b>2,414</b></td> <td><math>P_T = 1 \text{ bar}</math></td> <td>2V</td> </tr> <tr> <td>Compression</td> <td></td> <td>+x'</td> <td>-x'</td> <td>-x'</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td>(c)</td> <td>0,793 + x'</td> <td>0,207 - x'</td> <td>1,414 - x'</td> <td>2,414 - x'</td> <td><math>P_T = ? \text{ bar}</math></td> <td><b>V</b></td> </tr> <tr> <td><math>x_i</math></td> <td>(c)</td> <td><math>\frac{0,793 + x'}{2,414 - x'}</math></td> <td><math>\frac{0,207 - x'}{2,414 - x'}</math></td> <td><math>\frac{1,414 - x'}{2,414 - x'}</math></td> <td></td> <td><math>P_T = ? \text{ bar}</math></td> <td><b>V</b></td> </tr> </tbody> </table>	Etat		$COCl_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + Cl_{2(g)}$			Nb moles	Pression	Volume	Initial	(a)	1				$P_T = 1 \text{ bar}$		Eq.	(b)	0,793	0,207	0,207	1,207	$P_T = 1 \text{ bar}$	<b>V</b>	Ajout de $Cl_2$ ( $P_T, V$ )				<b>+ 1,207</b>	<b>2,414</b>	$P_T = 1 \text{ bar}$	2V	Compression		+x'	-x'	-x'					(c)	0,793 + x'	0,207 - x'	1,414 - x'	2,414 - x'	$P_T = ? \text{ bar}$	<b>V</b>	$x_i$	(c)	$\frac{0,793 + x'}{2,414 - x'}$	$\frac{0,207 - x'}{2,414 - x'}$	$\frac{1,414 - x'}{2,414 - x'}$		$P_T = ? \text{ bar}$	<b>V</b>
Etat		$COCl_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + Cl_{2(g)}$			Nb moles	Pression	Volume																																																		
Initial	(a)	1				$P_T = 1 \text{ bar}$																																																			
Eq.	(b)	0,793	0,207	0,207	1,207	$P_T = 1 \text{ bar}$	<b>V</b>																																																		
Ajout de $Cl_2$ ( $P_T, V$ )				<b>+ 1,207</b>	<b>2,414</b>	$P_T = 1 \text{ bar}$	2V																																																		
Compression		+x'	-x'	-x'																																																					
	(c)	0,793 + x'	0,207 - x'	1,414 - x'	2,414 - x'	$P_T = ? \text{ bar}$	<b>V</b>																																																		
$x_i$	(c)	$\frac{0,793 + x'}{2,414 - x'}$	$\frac{0,207 - x'}{2,414 - x'}$	$\frac{1,414 - x'}{2,414 - x'}$		$P_T = ? \text{ bar}$	<b>V</b>																																																		

<b>11</b>	<p>Lorsqu'on compare l'état b) avec l'état c), la température et le volume sont égaux :</p> $\frac{RT}{V} = \frac{P_T}{n(\text{état b})} = \frac{P'_T}{n(\text{état c})} \Rightarrow \frac{P_T}{1,207} = \frac{P'_T}{2,414 - x'}$ $P'_T = P_T \cdot \frac{2,414 - x'}{1,207}$
<b>12</b>	$K_p = \frac{x_{\text{CO}} \cdot x_{\text{Cl}_2}}{x_{\text{COCl}_2}} \cdot P'_T = \frac{(0,207-x') \cdot (1,414-x')}{(2,414-x') \cdot (0,793+x')} \cdot P'_T \text{ et } P'_T = \frac{(2,414-x')}{1,207} \cdot P_T$ $0,045 = \frac{(0,207-x') \cdot (1,414-x')}{1,207 \cdot (0,793+x')} \cdot P_T$ <p>Equation du 2<sup>nd</sup> degré: <math>x'^2 - 1,675x' + 0,25 = 0</math></p> <p>Solutions : <math>x'_1 = 1,5095</math> (impossible) et <math>x'_2 = 0,1655</math></p> <p>donc <math>P'_T = 1,863</math> bar</p>
<b>13</b>	<p>Nb de moles de <math>\text{COCl}_2</math> à la fin de l'état c : <math>= 0,793 + x' = 0,9585</math> mole</p> <p>Donc <math>\alpha' = 1 - 0,9585 = 0,0415 &lt; \alpha = 0,207</math></p> <p>En ajoutant <math>\text{Cl}_2</math>, <math>P'_T</math> a augmenté, et puisque les volumes sont les mêmes : Le Châtelier, déplacement sens indirect, <math>\alpha</math> diminue.</p>

Question	Résultat
<b>II</b>	<b>Hydrates de sulfate de cadmium</b>
<b>1a</b>	$\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CdSO}_4(s) + \text{H}_2\text{O}$ $\Delta_r G_{350} = \Delta_r H_{350}^\circ - T \Delta_r S_{350}^\circ = -RT \ln K_{350} = 64700 - 350 \cdot 167,3 = 6145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ $K_{350} = 0,121 \text{ soit } p_{\text{éq}} = 0,121 \text{ bar}$
<b>1b</b>	<p>Si <math>P &lt; P_{\text{eq}}</math>, <math>\Delta_r G &lt; 0</math>, <math>\text{CdSO}_4</math> anhydre seul, pas d'eau condensée : <math>a = 0</math></p> <p>Si <math>P &gt; P_{\text{eq}}</math>, <math>\Delta_r G &gt; 0</math> <math>\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}</math> seul, <math>a = 1</math></p> <p>Si <math>P = P_{\text{eq}}</math>, <math>\text{CdSO}_4</math> et <math>\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}</math> coexistent, <math>0 \leq a \leq 1</math></p>
<b>1c</b>	<p>A T fixée, K fixée donc <math>p_{\text{H}_2\text{O}}</math> fixée car <math>K = p_{\text{H}_2\text{O}}/P^\circ</math> donc <math>v=1</math></p> <p>Schéma montre que <math>p_{\text{eq}}</math> unique à T fixée (<math>77^\circ\text{C}</math>) donc <math>v=1</math></p> <p><math>v=1=3-1+2-\phi</math> donc 3 phases ie deux solides non miscibles dont composé défini (<math>\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(s)</math>), :pas de solution solide</p>
<b>2a</b>	$\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{CdSO}_4(s) + \text{H}_2\text{O} \quad K = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{P^\circ}$ $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O} = \text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(s) + \frac{5}{3} \text{H}_2\text{O} \quad K = \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{P^\circ}\right)^{\frac{5}{3}}$ $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O} = \text{CdSO}_4(s) + \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O} \quad K = \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{P^\circ}\right)^{\frac{8}{3}}$ <p>pas de T tq <math>\ln\left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{P^\circ}\right) = 64700 - T \cdot 165,3 = \frac{3}{5} (87130 - T \cdot 255,0)</math></p> $= \frac{3}{8} (151830 - T \cdot 422,3)$
<b>2b</b>	<p><math>p_{\text{H}_2\text{O}} \leq 0,038 \text{ bar} &lt; 0,067 \text{ bar}</math> donc <math>RT \ln Q/K &lt; 0</math> : l'équilibre est totalement déplacé vers la formation du monohydrate, composé le plus stable</p>

