

Transformations de la matière : aspects thermodynamiques et cinétiques 2

Deuxième principe de la thermodynamique appliqué aux transformations physico-chimiques

Compétences

- ❑ Justifier que l'enthalpie libre est le potentiel thermodynamique adapté à l'étude des transformations isothermes, isobares et spontanées.
- ❑ Exprimer l'entropie créée en fonction de la variation d'enthalpie libre.
- ❑ Citer les expressions des différentielles de U , H , G .
- ❑ Distinguer les caractères intensif ou extensif des variables utilisées.
- ❑ Identifier le potentiel chimique d'un corps pur à son enthalpie libre molaire.
- ❑ Établir l'égalité des potentiels chimiques pour un corps pur en équilibre sous plusieurs phases.
- ❑ En déduire l'existence d'une courbe d'équilibre sur un diagramme (P, T).
- ❑ Identifier un jeu de paramètres intensifs indépendants permettant la description d'un système physico-chimique en équilibre.
- ❑ Utiliser le potentiel chimique pour prévoir l'évolution d'un système contenant une espèce chimique dans plusieurs phases.
- ❑ Donner l'expression (admise) du potentiel chimique d'un constituant en fonction de son activité.
- ❑ Exprimer l'enthalpie libre d'un système chimique en fonction des potentiels chimiques.
- ❑ Justifier qualitativement ou prévoir le signe de l'entropie standard de réaction.
- ❑ Relier création d'entropie et enthalpie libre de réaction lors d'une transformation d'un système physico-chimique à pression et température fixées.
- ❑ Prévoir le sens d'évolution à pression et température fixées d'un système physicochimique dans un état donné à l'aide de l'enthalpie libre de réaction.
- ❑ Déterminer les grandeurs standard de réaction à partir des tables de données thermodynamiques et de la loi de Hess.
- ❑ Citer et exploiter la relation de Van 't Hoff.
- ❑ Déterminer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre à une température quelconque.
- ❑ Déterminer la composition chimique d'un système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.
- ❑ Identifier les paramètres d'influence et leur contrôle pour optimiser une synthèse ou minimiser la formation d'un produit secondaire indésirable.

Questions de cours des interrogations orales

- ❑ Citer la différentielle de l'énergie interne. Définir l'enthalpie et l'enthalpie libre et établir leur différentielle.
- ❑ Définir le potentiel chimique, montrer qu'il s'identifie à l'enthalpie libre molaire puis que le potentiel chimique est le même pour toutes les phases en présences lors d'un changement d'état d'un corps pur. Schématiser le diagramme (P, T) de l'eau.
- ❑ Exprimer l'enthalpie libre de réaction en fonction du quotient réactionnel puis établir la loi de Guldberg-Waage.
- ❑ Énoncer la relation de Van't Hoff. Dans quel sens se déplace l'équilibre lorsqu'on augmente/diminue la température pour une réaction exothermique/endothermique (au choix de l'interrogateur) ?
- ❑ Dans le cas particulier d'une réaction fournie par l'interrogateur, déterminer dans quel sens est déplacé l'équilibre en cas d'augmentation/diminution de la pression.

Entrainements

[28.4](#) [28.5](#) [28.6](#) [28.7](#) [28.8](#) [28.12](#) [28.16](#)

Exercices

[Exercice 1](#) [Exercice 2](#) [Exercice 3](#) [Exercice 4](#) [Exercice 5](#)

Résumé du cours

1. Potentiels thermodynamiques

1.1. L'énergie interne U

Variation d'énergie interne pour une transformation infinitésimale réversible

1

Hypothèses :

- *Le système est fermé.*
- *La transformation est réversible.*
- *Le système est immobile.*
- *Le seul travail est celui des forces de pression.*
- *Il n'y a pas de transformation chimique.*

Avec

- U l'énergie interne (J)
- T la température (K)
- S l'entropie (J^{-1})
- P la pression (Pa)
- V le volume (m^3)

$$dU = T dS - P dV$$

Cette formule ressemble à la définition d'une différentielle d'une fonction $f(x, y)$:

$$df = \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left. \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy$$

Par identification, on en déduit que les variables naturelles de la fonction U sont S et V . On note $U(S, V)$.

1.2. L'enthalpie H

L'entropie S et le volume V ne sont pas facile à mesurer et à imposer. On introduit donc d'autres potentiels thermodynamiques¹.

Définition de l'enthalpie

1

$$H = U + PV$$

Avec

- H l'enthalpie (J)
- U l'énergie interne (J)
- P la pression (Pa)
- V le volume (m^3)

On peut déduire la différentielle de l'enthalpie H à partir de la différentielle de l'énergie interne U .

Variation d'enthalpie pour une transformation infinitésimale réversible

2

Hypothèses :

- *Le système est fermé.*
- *La transformation est réversible.*
- *Le système est immobile.*
- *Le seul travail est celui des forces de pression.*
- *Il n'y a pas de transformation chimique.*

Avec

- H l'enthalpie (J)
- T la température (K)
- S l'entropie (J^{-1})
- V le volume (m^3)
- P la pression (Pa)

$$dH = T dS + V dP$$

Les variables naturelles de l'enthalpie H sont donc S et P . On note $H(S, P)$.

¹Un potentiel thermodynamique est une fonction d'état qui sert à prévoir l'évolution d'un système.

²Synonymes : « enthalpie libre de Gibbs » et « énergie de Gibbs ».

1.3. L'enthalpie libre² G

Définition de l'enthalpie libre

$$G = H - TS = U + PV - TS$$

Avec

- G l'enthalpie libre (J)
- H l'enthalpie (J)
- T la température (K)
- S l'entropie (J^{-1})
- U l'énergie interne (J)
- P la pression (Pa)
- V le volume (m^3)

On peut déduire la différentielle de l'enthalpie libre G à partir de la différentielle de l'énergie interne H .

Variation d'enthalpie libre pour une transformation infinitésimale réversible

♥ ↗³

Hypothèses :

- *Le système est fermé.*
- *La transformation est réversible.*
- *Le système est immobile.*
- *Le seul travail est celui des forces de pression.*
- *Il n'y a pas de transformation chimique.*

Avec

- G l'enthalpie libre (J)
- T la température (K)
- S l'entropie (J^{-1})
- V le volume (m^3)
- P la pression (Pa)

$$dG = V dP - S dT$$

Les variables naturelles de l'enthalpie libre G sont donc T et P . On note $G(T, P)$. Pour une transformation isotherme et isobare (les variables naturelles de G restent constantes), la variation d'enthalpie libre est facilement calculable.

Variation d'enthalpie libre pour une transformation isotherme et isobare

♥ ↗⁴

Hypothèses :

- *Le système est fermé.*
- *Le seul travail est celui des forces de pression.*
- *Le système est immobile.*
- *Il n'y a pas de transformation chimique.*

Avec

- G l'enthalpie libre (J)
- T la température (K)
- δS_c l'entropie créée (J K^{-1})

$$dG = -T \delta S_c$$

1.4. Grandeur molaires associées

Les potentiels thermodynamiques U , H et G sont des grandeurs extensives. On définit les grandeurs molaires associées.

Grandeur molaires associées aux potentiels thermodynamiques

♥

$$U_m = \frac{U}{n} \quad H_m = \frac{H}{n} \quad G_m = \frac{G}{n}$$

Avec

- U_m l'énergie interne molaire (J mol^{-1})
- H_m l'enthalpie molaire (J mol^{-1})
- G_m l'enthalpie libre molaire (J mol^{-1})
- U l'énergie interne (J)
- H l'enthalpie (J)
- G l'enthalpie libre (J)
- n la quantité de matière (mol)

Les différentielles des grandeurs molaires ont la même forme que les différentielles des grandeurs extensives.

Hypothèses :

- *Le système est fermé.*
- *La transformation est réversible.*
- *Le système est immobile.*
- *Le seul travail est celui des forces de pression.*
- *Il n'y a pas de transformation chimique.*

$$dU_m = T dS_m - P dV_m$$

$$dH_m = T dS_m + V_m dP$$

$$dG_m = V_m dP - S_m dT$$

Avec

- U_m l'énergie interne molaire (J mol⁻¹)
- H_m l'enthalpie molaire (J mol⁻¹)
- G_m l'enthalpie libre molaire (J mol⁻¹)
- T la température (K)
- S_m l'entropie molaire (J K⁻¹ mol⁻¹)
- V_m le volume molaire (m³ mol⁻¹)
- P la pression (Pa)

2. Potentiel chimique

2.1. Définition

Tout ce qui précède ne s'applique qu'à des systèmes fermés. Pour un système ouvert, les potentiels thermodynamiques U , H et G dépendent de la quantité de matière dans le système : $U(S, V, n)$, $H(S, P, n)$ et $G(T, P, n)$. Pour un système ouvert, les différentielles des potentiels thermodynamiques U , H et G comportent un terme supplémentaire.

Variation d'énergie interne pour une transformation infinitésimale réversible d'un système ouvert

*Hypothèses :*

- *Le système est un corps pur.*
- *La transformation est réversible.*
- *Le système est immobile.*
- *Le seul travail est celui des forces de pression.*
- *Il n'y a pas de transformation chimique.*

$$dU = T dS - P dV + \mu^* dn$$

$$dH = T dS + V dP + \mu^* dn$$

$$dG = V dP - S dT + \mu^* dn$$

Avec

- U l'énergie interne (J)
- H l'enthalpie (J)
- G l'enthalpie libre (J)
- T la température (K)
- S l'entropie (J K⁻¹)
- P la pression (Pa)
- V le volume (m³)
- μ^* le potentiel chimique du corps pur (J mol⁻¹)
- n la quantité de matière (mol)

L'étoile * sert à préciser qu'il s'agit d'une propriété d'un corps pur.

Bien que les grandeurs extensives $U(S, V, b)$, $H(S, P, n)$ et $G(T, P, n)$ dépendent de n , les grandeurs molaires associées n'en dépendent pas : $U_m(S_m, V_m)$, $H_m(S_m, P)$, $G_m(T, P)$. Le potentiel chimique d'un corps pur est donc son enthalpie libre molaire.

Potentiel chimique d'un corps et enthalpie libre molaire

$$\mu^* = G_m(T, P)$$

Avec

- μ^* le potentiel chimique du corps pur (J mol⁻¹)
- G_m l'enthalpie libre molaire (J mol⁻¹)

2.2. Changements d'états

On s'intéresse à un changement d'état d'un corps pur A (α) ⇌ A (β).

EXEMPLE



Égalité des potentiels chimiques à l'équilibre

♥ ↗7

Hypothèses :

- *Le système est un corps pur.*
- *Le système est à l'équilibre entre deux phases α et β .*

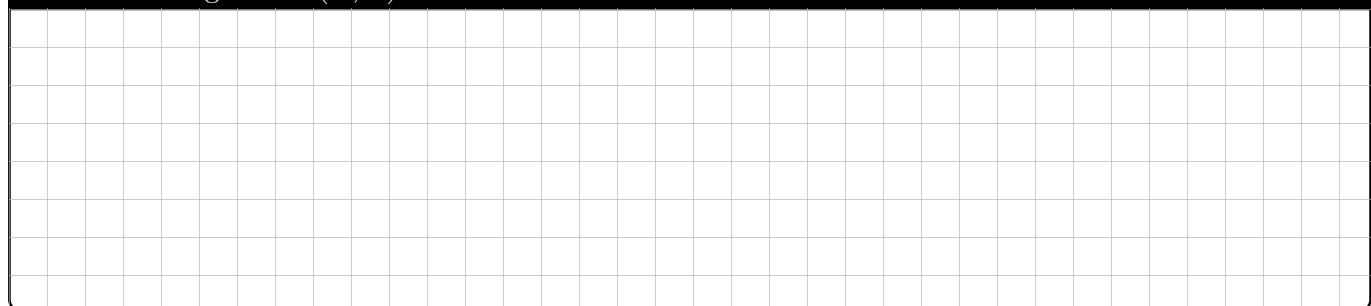
Avec

- μ^* le potentiel chimique du corps pur (J mol^{-1})

$$\mu_\alpha^*(T, P) = \mu_\beta^*(T, P)$$

L'égalité $\mu_\alpha^*(T, P) = \mu_\beta^*(T, P)$ est l'équation implicite d'une courbe dans un diagramme (P, T) . Lorsqu'un système est à l'équilibre entre deux phases, il se trouve sur une courbe dans le diagramme (P, T)

SCHÉMA : Diagramme (P, T) de l'eau



2.3. Potentiel chimique d'une espèce au sein d'un mélange

Le potentiel chimique d'une espèce au sein d'un mélange dépend de l'activité de cette espèce.

Potentiel chimique d'une espèce au sein d'un mélange

Avec

$$\mu = \mu^* + RT \ln a$$

- μ le potentiel chimique de l'espèce au sein d'un mélange (J mol^{-1})
- μ^* le potentiel chimique du corps pur (J mol^{-1})
- R la constante des gaz parfaits ($\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)
- T la température (K)
- a l'activité de l'espèce (sans unité)

Comme l'enthalpie libre est une grandeur additive, l'enthalpie libre d'un mélange s'exprime à partir des enthalpies libres molaires de ses constituants, c'est-à-dire des potentiels chimiques de ses constituants.

Enthalpie libre d'un mélange

Avec

$$G = \sum \mu_i n_i$$

- G l'enthalpie libre (J)
- μ le potentiel chimique de l'espèce au sein d'un mélange (J mol^{-1})
- n la quantité de matière (mol)

3. Sens d'évolution d'une réaction

3.1. Entropie de réaction

Entropie de réaction



$$\Delta_r S^\circ = \sum \nu_i S_{m,i}^\circ$$

Avec

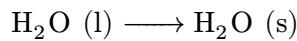
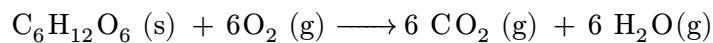
- $\Delta_r S$ l'entropie de réaction ($\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$)
- ν_i les coefficients stoechiométriques algébriques (sans unité)
- S_m l'entropie molaire ($\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$)

L'entropie molaire est bien plus grande pour un gaz que pour un liquide et pour un liquide que pour un solide. On peut alors déterminer le signe de l'entropie de réaction en observant les états physiques des réactifs et des produits.

APPLICATION



Quel est le signe de l'entropie de réaction pour les réactions suivantes ?



3.2. Constante d'équilibre

La constante d'équilibre d'une réaction peut être définie à partir de l'enthalpie libre standard de réaction.

Constante d'équilibre



$$K^\circ(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$$

Avec

- K° la constante d'équilibre (sans unité)
- $\Delta_r G^\circ$ l'enthalpie libre standard de réaction (J mol^{-1})
- R la constante des gaz parfaits ($\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$)
- T la température (K)

L'enthalpie de réaction s'exprime alors en fonction de la constante d'équilibre et du quotient de réaction.

Enthalpie libre de réaction et quotient réactionnel



$$\Delta_r G = RT \ln\left(\frac{Q}{K^\circ}\right)$$

Avec

- $\Delta_r G$ l'enthalpie libre de réaction (J mol^{-1})
- K° la constante d'équilibre (sans unité)
- R la constante des gaz parfaits ($\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$)
- T la température (K)
- $Q = \prod a_i^{\nu_i}$ le quotient réactionnel (sans unité)

Pour une réaction spontanée, l'enthalpie libre ne peut que diminuer. Ceci constraint le sens d'évolution en fonction du signe de l'enthalpie libre de réaction.

Évolution d'un système



- Si $\Delta_r G < 0$ alors la réaction se passe dans le sens direct.
- Si $\Delta_r G > 0$ alors la réaction se passe dans le sens inverse.
- Si $\Delta_r G = 0$ alors le système est à l'équilibre.

Cette condition d'évolution peut être reformulée en fonction des valeurs relatives du quotient réactionnel et de la constante d'équilibre.

- Si $Q < K^\circ$ alors la réaction se passe dans le sens direct.
- Si $Q > K^\circ$ alors la réaction se passe dans le sens inverse.
- Si $Q = K^\circ$ alors le système est à l'équilibre.

APPLICATION

Pour la réaction $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$, la constante d'égalité vaut $K^\circ = 1.6 \cdot 10^5$ à 500 K. Dans quel sens évolue le système si les quantités initiales sont $n_{\text{N}_2} = 1 \text{ mol}$, $n_{\text{H}_2} = 3 \text{ mol}$ et $n_{\text{NH}_3} = 0.5 \text{ mol}$?

4. Déplacement d'équilibre

Pour produire des substances chimiques, il peut être intéressant de déplacer l'équilibre d'une réaction dans un sens afin de favoriser la formation des produits désirés. On peut agir sur les conditions de température et de pression pour déplacer l'équilibre.

4.1. Effet de la température

La loi de Van't Hoff relie la variation de la constante d'équilibre avec la température à l'enthalpie standard de réaction.

Relation de Van't Hoff

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

Avec

- K° la constante d'équilibre (sans unité)
- $\Delta_r H^\circ$ l'enthalpie standard de réaction (J mol^{-1})
- R la constante des gaz parfaits ($\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)
- T la température (K)

APPLICATION

$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ est une réaction exothermique. Vaut-il mieux faire la réaction à haute ou à basse température pour obtenir davantage de NH_3 ?

La relation de Van't Hoff est cohérente avec le **principe de modération de Le Chatelier** : lorsque l'on perturbe les conditions de température ou de pression d'un système réactif à l'équilibre, la réaction va spontanément être déplacée dans le sens qui tend à s'opposer à la perturbation imposée.

4.2. Approximation d'Ellingham

Dans l'approximation d'Ellingham, $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont indépendants de la température.

Dans l'approximation d'Ellingham, $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$ est une fonction affine de la température.

APPLICATION

Exprimer $K^\circ(T_1)$ en fonction de $K^\circ(T_2)$, $\Delta_r H^\circ$, T_1 et T_2 .

4.3. Effet de la pression

Si des réactifs ou des produits sont des gaz, la pression a une influence sur l'équilibre du système. Il est alors possible de déplacer l'équilibre dans un sens ou dans l'autre en modifiant la pression.

APPLICATION

Vaut-il mieux travailler à haute ou basse pression pour former NH_3 selon la réaction $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$?

La loi de Le Chatelier stipule qu'une augmentation de la pression déplace l'équilibre dans le sens qui diminue le nombre de moles de gaz, et réciproquement. La loi de Le Chatelier est cohérente avec le principe de modération de Le Chatelier.

Exercices

1. Déplacement d'équilibre

Pour chaque réaction, dire si elle est favorisée par une haute ou une basse température, et par une haute ou une basse pression. On se place dans l'approximation d'Ellingham.

1/ La combustion du méthane $\text{C}(\text{s}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}(\text{g})$ qui est une réaction exothermique.

2/ $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) = 2 \text{NH}_3(\text{g}) \quad (\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3(\text{g})) = -46 \text{ kJ mol}^{-1})$

3/ $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

4/ $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \quad (\Delta_r G^\circ = 178\,301 - 160T \text{ J mol}^{-1} \text{ si } T \text{ est en K})$

2. Solubility of calcite

We consider the reaction $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$.

1/ Calculate the standard Gibbs free energy change of reaction for the dissolution of calcite.

2/ Deduce the solubility product of calcite at room temperature.

Data at $T = 298 \text{ K}$

The chemical species are solutes in water.

Chemical species	$\text{CaCO}_3(\text{s})$	Ca^{2+}	CO_3^{2-}
$\Delta_f G^\circ (\text{kJ mol}^{-1})$	-1 128.8	-553.5	-527.9

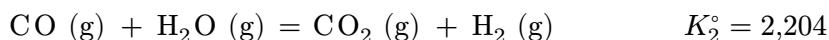
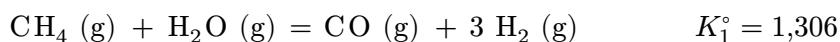
3. ☺ J'explique à ma mère : Lois de modération

Le but de cet exercice est de vous faire expliquer un concept/phénomène avec des mots simples et courants (pas de vocabulaire technique ou scientifique) à une personne de votre entourage. Tachez de faire simple et court, utilisez des analogies avec des choses connues. Vous pouvez vous inspirer de Ma thèse en 180 secondes. Profitez-en pour prendre des nouvelles !

Expliquer les lois de modération de Le Chatelier et de Van't Hoff.

4. 🖥 Réactions simultanées

On envisage la conversion du méthane par la vapeur d'eau à $T = 900 \text{ K}$, sous une pression totale P_{tot} , à partir d'un mélange initial contenant 4.0 mol d'eau et 1.0 mol de méthane. On doit envisager les deux équilibres chimiques suivants, dans lesquels les constituants sont des gaz parfaits :



La phase gazeuse se comporte comme un mélange parfait de gaz parfaits.

1/ Exprimer, lorsque les deux équilibres chimiques sont atteints, la quantité de matière de chaque participant, en fonction de la quantité de matière initiale en méthane $n_0(\text{CH}_4)$ et en eau $n_0(\text{H}_2\text{O})$ et de l'avancement ξ_1 (respectivement ξ_2) de la réaction (1) (resp. (2)).

2/ Exprimer les quotients réactionnels en fonction de la pression totale P_{tot} , de la pression standard P° , des quantités de matières initiales $n_0(\text{CH}_4)$ et $n_0(\text{H}_2\text{O})$ et des avancements ξ_1 et ξ_2 .

On souhaite obtenir la composition du système à l'équilibre lorsque la pression P_{tot} est égale à $P^\circ = 1 \text{ bar}$.

3/ Montrer que ξ_1 et ξ_2 satisfont le système d'équations

$$\begin{cases} (\xi_1 - \xi_2)(3\xi_1 + \xi_2)^3 - K_1^\circ (n_0(\text{CH}_4(\text{g})) - \xi_1)(n_0(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) - \xi_1 - \xi_2)(n_0(\text{CH}_4(\text{g})) + n_0(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) + 2\xi_1)^2 = 0 \\ \xi_2(3\xi_1 + \xi_2) - K_2(\xi_1 - \xi_2)(n_0(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) - \xi_1 - \xi_2) = 0 \end{cases}$$

4/ La fonction `root(f, x0)` de la bibliothèque `scipy.optimize` permet de trouver numériquement la racine d'une fonction `f` en partant d'une valeur initiale `x0`. La fonction `f` peut prendre une liste en argument et retourner une liste de valeurs. `root(f, x0)` renvoie un objet dont l'attribut `x` contient la valeur de la racine trouvée. Compléter le code Python permettant de déterminer la valeur de x_1 et ξ_2 . On prendra comme valeurs initiales $\xi_1 = 0$ et $\xi_2 = 0$.

```
from scipy.optimize import root
K1 = 1.306
K2 = 2.204
n0_H2O = 4.0
n0_CH4 = 1.0
def f(x): # fonction qui doit être nulle à l'équilibre
    xi1, xi2 = x
    return [..., ...]
xi1, xi2 = root(f, x0 = [0, 0]).x # cherche les solutions de l'équation f(x) = [0,0]
```

5/ Calculer et afficher avec Python les quantités de matière de chaque espèce à l'équilibre et la pression totale P_{tot} .

5. Dépôt de nickel

En aéronautique, on envisage de fabriquer des ailes d'avion en matériau composite. Pour éviter toute déterioration à la traversée des zones très orageuses, il est nécessaire que celui-ci soit un conducteur électrique. Un des procédés à l'étude consiste à réaliser un dépôt de nickel par décomposition thermique du nickel carbonyle, suivant la réaction d'équation :



On appelle $\alpha = \frac{\xi}{\xi_{\text{max}}}$ le coefficient de dissociation du nickel carbonyle gazeux à l'équilibre, aussi le taux d'avancement de la réaction.

1/ Calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$ et l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^0$ à 298 K. Commenter leur signe.

2/ Exprimer l'enthalpie libre standard de réaction en fonction de l'enthalpie standard de réaction, de l'entropie standard de réaction et de la température.

3/ Établir une relation entre α , la constante d'équilibre $K^\circ(T)$ et la pression totale P .

4/ À quelle température doit-on opérer pour avoir un coefficient de dissociation $\alpha = 0,05$ sous la pression totale $P = 1 \text{ bar}$? Même question pour $\alpha = 0,95$.

Comparer ces valeurs au regard du signe de l'enthalpie de réaction.

Données à 298 K

Espèces chimiques	$\text{Ni}(\text{CO})_4(\text{g})$	$\text{Ni}(\text{s})$	$\text{CO}(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ mol}^{-1})$	-602		-111
$S_m^\circ (\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$	409	30	198