

Second principe - Evolution - Equilibre

Exercice 4

1. L'enthalpie standard de formation de H_2 est l'enthalpie standard de réaction associée à $H_2(lg) = H_2(lg)$.

Donc $\Delta_f H^\circ(H_2) = 0$.

Dit autre: $H_2(lg)$ est l'état standard de référence à H (à 1100K)

2- Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham

$$\Delta_r G^\circ(T) = \underbrace{\Delta_r H^\circ}_{\text{A}} - T \underbrace{\Delta_r S^\circ}_{\text{A}} \quad \text{est un polynôme de degré 1 en } T.$$

L'évolution proposée pour $\Delta_r G^\circ(T)$ n'est pas polynomiale.

3- Loi de Van 't Hoff.

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_r G^\circ}{T} \right) = - \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{T^2}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ(T) &= -T^2 \frac{d}{dT} \left(-\frac{38420}{T} + 63,4 - 3,2 \ln T \right) \\ &= -T^2 \left(+\frac{38420}{T^2} - \frac{3,2}{T} \right) \end{aligned}$$

$$\underline{\Delta_r H^\circ = -38420 + 3,2 \cdot T}$$

$$\begin{aligned} \text{AN } \Delta_r H^\circ(T=1100\text{K}) &= -38420 + 3,2 \times 1100 \\ &= \underline{\underline{-34900 \text{ J mol}^{-1}}} \end{aligned}$$

$$\text{Puis } \Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ. \quad (8)$$

$$\Delta_r S^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ(T) - \Delta_r G^\circ(T)}{T}$$

$$= \frac{-\cancel{38420} + 3,2T + \cancel{38420} - 63,4T + 3,2T \ln T}{T}$$

$$\Delta_r S^\circ = -60,2 + 3,2 \ln T.$$

$$\Delta_r S^\circ(T=1100\text{K}) = -60,2 + 3,2 \ln 1100 \\ = \underline{-37,8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}}.$$

$$4 - \Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{CO(g)}) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O(g)})$$

$$= -395,6 + 112,5 + 248,2$$

$$\Delta_r H^\circ = \underline{-34,9 \text{ kJ mol}^{-1}} \quad \text{On retrouve la même valeur.}$$

5. Autour de $T = 1100\text{K}$.

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ(T=1100\text{K}) - T \Delta_r S^\circ(T=1100\text{K}) \\ = \underline{-34900 + T \times 37,8.}$$

6. T_i est telle que $\Delta_r G^\circ(T_i) = 0$.

$$T_i = \frac{\Delta_r H^\circ(T=1100)}{\Delta_r S^\circ(T=1100)} = \frac{34900}{37,8} = \frac{34900}{40} = 872,5\text{K}$$

↳ valeur "exacte" : 923 K
(les 2 valeurs sont les m^êmes à 10% près)

Résolution numérique de $0 = -38420 + 63,4T - 3,2T \ln T$
(par dichotomie par ex): $\underline{T_i = 924,7\text{K}}$

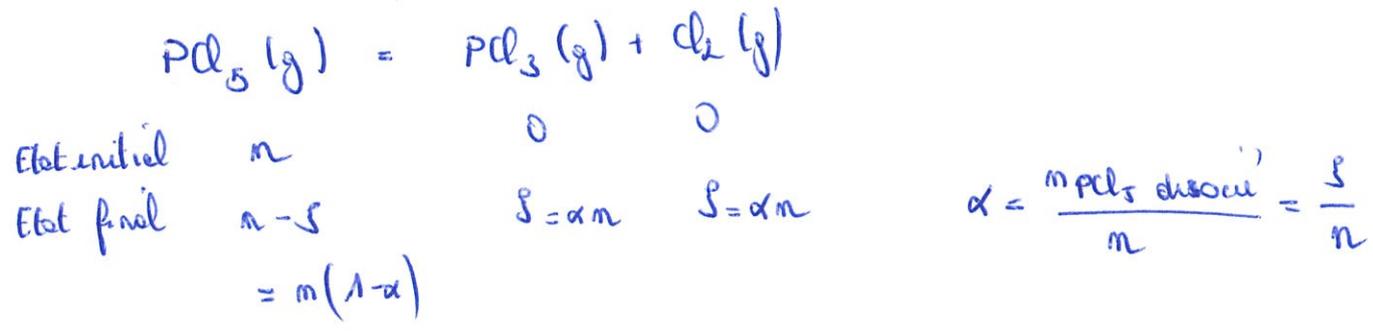
7 - On utilise le loi de Van't Hoff.

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

$$\frac{\delta K^\circ}{K^\circ} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \delta T.$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= \frac{RT^2}{K^\circ} \frac{\delta K^\circ}{\delta T} && \text{avec } \frac{\delta K^\circ}{K^\circ} = -0,33 \cdot 10^{-2} \\ &= \frac{8,3}{1} \frac{1100^2}{1} (-3,3 \cdot 10^{-3}) \\ &= -8,3 \times 1,1^2 \times 3,3 \cdot 10^3 \\ &= \underline{\underline{30\,180 \text{ J mol}^{-1}}} \end{aligned}$$

Exercice 8.



1 - Densité par rapport à l'air

$$d = \frac{\rho_{\text{mélange}}}{\rho_{\text{air}}}$$

Or $PV = m_{\text{tot}} RT = n(1 + \alpha) RT$

$$m = \alpha n (n_{PCl_3} + n_{Cl_2}) + n(1 - \alpha) n_{PCl_5}$$

$$\rho_{\text{mélange}} = \frac{m}{V} = \frac{\alpha (n_{PCl_3} + n_{Cl_2} - n_{PCl_5}) + n_{PCl_5}}{(1 + \alpha) \frac{RT}{P}}$$

$$= \frac{n_{PCl_5}}{1 + \alpha} \frac{P}{RT}$$

(On aurait pu aller plus vite en utilisant la conservation de la masse)

$$\rho_{\text{air}} = \frac{m_{\text{air}}}{V} = \frac{m_{\text{air}} n_{\text{air}}}{V} = \frac{P}{RT} n_{\text{air}}$$

Donc $d = \frac{n_{PCl_5}}{n_{\text{air}}} \frac{1}{1 + \alpha}$

$$\alpha = \frac{n_{PCl_5}}{n_{\text{air}}} \frac{1}{d} - 1$$

AN : $\alpha = \frac{31 + 5 \times 35,5}{29} \frac{1}{4,62} - 1 = 0,56$

2. Constante d'équilibre

$$K^{\circ} = Q_{eq} = \frac{P_{CdL} P_{PdS}}{P_{PdS} P^{\circ}} =$$

$$P_{CdL} = \alpha_{CdL} P = \frac{\alpha n}{(1+\alpha)n} P = P_{PdS}$$

$$P_{PdS} = \alpha_{PdS} P = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} P \quad \text{avec } P = P^{\circ}$$

$$K^{\circ} = \frac{\left(\frac{\alpha}{1+\alpha}\right)^2}{\left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\right)} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} = 0,45.$$

3. K° ne dépend que de T.

$$K^{\circ} = \frac{\alpha'^2}{1-\alpha'^2} \frac{P}{P^{\circ}}$$

donc $\frac{P}{P^{\circ}} < 1$
 donc $\frac{\alpha'^2}{1-\alpha'^2} > \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$ or $x \rightarrow \frac{x}{1-x}$ est croissant sur $[0,1]$

et $\alpha' > \alpha$.

Résolution $\frac{\alpha'^2}{1-\alpha'^2} = \frac{P^{\circ}}{P} K^{\circ}$

$$\alpha' = \sqrt{\frac{\frac{P^{\circ}}{P} K^{\circ}}{1 + \frac{P^{\circ}}{P} K^{\circ}}}$$

$$\text{AN } \alpha' = \sqrt{\frac{\frac{0,45}{0,2}}{1 + \frac{0,45}{0,2}}} = \underline{0,83}$$

On trouve bien $\alpha' > \alpha$.

Exercice 9 : Vaporisation de l'octane.

$$1. \quad \Delta_r S^\circ = - \frac{d\Delta_r G^\circ}{dT} = +0,11 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$\Delta_r S^\circ > 0$ logique car $\Delta_r \nu_{\text{gaz}} = +1 > 0$.

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r G^\circ + T\Delta_r S^\circ = 140 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$



initial	n	0	0	n
final	$n-s$	s	s	$n+s$

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

$$= \exp\left(-\frac{(140 - 0,11 \times 1073) \cdot 10^3}{1073 \times 8,314}\right)$$

$$= 8,52 \cdot 10^{-2}$$

$$K^\circ = Q_p = \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{C}_8\text{H}_{16}}}{P_{\text{C}_8\text{H}_{18}} P^\circ} = \frac{\left(\frac{s}{m+s}\right)^2 P^2}{\frac{n-s}{m+s} P P^\circ} = \frac{s^2}{m^2 - s^2} \frac{P}{P^\circ}$$

$$s = m \cdot \sqrt{\frac{\frac{P^\circ}{P} K^\circ}{1 + \frac{P^\circ}{P} K^\circ}}$$

$P = 1,0 \text{ bar} \quad s = 0,28 \text{ bar}.$

$P = 0,5 \text{ bar} \quad s = 0,38 \text{ bar}.$

3- A pès ajout de eau

$$Q = \frac{\left(\frac{s'}{m+m_{\text{eau}}+s'}\right)^2 P^2}{\frac{m-s'}{m+m_{\text{eau}}+s'} P P^{\circ}} = \frac{s'^2}{(m-s')(m+m_{\text{eau}}+s')} \frac{P}{P^{\circ}}$$

A partir de l'état d'équilibre de la question 2, l'ajout de eau fait diminuer Q

Donc $Q_{\text{après ajout}} < K^{\circ}$ la réaction a donc lieu dans le sens direct.

L'ajout de m moles de vapeur d'eau favorise la déshydrogénation.

4- Déterminer x_{eau} .

$$w = \frac{m_{\text{eau}}}{m_{\text{eau}} + m_{\text{tot}}} = \frac{m_{\text{eau}} P_{\text{eau}}}{m_{\text{eau}} P_{\text{eau}} + m P_{\text{C}_8\text{H}_{18}}}$$

$$m_{\text{eau}} P_{\text{eau}} w + m P_{\text{C}_8\text{H}_{18}} w = m_{\text{eau}} P_{\text{eau}}$$

$$m_{\text{eau}} = \frac{w}{1-w} \frac{P_{\text{C}_8\text{H}_{18}}}{P_{\text{eau}}} m$$

$$= 1 \cdot \frac{8 \times 12 + 18}{16 + 2}$$

$$= 6,33 \text{ mol.}$$

A l'équilibre. $K^{\circ} = \frac{s'^2}{(m-s')(m+m_{\text{eau}}+s')} \frac{P}{P^{\circ}} \rightarrow 1.$

$$\text{Donc } (m-s')(m+m_{\text{eau}}+s') = \frac{s'^2}{K^{\circ}}$$

$$0 = \left(1 + \frac{1}{K^{\circ}}\right) s'^2 + \underbrace{(m_{\text{tot}} - m)}_{m_{\text{eau}}} s' - m m_{\text{tot}}$$

$$s' = \frac{-m_{\text{eau}} + \sqrt{m_{\text{eau}}^2 + 4\left(1 + \frac{1}{K^{\circ}}\right) m m_{\text{tot}}}}{2\left(1 + \frac{1}{K^{\circ}}\right)} = 0,50 \text{ mol.}$$