

Correction - TD6

I - Second principe (révisions)

1 - Cuisson des frites

1. On applique le premier principe au système {huile + frites}
On considère l'évolution adiabatique ($Q = 0$). De plus on travaille à pression constante et donc $W = -p_{ext} \Delta V = 0$
 $\Rightarrow \Delta U + \Delta E_m = W + Q = 0$ liquide incompressible
 $= 0$ (pas d'énergie mécanique macroscopique).

Dans $0 = \Delta U = m_{frites} C_{frites} (T_i - T_{f,0}) + \rho_{huile} V_{huile} C_{huile} (T_i - T_{h,0})$

Sait :

$$T_i = \frac{m_{frites} C_{frites} \times T_{f,0} + \rho_{huile} V_{huile} C_{huile} \times T_{h,0}}{m_{frites} C_{frites} + \rho_{huile} V_{huile} C_{huile}}$$

A.N.: $T_i = 158^\circ \text{C}$

2. On peut écrire: $dU = T dS - p dV = T dS$
car les fluides solides sont incompressibles.

De plus $dU_{frites} = m_{frites} C_{frites} dT_{frites}$

Dans: $dS_{frites} = m_{frites} C_{frites} \frac{dT_{frites}}{T_{frites}}$

$$\Rightarrow \Delta S_{frites} = \int dS_{frites} = m_{frites} C_{frites} \ln \left(\frac{T_i}{T_{f,0}} \right)$$

De même $\Delta S_{huile} = m_{huile} C_{huile} \ln \left(\frac{T_i}{T_{h,0}} \right)$

Par ailleurs comme l'évolution est adiabatique $S_{échange} = 0$

et: $S_{créé} = \Delta S = m_{frites} C_{frites} \ln \frac{T_i}{T_{f,0}} + \rho_{huile} V_{huile} C_{huile} \ln \frac{T_i}{T_{h,0}}$

A.N.: $S_{créé} = 136 \text{ J.K}^{-1}$ On a bien $S_{créé} > 0$.

3. Les capacités s'additionnent : $C = m_{\text{huile}} C_{\text{huile}} + (m_{\text{huile}} + m_{\text{résistance}}) C_{\text{résistance}}$

4. On applique le 1^{er} principe au système {huile + résistances} durant la 2^e phase, il reçoit un travail électrique $W_{\text{elec}} = P \cdot \Delta t$ où Δt est la durée de la phase. $Q = 0$ (adiabatique)

$$\text{Alors : } \Delta U = W + Q = P \Delta t$$

$$\text{Or } \Delta U = C (T_{\text{ho}} - T_1) \quad \text{D'où : } \Delta t = \frac{C (T_{\text{ho}} - T_1)}{P}$$

$$\text{AN : } \Delta t = 14,88 = \boxed{2 \text{ min } 28 \text{ s}}$$

5. On a alors, de manière analogue à Q2 :

$$\text{Sécée} = C \times \ln \left(\frac{T_{\text{ho}}}{T_1} \right) = \boxed{502 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}}$$

6. Sécée > 0 lors des deux étapes : c'est un processus irréversible. De plus nous n'avons pas pris en compte la réaction chimique qui se produit en même temps et crée également de l'entropie.

2 - Mélange de deux gaz

1. On assimile les gaz à des gaz parfaits, de capacité thermique molaire $C_{v,m}$. Par la 1^{re} loi de Joule : $U = C_{v,m} \times n \times T$ où n est la quantité de matière de gaz.

$$\text{Ainsi ici } U = U_1 + U_2 = C_{v,m} \times T \times (n_1 + n_2)$$

On applique le 1^{er} principe au cylindre. Le cylindre est isolé donc $Q = 0$ et indéformable donc $W = 0$. Alors :

$$\Delta U = 0 \quad \text{Or } n_1 + n_2 = C^{\text{cte}} \quad (\text{conservation de la quantité de matière}) \quad \text{donc : } \Delta U = C_{v,m} (n_1 + n_2) \Delta T = 0$$

D'où $\Delta T = 0$: la température reste constante.

2. Par la loi du gaz parfait, avant l'ouverture des palais :

$$P_1 V_0 = n_1 R T_0 \quad \text{et} \quad P_2 V_0 = n_2 R T_0$$

$$\text{Après : } P_f V_0 = (n_1 + n_2) R T_0$$

$$\text{On somme et on trouve : } 2 P_f V_0 = P_1 V_0 + P_2 V_0$$

Ainsi $P_f = \frac{1}{2}(P_1 + P_2) = 15 \text{ atm}$

De plus on peut calculer les pressions partielles de chaque gaz:

$$P_{f, He} = P_f \times \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad \text{or} \quad \begin{cases} n_1 = \frac{P_1 V_0}{R T_0} \\ n_2 = \frac{P_2 V_0}{R T_0} \end{cases}$$

D'où $P_{f, He} = P_f \times \frac{P_1}{P_1 + P_2} = \frac{P_1}{2}$

Soit $P_{f, He} = 5 \text{ atm}$. De même $P_{f, Ar} = \frac{P_2}{2} = 10 \text{ atm}$

3. On sait que $dU = T dS - p dV$

Or $T = \text{cte}$ au cours de la transformation donc

$dU = 0$ (1^{re} loi de Joule) et on a $p = \frac{n_1 R T}{V}$

Soit: $T dS = n_1 R T \frac{dV}{V}$

On encore $\Delta S_{He} = \int n_1 R \frac{dV}{V} = n_1 R \ln\left(\frac{2V_0}{V_0}\right) = n_1 R \ln 2$

avec $R n_1 =$

même $\Delta S_{Ar} = n_2 R \ln(2)$

Comme l'entropie est extensive: $\Delta S = (n_1 + n_2) R \ln 2$

Or $(n_1 + n_2) R = \frac{P_f 2V_0}{T_0} = \frac{V_0 (P_1 + P_2)}{T_0}$

Ainsi: $\Delta S = S_{\text{acc}} = \frac{V_0}{T_0} (P_1 + P_2) \ln(2)$

évolution adiabatique $S_{\text{sch}} = 0$

3 - Vers une transformation quasi-statique

1. On applique l'identité thermodynamique:

$$dU = T dS - p dV$$

Pour une phase on a $dU = mc dT$ et $dV = \alpha dT$ (incompressible)

Tonc: $dS = \frac{mc dT}{T}$

Soit: $\Delta S = \int mc \frac{dT}{T} = mc \ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right)$

2. a. On applique le 2^e principe au système {huile} :

$$\Delta S = S_{\text{éch}} + S_{\text{créé}}$$

$$\text{D'où } S_{\text{créé}} = \Delta S - S_{\text{éch}} = mc \ln \frac{T_f}{T_i} - \int \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$$

$$= mc \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) - \frac{Q}{T_f} \quad \text{température du thermostat}$$

Pour trouver Q on applique le 1^{er} principe :

$$\Delta U = mc (T_f - T_i) = W + Q = Q$$

D'où :

$$S_{\text{créé}} = mc \left[\ln \frac{T_f}{T_i} - \frac{T_f - T_i}{T_f} \right] = mc \left[\ln \frac{T_f}{T_i} - 1 + \frac{T_i}{T_f} \right]$$

b. On a, si $T_i = T_f$: $\ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) = 0$ et donc $S_{\text{créé}} = 0$.
C'est normal car dans ce cas on ne fait aucune transformation.

$$\text{Si } T_i \neq T_f, \text{ on note } y = -\frac{T_i}{T_f} + 1 \Rightarrow 1 - y = \frac{T_i}{T_f}$$

$$\ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) = -\ln(1 - y) \approx y + \frac{y^2}{2} + \mathcal{O}(y^3)$$

$$\text{Soit } S_{\text{créé}} = mc \left[-\ln(1 - y) - y \right] = mc \left(\frac{y^2}{2} + \mathcal{O}(y^3) \right)$$

On a bien $S_{\text{créé}} > 0$ quel que soit le signe de y .

C'est normal : en plaçant l'huile au contact du thermostat, on crée un déséquilibre thermodynamique qui sera rétabli avec création d'entropie.

c. AN : $T_f = 400 \text{ K}$ $T_i = 300 \text{ K}$ $mc = 200 \text{ J.K}^{-1}$

$$\Rightarrow S_{\text{créé}} = 7,53 \text{ J.K}^{-1}$$

3. a. Il s'agit de deux transformations successives étudiées précédemment. L'entropie créée est juste la somme des variations :

$$S = mc \left[\ln \frac{\Theta}{T_f} - 1 + \frac{T_f}{\Theta} + \ln \frac{T_f}{\Theta} - 1 + \frac{\Theta}{T_f} \right]$$

On peut sommer les logarithmes :

$$S_c = mc \left(\ln(x) - 2 + \frac{T_i}{\Theta} + \frac{\Theta}{T_f} \right)$$

b. On a $S_{c \rightarrow 0} \rightarrow \infty$ et $S_{c \rightarrow \infty} \rightarrow \infty$.

Il existe un minimum de S_c , que l'on trouve lorsque

$$\frac{dS_c}{d\Theta} = 0 \Rightarrow -\frac{T_i}{\Theta^2} + \frac{1}{T_f} = 0 \Rightarrow \Theta = \sqrt{T_i T_f}$$

Alors $\frac{T_i}{\Theta} = \sqrt{\frac{T_i}{T_f}}$ et $\frac{\Theta}{T_f} = \sqrt{\frac{T_i}{T_f}}$ d'où :

$$S_{c,2} = mc \left(\ln(x) - 2 + \frac{2}{\sqrt{x}} \right)$$

AN : $\Theta = 346 \text{ K}$ et $S_{c,2} = 3,95 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

L'entropie créée est plus faible avec une étape intermédiaire car on crée des déséquilibres thermiques moins forts.

c. Oui, il y a deux transformations donc il faut attendre 2.C.

4. a. On doit avoir $T_f = \alpha^n T_i$ d'où $\alpha = \left(\frac{T_f}{T_i} \right)^{1/n} = x^{1/n}$

ce qui correspond bien au cas précédent pour $n=2$.

b. On a maintenant :

$$S_{c \text{ crée}} = mc \left[\ln(\alpha) - 1 + \frac{1}{\alpha} \right]$$

$$\text{Soit : } S_{c \text{ crée}} = n mc \left[\ln(\alpha) - 1 + \frac{1}{\alpha} \right]$$

$$= n mc \left[\frac{1}{n} \ln(x) - 1 + x^{-1/n} \right]$$

$$S_{c \text{ crée}} = mc \left[\ln(x) - n + n x^{-1/n} \right]$$

c. On a : $x^{-1/n} = \exp\left(-\frac{1}{n} \ln(x)\right)$

$$\approx 1 - \frac{1}{n} \ln(x) + \frac{1}{2n^2} \ln^2(x) + O\left(\frac{1}{n^3}\right)$$

On a ainsi :

$$S_{\text{créé}} \underset{n \rightarrow \infty}{=} mC \left[\ln x - x + x - \ln x + \frac{\ln^2 x}{2n^2} + O\left(\frac{1}{n^3}\right) \right]$$

D'où :

$$S_{\text{créé}} \underset{n \rightarrow \infty}{\sim} mC \cdot \frac{\ln^2 x}{2n^2}$$

L'entropie créée diminue avec le carré du nombre d'étapes et tend vers 0 pour un grand nombre d'étapes.

d. On a alors $S_c \approx mC \frac{\ln^2 x}{2 \times 50^2} = \boxed{3,31 \cdot 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}}$

L'entropie créée est divisée par 1000 mais le procédé va durer très longtemps ($t = 50 \text{ s}$)...

5. On a maintenant $T = T_{\text{ext}}$ ainsi $\delta S_{\text{éch}} = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} = \frac{\delta Q}{T}$

D'où :

$$\begin{aligned} \delta S_{\text{créé}} &= dS - \frac{\delta Q}{T} \quad \text{nul (incompressible)} \\ &= dS - \frac{1}{T} [dU - \delta W] \\ &= dS - mC_p \frac{dT}{T} \end{aligned}$$

Or pour une phase condensée $dS = mC \cdot \frac{dT}{T} \Rightarrow \boxed{S_{\text{créé}} = 0}$

C'est logique : lorsque $n \rightarrow \infty$ on se retrouve dans le cas d'une transformation quasi statique.

I - Potentiels chimiques

4 - Réaction d'isomérisation

1. On a $\Delta_r G^\circ = \sum \nu_i \mu_i^\circ = \mu_B^\circ(T) - \mu_A^\circ(T)$

D'où : $\boxed{\Delta_r G^\circ = 2,27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$

2. On a $G = \sum \mu_i n_i$. On note $n_0 = 1 \text{ mol}$

Alors $G = (n_0 - x) \mu_A + x \mu_B$

On $\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln\left(\frac{p_A}{p^\circ}\right)$

Mais on sait que $p_A = P \times \frac{n_A}{n_A + n_B} = P \times \frac{n_0 - x}{n_0}$ ↖ 5 bar

De même $p_B = \frac{z}{n_0}$, ainsi :

$$G = (n_0 - z) \left(\mu_A^\circ + RT \ln \left(\frac{p}{p_0} \cdot \frac{n_0 - z}{n_0} \right) \right) + z \left(\mu_B^\circ + RT \ln \left(\frac{p}{p_0} \cdot \frac{z}{n_0} \right) \right)$$

$$3. \Delta_r G = \left. \frac{\partial G}{\partial z} \right|_{T, p}$$

$$= \mu_B^\circ - \mu_A^\circ + RT \ln \left(\frac{p}{p_0} \cdot \frac{z}{n_0} \right) - RT \ln \left(\frac{p}{p_0} \cdot \frac{n_0 - z}{n_0} \right)$$

$$= -RT \ln \frac{n_0 - z}{z} + RT \ln \frac{z}{n_0 - z}$$

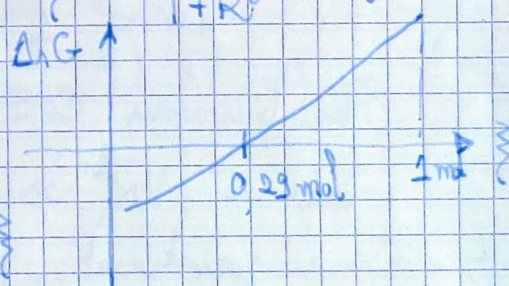
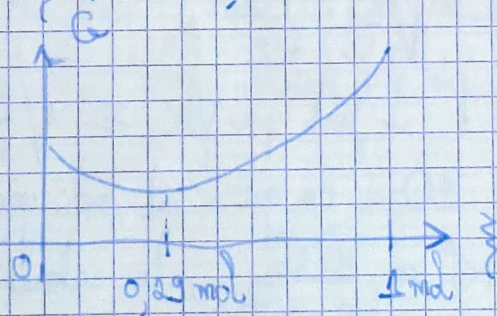
$$= \mu_B^\circ - \mu_A^\circ + RT \ln \left(\frac{z}{n_0 - z} \right)$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \left(\frac{z}{n_0 - z} \right)$$

$$4. \Delta_r G = 0 \Leftrightarrow \frac{z}{n_0 - z} = \exp \left(- \frac{\Delta_r G^\circ}{RT} \right) = K'(T) = 0,40$$

5.

$$6. \text{ Soit } z(1 + K^\circ) = n_0 K^\circ \Leftrightarrow z = \frac{n_0 K^\circ}{1 + K^\circ} = 0,29 \text{ mol}$$



III - Équilibre chimique

5 - Différents états finaux

1. z_f se trouve au minimum de la courbe pour 1, 3 et 4.

En 2 : z_f est en $z = z_{\max}$ on a rupture d'équilibre

En 5 : $z_f = 0$

2. Dans l'ordre : 2, 3, 1, 4, 5.

6 - Critère pour une réaction quantitative

$$1. \text{ À l'équilibre : } K^\circ = \frac{[B]}{[A]} = \frac{zC}{C - z} \text{ et } z_{\max} = C$$

Alors $K^0 = \frac{\alpha}{1-\alpha} \Leftrightarrow \boxed{\alpha = \frac{K^0}{1+K^0}}$

Si $K^0 \gg 1$ on a effectivement $\alpha \approx 1$ et la réaction peut être considérée comme totale.

2. Maintenant $K^0 = \left(\frac{x}{C-x}\right)^2 \Leftrightarrow \boxed{\alpha = \frac{\sqrt{K^0}}{1+\sqrt{K^0}}}$

Pour que la réaction soit totale, il faut maintenant que $\sqrt{K^0} \gg 1$ ce qui est plus restrictif (typiquement si $K^0 = 50$ ça ne marche pas).

3. Maintenant: $K^0 = \frac{x^2 C^0}{(C-x)^2} = \frac{\alpha^2 C^0}{C(1-\alpha)^2}$

D'où: $C K^0 (\alpha - 1)^2 - \alpha^2 C^0 = 0$

(Soit $C K^0 \alpha^2 - (2 C K^0 + C^0) \alpha + C K^0 = 0$)

On suppose $\alpha \approx 1$ en première approximation, alors:

$$\alpha \approx 1 - \sqrt{\frac{C^0}{C} \cdot \frac{1}{K^0}}$$

Pour bien avoir $\alpha \approx 1$ il faut que $\sqrt{K^0} \gg \sqrt{\frac{C^0}{C}}$

Soit ici $\sqrt{K^0} \gg 10$ ce qui n'est vrai que si $K^0 > 10^4$!

4. On a maintenant $K^0 = \frac{x^2 C^0}{(C-x)^2}$, le calcul et le résultat

sont les mêmes qu'en 3.

5. On a toujours $K^0 = \frac{x^2 C^0}{(C-x)^2}$, il faut donc que

$$\sqrt{K^0} \gg \sqrt{\frac{C^0}{C}} = \begin{cases} 10 & \text{si } C = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ 2 & \text{si } C = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{cases}$$

Donc, le critère sur K^0 pour une réaction totale dépend de la concentration en réactifs!

7 - Rupture d'équilibre

1. Les composés solides ont une activité de 1. Le quotient réactionnel vaut donc: $Q = \frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{O}_2}}$

Or: $P_{\text{CO}} = P$ car c'est le seul gaz présent. Donc à

L'équilibre on a $Q = \frac{P}{P^0}$.

À l'équilibre $Q = K^0(T) \Leftrightarrow \boxed{P_{eq} = P^0 \times K^0 = 11,8 \text{ bar}}$

2. Pour atteindre l'équilibre avec un avancement ξ_{eq} , on doit avoir : $P_{eq} \times V = \xi_{eq} \cdot R \cdot T$

D'où $\xi_{eq} = \frac{P_{eq} \cdot V}{R \cdot T} = \frac{11,8 \cdot 10^5 \times 10 \cdot 10^{-3}}{8,314 \times 300} = 4,6 \text{ mol}$

Ainsi il est impossible d'atteindre $\xi = \xi_{eq}$, puisque.

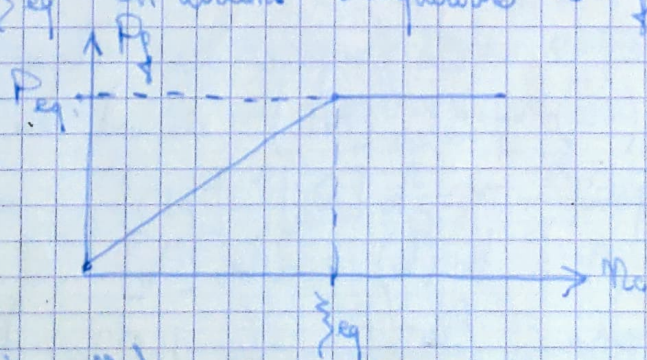
$\xi_{max} = n_0 < \xi_{eq}$. On a donc dans l'état final :

$\xi_f = n_0$ et $P_f = \frac{\xi_f R T}{V} = \boxed{5,4 \text{ bar}}$

On a consommé la totalité du solide fourni et l'équilibre n'est toujours pas atteint : on dit qu'il y a rupture d'équilibre.

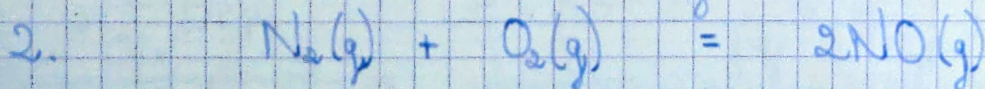
3. Si $n_0 < \xi_{eq}$: tout le solide est consommé et $P_f = \frac{n_0 R T}{V}$.

Si $n_0 > \xi_{eq}$ on atteint l'équilibre et $P_f = P_{eq}$.



8 - Kérovène et pollution

1. L'air contient 79% de diazote et 21% de dioxygène.



EIn αn_0 n_0 0

EInt $\alpha n_0 - \xi$ $n_0 - \xi$ 2ξ

EFin $\alpha n_0 - \xi_f$ $n_0 - \xi_f$ $2\xi_f$

On a noté $\alpha = \frac{0,79}{0,21} = \frac{n_{ini, N_2}}{n_{ini, O_2}}$ ($\alpha = 3,76$)

3. On a $K^0 \ll 1$ donc on peut supposer $\xi_f \ll n_0$. Alors :

$$Q = K^o = \frac{P_{NO}^2}{P_{N_2} \cdot P_{O_2}} = \frac{x_{NO}^2}{x_{N_2} \cdot x_{O_2}} \quad \leftarrow \text{fractions molaires}$$

$$= \frac{n_{NO}^2}{n_{N_2} \cdot n_{O_2}} = \frac{4 \bar{x}_f^2}{(n_0 - \bar{x}_f)(\alpha n_0 - \bar{x}_f)} \approx \frac{4 \bar{x}_f^2}{\alpha n_0^2}$$

car $\bar{x}_f \ll n_0 < \alpha n_0$.

On obtient: $\bar{x}_f = \frac{1}{2} \sqrt{\alpha K^o n_0}$

D'où la fraction molaire $x_f = \frac{2 \bar{x}_f}{\alpha n_0 + n_0} = \frac{2 \bar{x}_f}{(\alpha + 1) n_0}$

$$\boxed{x_f = \frac{\sqrt{\alpha K^o}}{\alpha + 1}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$$

4. On a $K^o \gg 1$ donc on peut effectivement supposer que la réaction est totale.

5. On a utilisé la méthode de la désintégration de l'ordre:

* expérience 1: $[O_2]_0 \gg [NO]_0$ donc $[O_2] = c^te$ pendant la réaction.

Et on constate que $v \propto [NO]^2$

* expérience 2: On compare deux valeurs, on voit que $A = \ln(v) - 2 \ln[NO]$ dépend de $[O_2]$.

On suppose $v = k [O_2]^a [NO]^2$

Alors $A = \ln(k) + a \ln[O_2]$

On mesure $\frac{A_1 - A_2}{\ln\left(\frac{[O_2]_1}{[O_2]_2}\right)} = 1,02$ donc on peut supposer $a=1$

D'où: $\boxed{v = k [O_2] [NO]^2}$

On a par ailleurs $k = \frac{v}{[O_2][NO]^2} = \frac{e^{-4.723} \times 10^{-6} \times \frac{1}{60}}{(10^{-6})^2 \times 2 \cdot 10^{-3}}$

on a placé à l'origine pour l'expérience 2

Soit $\boxed{k = 7,4 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}}$

La forme était prévisible car on a $v \propto \prod [A_i]^{v_i}$
forme classique de la loi de vitesse.

9 - Synthèse industrielle de l'éthanol

1. Par la loi de Hess:

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_4)$$

$$= -45,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = S^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) - S^\circ(\text{H}_2\text{O}) - S^\circ(\text{C}_2\text{H}_4)$$

$$= -125,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r H^\circ < 0$: la réaction est exothermique

$\Delta_r S^\circ < 0$: la réaction diminue le nombre de moles de gaz
ce qui est cohérent.

2. $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = -8,34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Et $K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = 29,0$

3. On a donc $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = 29,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Et $K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = 2,64 \cdot 10^{-3}$

La réaction est défavorisée à haute température. Ce n'est pas surprenant car elle est exothermique (loi de Van't Hoff)

4. On a $Q = \frac{P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{P_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{P^\circ}{P^\circ} \times \frac{\cancel{x_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}} \cdot \cancel{x_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot x_{\text{H}_2\text{O}}}}{\cancel{x_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot x_{\text{H}_2\text{O}}}}$ fractions molaires

Si on note n_0 la quantité initiale de matière dans:

$$x_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \frac{\xi}{2n_0 - \xi} \quad x_{\text{C}_2\text{H}_4} = x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_0 - \xi}{2n_0 - \xi}$$

D'où: $Q = K^\circ(T) = \frac{P^\circ}{P^\circ} \times \frac{\xi(2n_0 - \xi)}{(n_0 - \xi)^2} \quad (*)$

5. On peut résoudre cette équation:

$$(n_0 - \xi)^2 \cdot \frac{P^\circ}{P^\circ} \cdot K^\circ = \xi(2n_0 - \xi)$$

Soit $\xi^2 \left[\frac{P^\circ}{P^\circ} K^\circ + 1 \right] - 2\xi n_0 \left[1 + \frac{P^\circ}{P^\circ} K^\circ \right] + \frac{P^\circ}{P^\circ} K^\circ n_0^2 = 0$

On revient à la calculatrice avec $\frac{P^\circ}{P^\circ} K^\circ = 0,185 \cdot \xi = 0,081 \text{ mol}$

Ainsi on a à l'état final:

0,919 mol de C_2H_4 et H_2O et 0,081 mol d'éthanol.

6. La réaction étant endothermique, par la loi de Van't Hoff
 $\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} < 0$ donc on améliore le rendement
 à basse température.

7. Si on augmente P , ceci revient dans (*) à augmenter la valeur de
 K° , on a donc un meilleur rendement à haute pression.

8. Cela est donc logique d'avoir choisi une haute pression, pour la
 température, il y a sûrement des facteurs cinétiques qui jouent
 (loi d'Arrhenius pour la constante de vitesse $k \propto e^{-\frac{E_a}{RT}}$).

10 - Nickel sur une aile d'aviation

1. On utilise la loi de Hess:

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{Ni}(s)) + 4 \Delta_f H^\circ(\text{CO}(g)) - \Delta_f H^\circ(\text{Ni}(\text{CO})_4(g))$$

$$= 158 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$2. \Delta_r S^\circ = S^\circ(\text{Ni}(s)) + 4 S^\circ(\text{CO}(g)) - S^\circ(\text{Ni}(\text{CO})_4(g))$$

$$= 413 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On augmente le nombre de moles de gaz donc elle est positive.

3. On a $\alpha = 0$ si la réaction n'a pas lieu

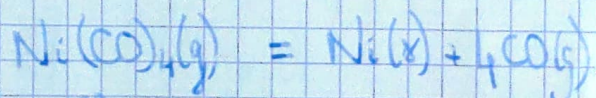
$\alpha = 1$ si elle est totale

4. Le quotient réactionnel s'écrit $Q = \frac{P_{\text{CO}}^4 \times 1}{P_0^3 \times P_{\text{Ni}(\text{CO})_4}}$ ← $a(\text{Ni}(s))$

En faisant intervenir les fractions molaires x_{CO} et $x_{\text{Ni}(\text{CO})_4}$:

$$Q = \left(\frac{P}{P_0}\right)^3 \times \frac{x_{\text{CO}}^4}{x_{\text{Ni}(\text{CO})_4}}$$

Tableau d'avancement:



EIn

n_i

0

0

EF

$n_i - \sum \nu_i \xi$

$\sum \nu_i$

$4 \sum \nu_i$

$$\text{D'où } Q = \left(\frac{P}{P_0}\right)^3 \cdot \left(\frac{4 \sum \nu_i}{n_i + 3 \sum \nu_i}\right)^4 \times \frac{1}{\left(\frac{n_i - \sum \nu_i}{n_i + 3 \sum \nu_i}\right)}$$

$$Q = \left(\frac{p}{p_0}\right)^3 \cdot \frac{(4\xi_{eq})^4}{(n_i - \xi_{eq})(n_i + 3\xi_{eq})^3} = \left(\frac{p}{p_0}\right)^3 \cdot \frac{(4\alpha)^4}{(1+3\alpha)^3(1-\alpha)}$$

À l'équilibre:

$$K^o(T) \times \left(\frac{p}{p_0}\right)^3 = \frac{(4\alpha)^4}{(1+3\alpha)^3(1-\alpha)}$$

5. $\alpha = 0,05 \Rightarrow K^o(T) = 1,1 \cdot 10^{-3}$

$$\Rightarrow -\frac{\Delta_r G^o}{RT} = \ln(1,1 \cdot 10^{-3})$$

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

$$\Rightarrow T_1 = \frac{\Delta_r H^o}{\Delta_r S^o + R \ln K^o} = \boxed{336 \text{ K}}$$

$\alpha = 0,95 \Rightarrow K^o(T) = 73,1$

On utilise la même équation et on trouve $T_2 = \boxed{419 \text{ K}}$.
On a intérêt à chauffer pour favoriser la réaction.

II - Synthèse de l'hydrogène à partir du méthane

1. Loi de Hess:

$$\begin{aligned} \Delta_r H^o &= \Delta_f H^o(\text{CO}) - \Delta_f H^o(\text{CH}_4) - \Delta_f H^o(\text{H}_2\text{O}) \\ &= +207 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ réaction endothermique} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S^o &= S^o(\text{CO}) + 3S^o(\text{H}_2) - S^o(\text{CH}_4) - S^o(\text{H}_2\text{O}) \\ &= +216 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} > 0 \text{ car on augmente le nombre de moles de gaz.} \end{aligned}$$

2. On a $\Delta_r G^o = \Delta_r H^o - T \Delta_r S^o$
 $= \boxed{68,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ à $T = 1273 \text{ K}$.

$\Delta_r G^o < 0$ donc la réaction va se produire spontanément.

4. Par la loi de Van't Hoff: $\frac{d \ln K^o}{dT} = \frac{\Delta_r H^o}{RT^2} > 0$ donc ceci va favoriser la conversion du méthane.

3. $K^o = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^o}{RT}\right) = 6,5 > 1$: la réaction va avancer jusqu'à un équilibre.

$$5. \text{ On a } Q = K^{\circ}(T) = \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{O}_2}^2} = \left(\frac{P}{P^{\circ}}\right)^{-2} \times \frac{x_{\text{CO}} x_{\text{H}_2}^3}{x_{\text{CH}_4} x_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Augmenter la pression et équivaut à diminuer K°

car : $\frac{x_{\text{CO}} x_{\text{H}_2}^3}{x_{\text{CH}_4} x_{\text{H}_2\text{O}}} \propto \frac{K^{\circ}(T)}{P^2}$ et donc une augmentation de pression tend à défavoriser la conversion du méthane.

6. On suppose avec n_0 moles de CH_4 et $3n_0$ de H_2O :



Init. n 0 0

EF $n_0 - \frac{x}{4}$ $3n_0 - \frac{x}{4}$ $\frac{x}{4}$ $3\frac{x}{4}$

Le nombre de moles total est $n_{\text{tot}} = 4n_0 + 2\frac{x}{4}$.

$$\text{D'où : } Q = K^{\circ} = \left(\frac{P}{P^{\circ}}\right)^{-2} \times \frac{\frac{x}{4} \cdot (3\frac{x}{4})^3}{(n_0 - \frac{x}{4})(3n_0 - \frac{x}{4})} \times \frac{1}{(4n_0 + 2\frac{x}{4})^2}$$

Où, en notant $\alpha = \frac{x}{n_0}$:

$$Q = K^{\circ} = \left(\frac{P}{P^{\circ}}\right)^{-2} \times \frac{\alpha^4}{(1-\alpha)(3-\alpha)(2+\alpha)^2} \times \frac{27}{4}$$

On résout numériquement:

$\alpha = 0,986$ soit une réaction presque totale

$$\text{Alors } x_{\text{CH}_4} = \frac{1-\alpha}{4+2\alpha} = 2,3 \cdot 10^{-3}$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{3-\alpha}{4+2\alpha} = 0,34$$

$$x_{\text{CO}} = \frac{\alpha}{4+2\alpha} = 0,17$$

$$x_{\text{H}_2} = \frac{3\alpha}{4+2\alpha} = 0,49$$

7. Cela sert à déplacer l'équilibre en ajoutant un composé qui est peu cher et peu polluant : on augmente α en ajoutant de l'eau.