

TD Deuxième principe - correction

ex 2 : synthèse industrielle du trioxyde de soufre.

1° loi de Hess:  $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{SO}_3) - \Delta_f H^\circ(\text{SO}_2)$  AN:  $\Delta_r H^\circ = -98,28 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$\Delta_r S^\circ = S^\circ(\text{SO}_3) - \frac{1}{2} S^\circ(\text{O}_2) - S^\circ(\text{SO}_2)$  AN:  $\Delta_r S^\circ = -94,815 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

2°  $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$  et  $-RT \ln(K^\circ) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$   
 $\Leftrightarrow \ln(K^\circ) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}$

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

A la température d'inversion  $\Delta_r G^\circ(T_i) = 0$

$\Leftrightarrow T_i = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ}$  AN:  $T_i = 1037 \text{ K}$

3° A  $T = 700 \text{ K}$   $K^\circ(T) = 240$

état initial

	$\text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{SO}_3(\text{g})$	mbar
EI	m      0,2m      0	2m
EF	$m - \xi_g m$ $m(0,2 - 0,5\xi_g)$ $\xi_g m$	$2m - 0,5\xi_g m$

$n_{\text{SO}_2} = n_{\text{air}} = m$   
 $n_{\text{O}_2} = 0,2m$      $n_{\text{H}_2} = 0,8m$

loi d'action de masse:  $Q_{\text{eq}} = K^\circ$

$Q_{\text{eq}} = \frac{p(\text{SO}_3)_{\text{eq}} \sqrt{p^\circ}}{p(\text{SO}_2)_{\text{eq}} \sqrt{p(\text{O}_2)_{\text{eq}}}} = \frac{m(\text{SO}_3)_{\text{eq}} \sqrt{m_{\text{tot eq}}}}{m(\text{SO}_2)_{\text{eq}} \sqrt{m(\text{O}_2)_{\text{eq}}}} = \frac{\xi_g m \sqrt{m(2-0,5\xi_g)}}{m(1-\xi_g) \sqrt{m(0,2-0,5\xi_g)}}$

D'où  $K^\circ = \frac{\xi_g \sqrt{2-0,5\xi_g}}{(1-\xi_g) \sqrt{0,2-0,5\xi_g}}$   $\Leftrightarrow (K^\circ)^2 (1-\xi_g)^2 (0,2-0,5\xi_g) - (2-0,5\xi_g) \xi_g^2 = 0$   
 à résoudre (fait à la calculatrice)

AN:  $\xi_g = 0,4$

4°

	$\text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{SO}_3(\text{g})$	mbar
EI	2m      m      0	3m
EF	$2m - \alpha_g m$ $m - \frac{1}{2} \alpha_g m$ $\alpha_g m$	$3m - \frac{1}{2} \alpha_g m$

$Q_{\text{eq}} = \frac{\alpha_g m \sqrt{m(3-0,5\alpha_g)}}{m(2-\alpha_g) \sqrt{m(1-0,5\alpha_g)}}$

D'où  $K^\circ = \frac{\alpha_g \sqrt{3-0,5\alpha_g}}{(2-\alpha_g) \sqrt{1-0,5\alpha_g}}$   $\Leftrightarrow (K^\circ)^2 (2-\alpha_g)^2 (1-0,5\alpha_g) - (3-0,5\alpha_g) \alpha_g^2 = 0$   
 à résoudre

AN:  $\alpha_g = \frac{2}{3}$  ( $K^\circ = 1$  résolution à la calculatrice)

$\Delta G = G_f - G_i = \alpha_g m \left[ \mu^\circ(\text{SO}_3) + RT \ln\left(\frac{\alpha_g m}{m(3-0,5\alpha_g)}\right) \right] + m(1-0,5\alpha_g) \left[ \mu^\circ(\text{O}_2) + RT \ln\left(\frac{m(1-0,5\alpha_g)}{m(3-0,5\alpha_g)}\right) \right]$   
 $+ m(2-\alpha_g) \left[ \mu^\circ(\text{SO}_2) + RT \ln\left(\frac{m(2-\alpha_g)}{m(3-0,5\alpha_g)}\right) \right] - 2m \left[ \mu^\circ(\text{SO}_2) + RT \ln\left(\frac{2}{3}\right) \right]$

$\Delta G = \alpha_g m \left[ \mu^\circ(\text{SO}_3) - 0,5 \mu^\circ(\text{O}_2) - \mu^\circ(\text{SO}_2) \right] + \alpha_g m RT \ln\left(\frac{\alpha_g}{3-0,5\alpha_g}\right) - m \left[ \mu^\circ(\text{O}_2) + RT \ln\left(\frac{1}{3}\right) \right]$   
 $+ m(1-0,5\alpha_g) RT \ln\left(\frac{1-0,5\alpha_g}{3-0,5\alpha_g}\right) + m(2-\alpha_g) RT \ln\left(\frac{2-\alpha_g}{3-0,5\alpha_g}\right) - 2m RT \ln\left(\frac{2}{3}\right) - m RT \ln\left(\frac{1}{3}\right)$

en remplaçant  $\alpha_g = \frac{2}{3}$  et  $m = 1$   $\Delta G^\circ = 0$

$\Delta G = \frac{2}{3} RT \ln\left(\frac{1}{4}\right) + \frac{2}{3} RT \ln\left(\frac{1}{4}\right) + \frac{4}{3} RT \ln\left(\frac{1}{2}\right) - 2RT \ln\left(\frac{2}{3}\right) - RT \ln\left(\frac{2}{3}\right) - m RT \ln\left(\frac{1}{3}\right)$

$\Delta G = 3RT \ln\left(\frac{3}{4}\right)$  AN:  $\Delta G = -7,44 \text{ kJ}$

à T et P fixée  $\Delta H = \Delta_r H^\circ(T_i) \times \xi_p$  et  $\xi_p = \text{d.g.m} = \frac{2}{3}$

$$\Delta H = \frac{2}{3} \Delta_r H^\circ$$

AN:  $\Delta H = 65,5 \text{ kJ}$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T_i}$$

AN:  $\Delta S = 70,3 \text{ J.K}^{-1}$

ex 3: création d'entropie.

1°  $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = -RT \ln(K^\circ) \Leftrightarrow K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}\right)$  AN:  $K^\circ = 3,10^{33}$

transfo quasi-totale

2°	$\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$			m <sub>tot</sub>
EI	m	m	0	2m
EF	$m - \xi_{\text{eq}}$	$m - \xi_{\text{eq}}$	$2\xi_{\text{eq}}$	2m

loi d'action de masse:  $K^\circ = Q_{\text{eq}}$

$$\Leftrightarrow K^\circ = \frac{(2\xi_{\text{eq}})^2}{(m-\xi_{\text{eq}})^2} \Leftrightarrow \xi_{\text{eq}} = \frac{m\sqrt{K^\circ}}{2+\sqrt{K^\circ}}$$

à T et P fixées

$$\Delta H = \Delta_r H^\circ \times m$$

AN:  $\Delta H = -185 \text{ kJ}$

AN:  $\xi_{\text{eq}} \approx 1 \text{ mol}$

↳ dégagement de chaleur au transfo exothermique.

3°  $\Delta G = G_f - G_i$

$$\Delta G = 2m \left[ \mu_{\text{H}_2\text{O}}^\circ + RT_0 \ln\left(\frac{p}{p^\circ}\right) \right] - m \left[ \mu_{\text{H}_2}^\circ + RT_0 \ln\left(\frac{p}{2p^\circ}\right) \right] - m \left[ \mu_{\text{O}_2}^\circ + RT_0 \ln\left(\frac{p}{2p^\circ}\right) \right]$$

$$\Delta G = m \Delta_r G^\circ + 2m RT_0 \ln(2)$$

et  $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T_0 \Delta_r S^\circ$

AN:  $\Delta G = -187,5 \text{ kJ}$

4°  $\Delta U = W + Q = -P \Delta V + Q$

$$\Delta S = S_e + S_c = \frac{Q}{T_0} + S_c$$

d'où  $\Delta U = -P \Delta V + T_0 (\Delta S - S_c)$

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

$$\Delta G = \Delta U + P \Delta V - T_0 \Delta S$$

Donc  $\Delta G = -T_0 S_c \Leftrightarrow S_c = -\frac{\Delta G}{T_0}$

AN:  $S_c = 629 \text{ J.K}^{-1}$

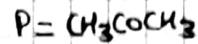
5°  $\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T_0}$

AN:  $\Delta S = 8,39 \text{ J.K}^{-1}$

6°  $S_c > 0$  création d'entropie

$S_e = \Delta S - S_c < 0$   
transfert de chaleur au thermostat

ex 4 synthèse de la propanone en phase gazeuse.



①  $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(P) - \Delta_f H^\circ(CH_4) - \Delta_f H^\circ(C)$

d'après la loi de Hess.

AN:  $\Delta_r H^\circ = -80,64 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r G^\circ = \Delta_f G^\circ(P) - \Delta_f G^\circ(CH_4) - \Delta_f G^\circ(C)$

AN:  $\Delta_r G^\circ = -40,03 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \Leftrightarrow \Delta_r S^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ - \Delta_r G^\circ}{T}$  AN:  $\Delta_r S^\circ = -136 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

②  $\Delta_r G^\circ = -RT \ln(K^\circ) \Leftrightarrow K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$  AN:  $K^\circ = 1,04 \cdot 10^7$

$\Delta_r S^\circ = S^\circ(P) - S^\circ(CH_4) - S^\circ(C) \Leftrightarrow S^\circ(P) = \Delta_r S^\circ + S^\circ(CH_4) + S^\circ(C)$

AN:  $S^\circ(P) = 297,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

③  $\Delta_r G^\circ = -RT \ln(K^\circ) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$

Donc  $T(\Delta_r S^\circ - R \ln(K^\circ)) = \Delta_r H^\circ \Leftrightarrow T = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ - R \ln(K^\circ)}$

AN:  $T_1 = 501 \text{ K}$

④

	CH <sub>4</sub> (g)	+ C(g)	=	P(g)		m <sub>tot</sub>
EI	m	m		0		2m
EF	m - αg m	m - αg m		αg m		2m - αg m

loi d'action de masse:  $K^\circ = Q_{eq}$

$Q_{eq} = \frac{P(P)_{eq} P^\circ}{P(C)_{eq} P(CH_4)_{eq}}$

$Q_{eq} = \frac{m(P)_{eq} m_{tot} P^\circ}{m(C)_{eq} m(CH_4)_{eq}}$

$Q_{eq} = \frac{\alpha g (2 - \alpha g)}{(1 - \alpha g)^2}$

d'où  $K^\circ = \frac{2\alpha g - \alpha g^2}{1 - 2\alpha g + \alpha g^2} \Leftrightarrow (K^\circ + 1)\alpha g^2 - 2(K^\circ + 1)\alpha g + K^\circ = 0$

AN:  $\alpha g \approx 0,78$  (normal au vu de  $K^\circ$ )

⑤  $Q_{eq} = \frac{\alpha g (2 - \alpha g)}{(1 - \alpha g)^2} \times \frac{P^\circ}{P}$  donc  $P = \frac{\alpha g (2 - \alpha g)}{(1 - \alpha g)^2} \times \frac{P^\circ}{K^\circ}$

AN:  $\alpha g = 0,98$   $K^\circ = 12$

$P = 125 \text{ bar}$

ex 7: degrés de liberté

1° paramètres intensifs:  $P, T, x(\text{CO}_2), x(\text{CO}), x(\text{O}_2)$  }  $\nu = 5 - 2 = 3$  }  $\nu' = \nu - 1 = 2$   
 relations:  $\sum x_{\text{gaz}} = 1$   
 conditions initiales:  $x(\text{CO}) = x(\text{O}_2)$

2° paramètres intensifs:  $P, T, x(\text{CaC}_2), x(\text{O}_2), x(\text{CaO}), x(\text{CO})$  }  $\nu = 6 - 4 = 2 = \nu'$   
 relations:  $(\text{AT}) : x(\text{CaC}_2) = 1, x(\text{CaO}) = 1, x(\text{O}_2) + x(\text{CO}) = 1$   
 conditions initiales: pas de nouvelles relations

3° paramètres intensifs:  $P, T, x(\text{HCl}), x(\text{O}_2), x(\text{H}_2\text{O}), x(\text{Cl}_2)$  }  $\nu = 6 - 2 = 4$   
 relations:  $(\text{AT}) ; \sum x_{\text{gaz}} = 1$

réactifs uniquement en prop. quelconques:  $x(\text{H}_2\text{O}) = x(\text{Cl}_2)$   $\nu' = \nu - 1 = 3$

réactifs uniquement en prop. stoechiométriques:  $x(\text{HCl}) = 4x(\text{O}_2)$   
 $x(\text{H}_2\text{O}) = x(\text{Cl}_2)$   $\nu' = \nu - 2 = 2$

ex 8: rupture d'équilibre

1° à l'équilibre,  $K^0(T) = Q_{\text{eq}}$  et  $Q_{\text{eq}} = \frac{p(\text{CO}) \times p(\text{Zn})_{\text{eq}}}{(p^0)^2}$   $P_{\text{eq}} = p(\text{CO})_{\text{eq}} + p(\text{Zn})_{\text{eq}}$   
 et  $p(\text{CO})_{\text{eq}} = p(\text{Zn})_{\text{eq}}$   
 Donc  $K^0(T) = \frac{(P_{\text{eq}}/2)^2}{(p^0)^2} \Rightarrow P_{\text{eq}} = (p^0) \times 2 \sqrt{K^0}$  AN:  $P_{\text{eq}} = 6,87 \text{ bar}$

2°  $P_{\text{eq}} = \frac{2 \xi_{\text{eq}} RT}{V} \Rightarrow \xi_{\text{eq}} = \frac{P_{\text{eq}} V}{2RT}$  AN:  $\xi_{\text{eq}} = 0,318 \text{ mol} < m$   
 → équilibre atteint.  $p = P_{\text{eq}}$

3°  $0 < m < \xi_{\text{eq}}$  rupture d'équilibre  $m(\text{CO})_{\text{g}} = m(\text{Zn})_{\text{g}} = m$   $p = \frac{2mRT}{V} < P_{\text{eq}}$

\*  $\xi_{\text{eq}} \leq m < 1$  équilibre  $p = P_{\text{eq}}$

ex 10 rupture d'équilibre.  $Q = \frac{p(\text{O}_2) p(\text{Hg})}{(p^0)^{3/2}} = \frac{m(\text{O}_2) m(\text{Hg})}{m_{\text{tot}}^{3/2}} \times \left(\frac{p}{p^0}\right)^{3/2} = \frac{m(\text{O}_2) m(\text{Hg})}{(p^0)^{3/2}} \times \left(\frac{RT}{V}\right)^{3/2}$

1° on part d'un équilibre à  $p = p_1$  et on augmente la pression à  $p_1 + dp$   
 d'après (\*1)  $Q(p_1 + dp) > Q(p_1) = K^0$  donc  $\Delta_r G > 0$  évolution dans le sens retour.

2° on part d'un équilibre à  $T = T_1$  et on augmente la température à  $T_1 + dT$   
 $\Delta_r H^0 > 0$  donc d'après la loi de Van't Hoff  $K^0(T_1 + dT) > K^0(T_1) = Q$  donc  $\Delta_r G < 0$   
 évolution dans le sens direct

3° à T, P cste si  $m(\text{O}_2)$  augmente alors  $m_{\text{tot}}$  augmente aussi → on calcule  $d \ln(Q)$   
 $\frac{dQ}{Q} = \frac{1}{2} \frac{dm(\text{O}_2)}{m(\text{O}_2)} - \frac{3}{2} \frac{dm_{\text{tot}}}{m_{\text{tot}}}$  et  $dm(\text{O}_2) = dm_{\text{tot}}$  donc  $\frac{dQ}{Q} = \frac{m_{\text{tot}} - 3m(\text{O}_2)}{2m(\text{O}_2)m_{\text{tot}}} dm(\text{O}_2)$

si  $m_{\text{tot}} - 3m(\text{O}_2) > 0 \Rightarrow \frac{1}{3} > x(\text{O}_2)$   $Q(m(\text{O}_2) + dm(\text{O}_2)) > Q(m(\text{O}_2)) = K^0$  donc  $\Delta_r G > 0$  sens retour

si  $\frac{1}{3} < x(\text{O}_2)$   $Q(m(\text{O}_2) + dm(\text{O}_2)) < Q(m(\text{O}_2)) = K^0$  donc  $\Delta_r G < 0$  sens direct

4° à T, P cste si  $m_{\text{tot}}$  augmente alors Q diminue d'après (\*1)  $\Delta_r G < 0$  sens direct

5° à T, V cste si  $m(\text{O}_2)$  augmente alors Q augmente d'après (\*2)  $\Delta_r G > 0$  sens retour