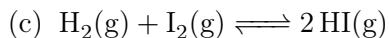
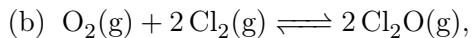
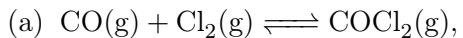


## Physique II – Thermodynamique

### Solution de la Série Additionnelle

#### PROBLÈME I CONSTANTES D'ÉQUILIBRE



#### PROBLÈME II RÉACTION INDICATRICE

En considérant que l'humidité de l'air augmente significativement lorsque la pluie est imminente, la réaction chimique donnée favorisera la consommation d'eau c'est-à-dire la formation de produits. L'appareil fera donc apparaître une couleur rose lorsque la pluie arrive.

#### PROBLÈME III ÉQUILIBRE CHIMIQUE 1

La constante d'équilibre de cette réaction, en supposant les gaz et mélanges parfaits (pour que les activités soient égales aux fugacités), est donnée par

$$K_{25}^{\ominus} = \frac{a_D}{a_B} = K_p = \frac{p_D}{p_B} = 157.2.$$

On a :

$$p_B + p_D = 4.3 \text{ atm} \implies p_D = 4.3 - p_B.$$

Alors

$$\frac{4.3 - p_B}{p_B} = 157.2 \implies p_B = 0.027 \text{ atm}$$

Finalement

$$p_D = 4.273 \text{ atm.}$$

#### PROBLÈME IV ÉQUILIBRE CHIMIQUE 2

- (a) En observant les coefficients stoechiométriques pour cette réaction, l'évolution temporelle du nombre de moles de  $\text{CO}_2(\text{g})$  et  $\text{CO}(\text{g})$  est donnée par :

$$n_{\text{CO}_2(\text{g})}(t) = 0.1 - \xi(t)$$

$$n_{\text{CO}(\text{g})}(t) = 2\xi(t).$$

Le nombre de moles de gaz à un temps quelconque  $t$  est

$$n_{\text{gaz}}(t) = n_{\text{CO}_2(\text{g})}(t) + n_{\text{CO}(\text{g})}(t) = 0.1 + \xi(t).$$

La densité des gaz relativement à l'air  $\delta$ , à l'équilibre chimique ( $t = t_f$ ) est

$$\delta = \frac{\rho_{\text{gaz}}(t_f)}{\rho_{\text{air}}} = \frac{m_{\text{gaz}}(t_f)}{M} \frac{M}{m_{\text{air}}} = \frac{m_{\text{gaz}}(t_f)}{n_{\text{air}} M_{\text{air}}}$$

Nous comparons une quantité donnée de gaz (en nombre de moles) avec la même quantité d'air. Donc,  $n_{\text{air}} = n_{\text{gaz}}(t_f)$ . De plus, la masse de gaz est la somme de la masse de  $\text{CO}_2$  et de  $\text{CO}$ . Ensuite,

$$\begin{aligned}\delta &= \frac{n_{\text{CO}_2(\text{g})}(t_f) \cdot M_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}(\text{g})}(t_f) \cdot M_{\text{CO}}}{n_{\text{gaz}}(t_f) \cdot M_{\text{air}}} \\ &= \frac{[0.1 - \xi(t_f)] \cdot M_{\text{CO}_2} + 2\xi(t_f) \cdot M_{\text{CO}}}{[0.1 + \xi(t_f)] \cdot M_{\text{air}}}\end{aligned}$$

Alors,

$$\xi(t_f) = \frac{0.1(M_{\text{CO}_2} - M_{\text{air}}\delta)}{M_{\text{air}}\delta + M_{\text{CO}_2} - 2M_{\text{CO}}} = 0.034 \text{ mol.}$$

Puis,

$$n_{\text{gaz}}(t_f) = 0.1 + \xi(t_f) = 0.134 \text{ mol.}$$

Finalement, la pression des gaz  $p(t_f)$  à l'intérieur du réacteur est donnée par la loi des gaz parfaits (en prenant  $R = 0.0831 \ell \text{ bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) :

$$p(t_f) = \frac{n_{\text{gaz}}(t_f)RT}{V} = \frac{(0.134 \text{ mol})(0.0831 \ell \text{ bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(1273.15 \text{ K})}{1 \ell} = 14.18 \text{ bar.}$$

(b) En supposant que les gaz ont un comportement idéal,

$$\begin{aligned} K^\ominus &= \frac{a_{\text{CO}}^2}{a_{\text{CO}_2}} = \frac{(p_{\text{CO}}/p^\ominus)^2}{p_{\text{CO}_2}/p^\ominus} = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} \frac{1}{p^\ominus} = \frac{n_{\text{CO}}^2}{n_{\text{CO}_2}} \frac{RT}{V} \cdot \frac{1}{p^\ominus}, \text{ parce que } p = \frac{nRT}{V} \\ K^\ominus &= \frac{[2\xi(t_f)]^2}{[0.1 - \xi(t_f)]} \frac{RT}{Vp^\ominus} = \frac{4\xi^2(t_f)}{0.1 - \xi(t_f)} \frac{RT}{Vp^\ominus} \\ &= \frac{4(0.034 \text{ mol})^2}{(0.1 - 0.034) \text{ mol}} \frac{(0.0831 \ell \text{ bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(1273.15 \text{ K})}{(1 \ell)(1 \text{ bar})} \end{aligned}$$

$$K^\ominus = 7.41$$

### PROBLÈME V ÉQUILIBRE CHIMIQUE 3

Les concentrations de  $\text{NH}_3$  et  $\text{H}_2\text{S}$  sont

$$[\text{NH}_3(\text{g})] = [\text{H}_2\text{S}(\text{g})] = \frac{2.0 \text{ mol}}{5 \ell} = 0.4 \text{ mol}/\ell.$$

Puisque nous avons seulement un produit solide et que l'activité des solides est égale à 1, on a à l'équilibre :

$$K_c = \frac{1}{([\text{NH}_3(\text{g})] - \xi)([\text{H}_2\text{S}(\text{g})] - \xi)} = 400 \ell^2/\text{mol}^2$$

$$\frac{1}{(0.4 - \xi)^2} = 400 \ell^2/\text{mol}^2$$

En résolvant pour  $\xi$  on trouve  $\xi_1 = 0.45 \text{ mol}/\ell$  et  $\xi_2 = 0.35 \text{ mol}/\ell$ . On choisit  $\xi_2$  car  $\xi_1$  impliquerait des concentrations négatives. Alors les concentrations de  $\text{NH}_3(\text{g})$  et  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  sont  $0.05 \text{ mol}/\ell$  à l'équilibre, et  $\xi = 0.35 \text{ mol}/\ell$  signifie que  $(0.35 \text{ mol}/\ell) \cdot (5 \ell) = 1.75 \text{ mol}$  de produit ont été formées. Additionnée aux 2 mol présentes initialement, on a 3.75 mol de  $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$ . La masse de  $\text{NH}_4\text{HS}$  est :

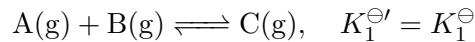
$$m_{\text{NH}_4\text{HS}} = M_{\text{NH}_4\text{HS}} \cdot n_{\text{NH}_4\text{HS}} = (51.11 \text{ g/mol})(3.75 \text{ mol}) = 191.66 \text{ g.}$$

La pression de  $\text{H}_2\text{S}$  à l'équilibre peut être calculée en utilisant la loi des gaz parfaits :

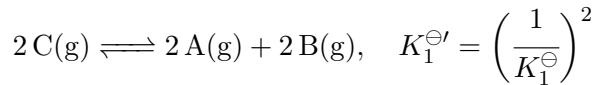
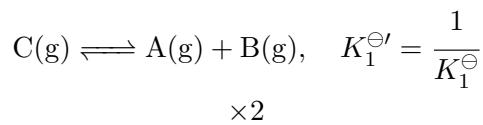
$$p = \frac{n_{\text{H}_2\text{S}} RT}{V} = 128\,035.6 \text{ Pa} \approx 1.26 \text{ atm.}$$

## PROBLÈME VI ÉQUILIBRE CHIMIQUE 4

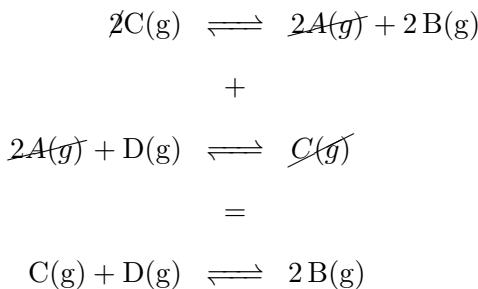
Afin de trouver la troisième équation, on inverse et multiplie par deux la première équation puis on l'additionne à la deuxième équation. La nouvelle constante d'équilibre,  $K_1^{\ominus'}$  sera donc l'inverse de l'originale au carré :



inversé



Alors,  $K_1^{\ominus'} = \left( \frac{1}{3.5} \right)^2 = 0.0816$ . En additionnant cette équation avec la seconde, on trouve la troisième :



La constante d'équilibre,  $K_3^{\ominus}$ , est donc trouvée avec

$$K_3^{\ominus} = K_1^{\ominus'} \cdot K_2^{\ominus} = 0.0816 \cdot 7.1 = 0.580$$

## PROBLÈME VII ÉQUILIBRE CHIMIQUE 5

Lorsque le piston s'arrête, cela signifie que la réaction a atteint l'équilibre car la pression est maintenue constante à 0.967 atm et les gaz se dissocient et recombinent à la même vitesse. Les 2.0 g de XY(g) correspondent à  $n_{\text{XY(g)}} = \frac{2}{165} = 0.0121$  mol. Lorsque l'équilibre est atteint, 35% de  $n_{\text{XY(g)}}$  se sont dissociés, se transformant en X(g)+Y(g). Pour chaque mole de XY(g) dissociée, 2 moles de produits se forment. Alors, à l'équilibre, il y aura  $0.0121 - 0.0121 \cdot 0.35 = 0.0079$  mol de XY(g) et  $0.0121 \cdot 0.35 \cdot 2 = 0.0085$  mol de produits à l'intérieur du récipient, au total,  $0.0079 + 0.0085 = 0.0164$  mol de gaz. Puisqu'on connaît la pression et la température à l'intérieur du récipient, on peut trouver le volume en considérant les gaz parfaits et en utilisant la loi des gaz parfaits avec  $R$  relatif à  $\ell$  et atm pour simplifier les calculs ( $R = 0.0821 \ell \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ):

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{(0.0164 \text{ mol})(0.0821 \ell \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(298.15 \text{ K})}{0.967 \text{ atm}} = 0.4151 \ell.$$

Maintenant, nous pouvons calculer la densité des gaz à l'intérieur du piston. La masse totale est conservée et demeure à 2.0 g :

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{2.0 \text{ g}}{0.4151 \ell} = 4.82 \text{ g}/\ell.$$

Et :

$$K_p = \frac{x_{\text{X(g)}} \cdot p \cdot x_{\text{Y(g)}} \cdot p}{x_{\text{XY(g)}} \cdot p} = \frac{(0.0042/0.0164) \cdot (0.0042/0.0164) \cdot 0.967 \text{ atm}}{(0.0079/0.0164)} = 0.132 \text{ atm}.$$

Puisque  $K^\ominus = (p^\ominus)^{-\Delta\nu} K_p$ ,  $\Delta\nu = 1$  et  $p^\ominus = 1 \text{ bar} = 0.987 \text{ atm}$  :

$$K^\ominus = \frac{0.132 \text{ atm}}{0.987 \text{ atm}} = 0.134.$$

## PROBLÈME VIII THÉORIE

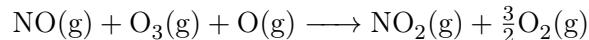
1. Les variables de formation standard représentent un cas particulier des variables de réaction standard. Ce sont les variables standards associées à la réaction de formation d'une espèce chimique à partir de ses éléments constitutifs sous leur forme la plus stable dans des conditions standards. La réaction est écrite de manière à former une mole de produit.
2. La loi de Hess concerne l'enthalpie de réaction et s'énonce ainsi :

L'enthalpie de réaction standard d'une réaction est la somme des enthalpies de réaction standard des réactions selon lesquelles on peut la décomposer.

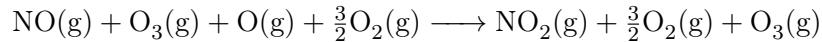
C'est une conséquence directe du fait que le changement de la valeur d'une variable d'état lors d'une transformation ne dépend pas du chemin suivi pour accomplir cette transformation. Les variables de réaction correspondent à la variation d'une variable d'état entre deux états bien définis. Cette loi peut être généralisée à toute variable de réaction.

#### PROBLÈME IX LOI DE HESS

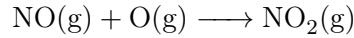
Tout d'abord on identifie les réactifs et les produits dans l'équation que l'on veut obtenir au final. Les réactifs sont NO(g) (coefficients stoechiométriques de 1) et O(g) (coefficients stoechiométriques de 1), le produit est NO<sub>2</sub>(g) (coefficients stoechiométriques de 1). Afin d'obtenir l'équation finale il faut donc multiplier la première équation par 1, la troisième équation par -1/2 et les additionner entre elles. On obtient :



Cela ne correspond pas encore à l'équation finale. On se sert donc de la deuxième équation que l'on multiplie par -1 et qu'on ajoute à l'équation ci-dessus pour obtenir l'équation désirée :



Celle-ci se simplifie en :



Ainsi l'enthalpie de réaction se calcule simplement en appliquant les mêmes facteurs aux enthalpies de réaction 1, 2 et 3, selon la loi de Hess :

$$\Delta H = 1 \cdot \Delta H_1 - 1 \cdot \Delta H_2 - \frac{1}{2} \cdot \Delta H_3 = (-198.9 + 142.3 - \frac{1}{2} \cdot 495) \text{ kJ mol}^{-1} = -304.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

## PROBLÈME X ENTHALPIE DE FORMATION À PARTIR DE L'ENTHALPIE DE RÉACTION

Nous devons obtenir  $\Delta H_f^\circ(CaCO_3)$ . Nous commençons par écrire l'expression pour l'enthalpie standard pour la réaction:

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\ominus &= \Delta_f H^\ominus(\text{CaO}) + \Delta_f H^\ominus(\text{CO}_2) - \Delta_f H^\ominus(\text{CaCO}_3) \\ \Delta_f H^\ominus(\text{CaCO}_3) &= -1207.1 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

L'enthalpie de formation d'un solide stable tel que le carbonate de calcium est négative.