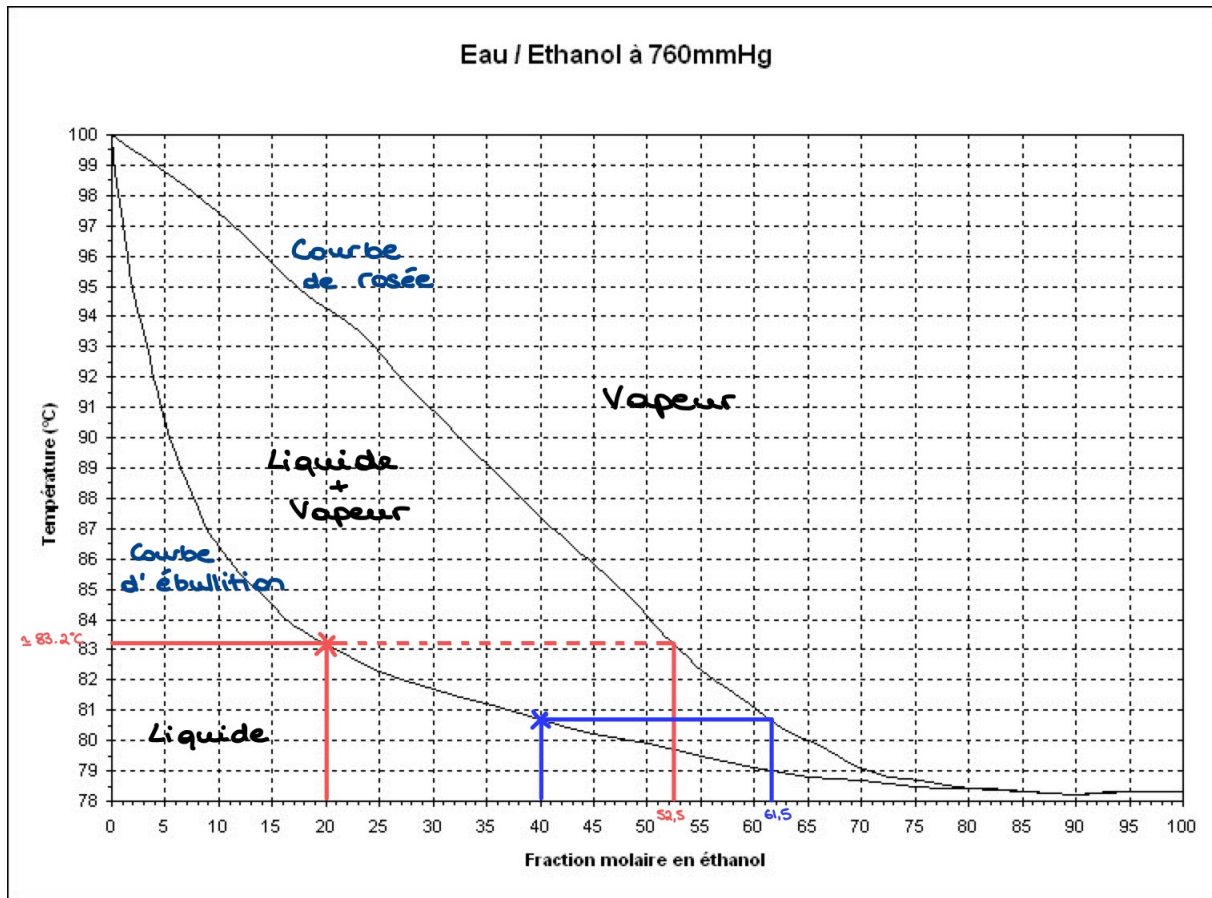


## Physique II – Thermodynamique

Solutions 12

### PROBLÈME I DISTILLATION 1

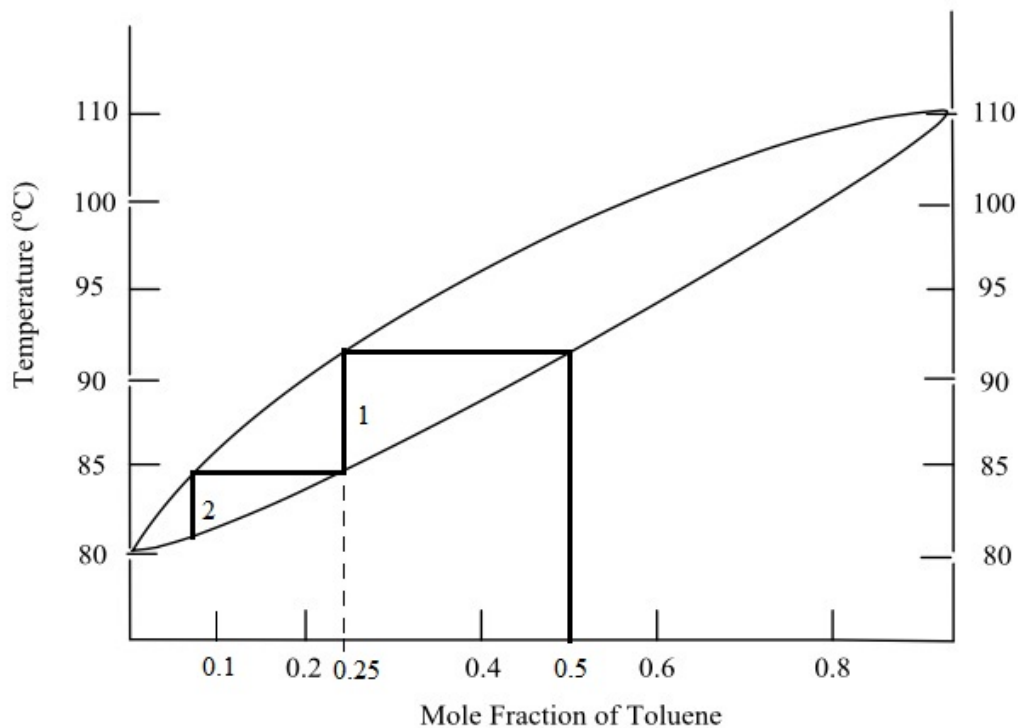


1. Représentés sur la Figure 1.
2. Représentés sur la Figure 1.
3. Sur la courbe rouge, nous pouvons voir que pour une fraction molaire de 20% en éthanol, la température nécessaire pour voir apparaître la première bulle de vapeur est d'environ 83.2°C.
4. La composition de cette bulle de vapeur est de 52,5% d'éthanol.

5. Lorsque que nous avons 60% d'eau cela signifie que 40% du mélange est de l'éthanol. La courbe bleu nous donne que la première bulle de vapeur a une composition de 61,5% d'éthanol.

## PROBLÈME II DISTILLATION 2

On chauffe le mélange à 50% jusqu'au point d'ébullition, puis on observe la composition en phase vapeur correspondante sur la courbe de rosée (courbe supérieure). Cela nous donne que le mélange en phase vapeur comprends 25% de toluène et 75% de benzène (en % molaire). Si le mélange liquide obtenu est de nouveau bouilli puis liquéfié, on obtient un mélange avec  $<0.1$  fraction molaire de toluène ( $>0.9$  fraction molaire de benzène), alors deux étapes sont nécessaires.



## PROBLÈME III POLYMORPHE DE CARBONE

Calculer l'enthalpie du graphite et du diamant à 1000 K,

$$H_{\text{graphite},1000\text{K}} = H_{\text{graphite},298\text{K}} + \int_{298\text{K}}^{1000\text{K}} (0.11 + 38.94 \cdot 10^{-3}T + -1.48 \cdot 10^5 T^{-2} + -17.38 \cdot 10^{-6} T^2) \, dT$$

$$H_{\text{graphite},1000\text{K}} = 0 + 0.11 \cdot (1000 - 298) + 0.5 \cdot 38.94 \cdot 10^{-3} \cdot (1000^2 - 298^2) + 1.48 \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{1}{1000} - \frac{1}{298}\right)$$

$$- \frac{17.38 \cdot 10^{-6}}{3} \cdot (1000^3 - 298^3) = 11830 \, \text{J mol}^{-1}$$

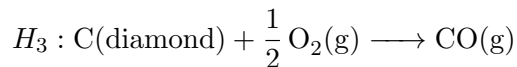
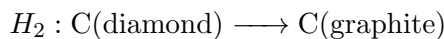
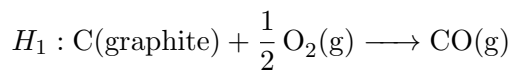
$$H_{\text{diamond},1000\text{K}} = H_{\text{diamond},298\text{K}} + \int_{298\text{K}}^{1000\text{K}} (9.12 + 13.22 \cdot 10^{-3}T + -6.19 \cdot 10^5 T^{-2}) \, dT$$

$$H_{\text{diamond},1000\text{K}} = 1500 + 9.12 \cdot (1000 - 298) + 0.5 \cdot 13.22 \cdot 10^{-3} \cdot (1000^2 - 298^2) + 6.19 \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{1}{1000} - \frac{1}{298}\right)$$

$$= 12467 \, \text{J mol}^{-1}$$

Par conséquent, l'enthalpie de la transformation entre le diamant et le graphite à 1000 K

$$\Delta H_{1000\text{K}} = 11830 - 12867 = -637 \, \text{J mol}^{-1}$$



$$H_3 = H_1 + H_2 = H_1 - 637$$

Par conséquent, l'oxydation du diamant est  $637 \, \text{J mol}^{-1}$  plus exothermique que l'oxydation du graphite à 1000 K

## PROBLÈME IV ENTHALPIE DE RÉACTION

1.

$$\Delta_r H_{298\text{ K}} = \Delta_r H_{\text{Al}_2\text{O}_3, 298\text{ K}} - \Delta_r H_{\text{Cr}_2\text{O}_3, 298\text{ K}} = -541\text{ kJ mol}^{-1}$$

2. Pour calculer l'enthalpie de la réaction à 973K, on utilise la formule suivante:

$$\Delta_r H_{973\text{ K}} = \Delta_r H_{\text{Al}_2\text{O}_3, 973\text{ K}} + 2 \cdot \Delta_r H_{\text{Cr}, 973\text{ K}} - \Delta_r H_{\text{Cr}_2\text{O}_3, 973\text{ K}} - 2 \cdot \Delta_r H_{\text{Al}, 973\text{ K}}$$

Chaque terme est calculé en incluant l'énergie nécessaire pour élever la température du produit chimique de 298 K à 973 K:

$$\Delta_r H_{\text{Al}_2\text{O}_3, 973\text{ K}} = \Delta_r H_{\text{Al}_2\text{O}_3, 298\text{ K}} + \int_{298\text{ K}}^{973\text{ K}} C(\text{Al}_2\text{O}_3(s)) dT$$

$$\Delta_r H_{\text{Cr}, 973\text{ K}} = \int_{298\text{ K}}^{973\text{ K}} C(\text{Cr}(s)) dT$$

$$\Delta_r H_{\text{Cr}_2\text{O}_3, 973\text{ K}} = \Delta_r H_{\text{Cr}_2\text{O}_3, 298\text{ K}} + \int_{298\text{ K}}^{973\text{ K}} C(\text{Cr}_2\text{O}_3(s)) dT$$

$$\Delta_r H_{\text{Al}, 973\text{ K}} = \int_{298\text{ K}}^{934\text{ K}} C(\text{Al}(s)) dT + \Delta H_{\text{fusion}}^{\ominus}(\text{Al}) + \int_{934\text{ K}}^{973\text{ K}} C(\text{Al}(l)) dT$$

Nous avons donc:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{973\text{ K}} = & \Delta_r H_{298\text{ K}} + \int_{298\text{ K}}^{973\text{ K}} [C(\text{Al}_2\text{O}_3(s)) + 2 \cdot C(\text{Cr}(s)) - C(\text{Cr}_2\text{O}_3(s))] dT \\ & - 2 \cdot \left[ \int_{298\text{ K}}^{934\text{ K}} C(\text{Al}(s)) dT + \Delta H_{\text{fusion}}^{\ominus}(\text{Al}) + \int_{934\text{ K}}^{973\text{ K}} C(\text{Al}(l)) dT \right] \end{aligned}$$

En appliquant les valeurs numériques données, l'enthalpie de la réaction est :

$$\Delta_r H_{973\text{ K}} = -541000 + 31754.29 - 2 \cdot 29934.95 = -569115.61\text{ J mol}^{-1}$$

3. La chaleur nécessaire pour augmenter la température de 1 mol de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  de 298 K à 973 K

K est exprimée comme suit :

$$\int_{298 \text{ K}}^{973 \text{ K}} (C(\text{Cr}_2\text{O}_3)) \, dT$$

$$= 119.37 \cdot (973 - 298) + 0.5 \cdot 9.3 \cdot 10^{-3} \cdot (973^2 - 298^2) + 15.65 \cdot 10^5 \cdot \left( \frac{1}{973} - \frac{1}{298} \right) = 80941.80 \text{ J mol}^{-1}$$

4. La chaleur nécessaire pour augmenter la température de 1 mol de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  de 973 K à 1600 K

K est exprimée comme suit :

$$\int_{973 \text{ K}}^{1600 \text{ K}} (C(\text{Cr}_2\text{O}_3)) \, dT$$

$$= 119.37 \cdot (1600 - 973) + 0.5 \cdot 9.3 \cdot 10^{-3} \cdot (1600^2 - 973^2) + 15.56 \cdot 10^5 \cdot \left( \frac{1}{1600} - \frac{1}{973} \right) = 81720.02 \text{ J mol}^{-1}$$

5. La chaleur nécessaire pour augmenter la température de 1 mol de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 973 K à 1600 K

K est exprimée en français comme suit :

$$\int_{973 \text{ K}}^{1600 \text{ K}} (C(\text{Al}_2\text{O}_3)) \, dT$$

$$= 106.6 \cdot (1600 - 973) + 0.5 \cdot 17.78 \cdot 10^{-3} \cdot (1600^2 - 973^2) + 28.53 \cdot 10^5 \cdot \left( \frac{1}{1600} - \frac{1}{973} \right) = 80031.13 \text{ J mol}^{-1}$$

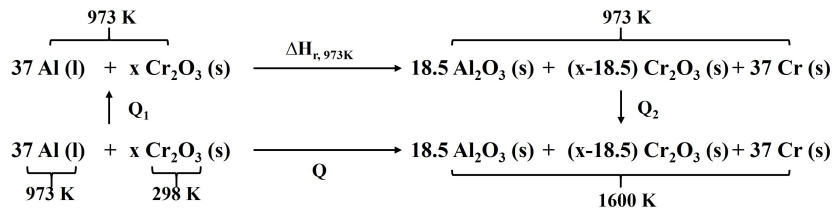
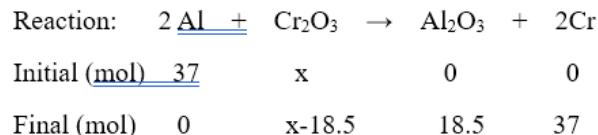
6. La chaleur nécessaire pour augmenter la température de 1 mol de Cr de 973 K à 1600 K

est exprimée en français comme suit :

$$\int_{973 \text{ K}}^{1600 \text{ K}} (C(\text{Cr})) \, dT$$

$$= 24.43 \cdot (1600 - 973) + 0.5 \cdot 9.87 \cdot 10^{-3} \cdot (1600^2 - 973^2) + 3.68 \cdot 10^5 \cdot \left( \frac{1}{1600} - \frac{1}{973} \right) = 23130.89 \text{ J mol}^{-1}$$

7. Si nous ajoutons x moles de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  dans le système,



Le système est maintenant en condition adiabatique La chaleur nécessaire pour chauffer les restes doit provenir de la chaleur générée par la réaction chimique (Donc, Q=0)

$$Q = Q_1 + 18.5\Delta_r H_{973\text{K}} + Q_2 = 0$$

$$Q_1 = (x \text{ mol Cr}_2\text{O}_3) \cdot (\text{la solution du problème 3})$$

$$Q_2 = (18.5 \text{ mol Al}_2\text{O}_3) \cdot (\text{la solution du problème 5})$$

$$+ (37 \text{ mol Cr}) \cdot (\text{la solution du problème 6})$$

$$+ ((x-18.5) \text{ mol Cr}_2\text{O}_3) \cdot (\text{la solution du problème 4})$$

$$-569115.61 \times 18.5 + x \times 80941.80 + 18.5 \times 80031.13 + 37 \times 23130.89 + (x - 18.5) \times 81720.02 = 0$$

$$\text{Donc, } x = 59.66 \text{ mol} = 9.07 \text{ kg de Cr}_2\text{O}_3$$

## PROBLÈME V ENTHALPIE, ENTROPIE ET ÉNERGIE DE GIBBS

(a)

$$\begin{aligned}
 \Delta_r H^\ominus &= 2\Delta_f H^\ominus(\text{H}_2\text{O}) + 2\Delta_f H^\ominus(\text{Cl}_2) - \Delta_f H^\ominus(\text{O}_2) - 4\Delta_f H^\ominus(\text{HCl}) \\
 &= 2 \cdot (-285.83 \text{ kJ/mol}) + 2 \cdot 0 - 0 - 4 \cdot (-92.3 \text{ kJ/mol}) \\
 &= -202.46 \text{ kJ/mol}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta_r S^\ominus &= 2S^\ominus(\text{H}_2\text{O}) + 2S^\ominus(\text{Cl}_2) - S^\ominus(\text{O}_2) - 4S^\ominus(\text{HCl}) \\
 &= (2 \cdot 69.91 + 2 \cdot 223.07 - 205.138 - 4 \cdot 186.91) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\
 &= -366.82 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Delta_r G^\ominus &= \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus \\
&= -202.46 \text{ kJ mol}^{-1} - (298 \text{ K})(-0.36682 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \\
&= -93.15 \text{ kJ/mol}
\end{aligned}$$

- (b) L'équilibre dépend de HCl à la puissance 4 et de O<sub>2</sub> à la puissance 1. Donc le HCl influence fortement l'équilibre.

(c)

$$\Delta_r G_T^\ominus = -RT \cdot \ln(K_T^\ominus)$$

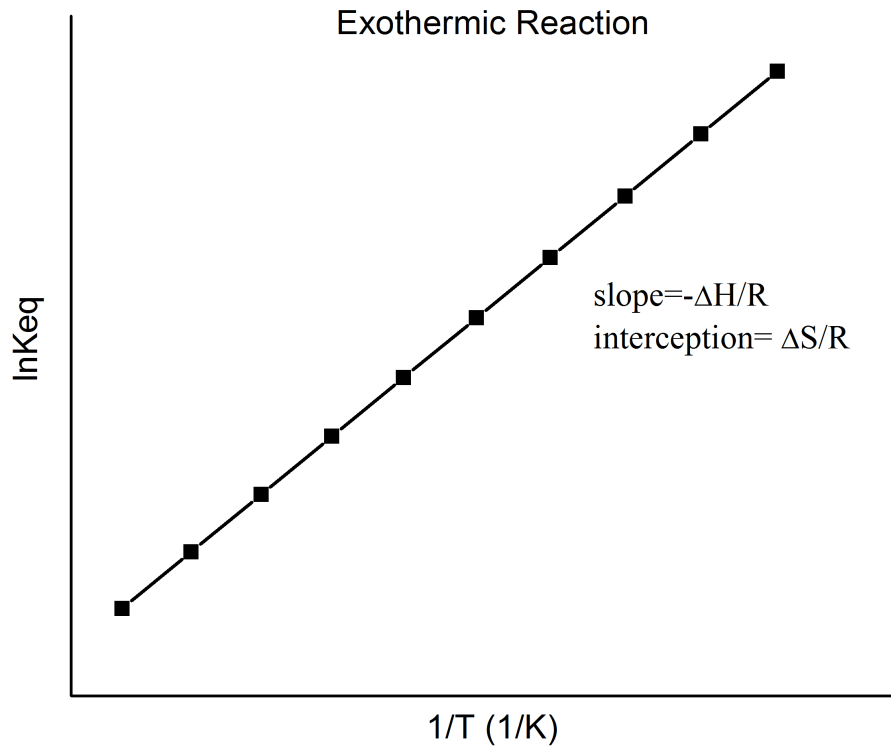
$$\frac{\Delta_r G_T^\ominus}{-RT} = \ln(K_T^\ominus)$$

$$K_T^\ominus = \exp\left(\frac{\Delta_r G_T^\ominus}{-RT}\right) = 2.17 \cdot 10^{16}$$

- (d) En considérant que l'enthalpie standard de la réaction ainsi que l'entropie standard de la réaction restent constantes dans la plage de température étudiée, la relation de Van't Hoff s'écrit :

$$\ln(K_T^\ominus) = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{RT} + \frac{\Delta_r S^\ominus}{R}$$

Comme la réaction est exothermique, la pente est positive et le graphe devient :



#### PROBLÈME VI PRINCIPE DE LE CHATELIER

(a) Il faut calculer les concentrations initiales :

$$[\text{SO}_2]_0 = \frac{m_{\text{SO}_2}}{M_{\text{SO}_2} V} = \frac{8 \text{ g}}{64.06 \text{ g/mol} \cdot 5 \ell} = 0.0250 \text{ mol}/\ell$$

$$[\text{O}_2]_0 = \frac{m_{\text{O}_2}}{M_{\text{O}_2} V} = \frac{5 \text{ g}}{32.00 \text{ g/mol} \cdot 5 \ell} = 0.0313 \text{ mol}/\ell$$

$$[\text{SO}_3]_0 = \frac{m_{\text{SO}_3}}{M_{\text{SO}_3} V} = \frac{12 \text{ g}}{80.06 \text{ g/mol} \cdot 5 \ell} = 0.0300 \text{ mol}/\ell$$

Le quotient réactionnel est ensuite calculé par :

$$Q_c = \frac{[\text{SO}_3]_0^2}{[\text{SO}_2]_0^2 \cdot [\text{O}_2]_0} = 46.01 \ell/\text{mol}$$

Comme  $Q_c < K_c$ , la réaction évoluera donc de manière à former plus de produits, i.e.  $\text{SO}_3$ , et consommera les réactifs.



- (b)
- $\Delta_r H = 2 \cdot \Delta_f H(\text{SO}_3) - 2 \cdot \Delta_f H(\text{SO}_2) = -197.8 \text{ kJ/mol}$ . La réaction est donc exothermique et une augmentation de température favorisera alors la formation des réactifs.
  - L'influence sur l'équilibre dépend de la façon dont la pression est augmentée (voir question c).
  - Augmenter la quantité de  $\text{SO}_2$  favorise la formation de  $\text{SO}_3$  et diminuera la concentration de  $\text{O}_2$ .
- (c) Lors d'une du volume total (un piston s'abaisse, par exemple), la pression partielle de chaque réactif et produit augmente avec le même facteur d'accroissement. Ceci favorise la formation des produits car la réaction dans ce sens diminue le nombre de mol de gaz présents de 3 à 2.

Si la pression est augmentée par l'introduction d'un gaz inerte, les pressions partielles des réactifs et des produits ne changeront pas. Le quotient  $Q$  sera toujours égal à  $K$ , et l'équilibre ne sera pas déplacé.

## PROBLÈME VII PROCÉDÉ HABER

(a)

$$\Delta_r G^\ominus(773 \text{ K}) = -RT \ln K_{773}^\ominus = 71606.7 \text{ J/mol}$$

(b)

$$\Delta_r G(773 \text{ K}) = \Delta_r G^\ominus(773 \text{ K}) + RT \ln Q = \Delta_r G^\ominus(773 \text{ K}) + RT \ln \left( \frac{p_{\text{NH}_3}^2 (p^\ominus)^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3} \right)$$

$$\Delta_r G(773 \text{ K}) = (71\,606.7 \text{ J mol}^{-1}) + (8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(773 \text{ K}) \ln \left( \frac{30^2 \cdot 1^2}{50 \cdot 150^3} \right)$$

$$\Delta_r G(773 \text{ K}) = (71\,606.7 \text{ J mol}^{-1}) - (78\,035.0 \text{ J mol}^{-1}) = -6428.3 \text{ J/mol}.$$

- (c) La réaction précédente favorisera la formation de produits de manière spontanée car  $\Delta_r G(773 \text{ K}) < 0$ .

En évaluant  $Q = 5.3 \cdot 10^{-6} \text{ bar}^{-2} < K_p = \frac{K^\ominus}{(1 \text{ bar})^2} = 1.45 \cdot 10^{-5} \text{ bar}^{-2}$  la conclusion est la même.