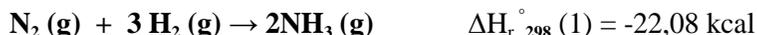


Exercice I. C. 10.

A 25°C l'enthalpie de la réaction suivante est de -22,8 kcal.



Calculer en fonction de la température l'enthalpie de la réaction sachant que les chaleurs molaires sont :

$$C_p (\text{N}_2, \text{g}) = 6,85 + 0,28 \cdot 10^{-3} T$$

$$C_p (\text{NH}_3, \text{g}) = 5,72 + 8,96 \cdot 10^{-3} T$$

$$C_p (\text{H}_2, \text{g}) = 6,65 + 0,52 \cdot 10^{-3} T$$

Nous supposons qu'il n'y a pas de changement de phases dans cet intervalle de température.

Exercice I. C. 11.

Détermination approchée d'une température de flamme.

Calculer la température de la flamme de CO brûlant dans l'air. Les gaz initiaux sont pris à 298K.

On donne les enthalpies molaires standards de formation.

$$\Delta h_{f, 298} (\text{CO}_2, \text{g}) = -94,05 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta h_{f, 298} (\text{CO}, \text{g}) = -26,4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On donne également les chaleurs molaires à pression constante en $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$$C_p (\text{CO}_2, \text{g}) = 7,3 + 47,8 \cdot 10^{-4} T$$

$$C_p (\text{N}_2, \text{g}) = 6,5 + 10^{-3} T$$

On suppose qu'on effectue une telle réaction à 298K dans une enceinte adiabatique. La chaleur fournie par la combustion, sert à élever la température des produits de la réaction.

On prend pour réaction de combustion la réaction suivante :



Exercice I. C. 12.

La combustion d'une mole d'éthylène dans les conditions standards suivant l'équation fournit au milieu extérieur 1387,8 kJ.



Soit

$$n_i = \frac{RT}{PV} \quad M_i = m_i / n_i$$
$$M = \frac{mRT}{PV} \quad M = \frac{0,896.62,36.(273 + 28)}{730.0,524}$$
$$M = 43,97 \text{ g/mol.}$$

Le composé a pour formule chimique N_xO_y avec $M = 14.x + 16.y$
x et y étant des entiers, le couple qui convient est $x = 2$ et $y = 1 \Rightarrow$
La formule chimique est N_2O

Exercice I. A. 3.

Soit : m_i = masse du gaz ; M_i = masse molaire et n_i = le nombre de moles
avec $n_i = m_i / M_i$

1. Nombre de moles de H_2	$n_{H_2} = 0,2/2 = 0,1 \text{ mol.}$
Nombre de moles de N_2	$n_{N_2} = 0,21/28 = 0,0075 \text{ mol}$
Nombre de moles de NH_3	$n_{NH_3} = 0,51/17 = 0,03 \text{ mol}$

$$\chi_i = n_i / \sum_i n_i ; \quad \sum_i n_i = n_{H_2} + n_{N_2} + n_{NH_3}$$
$$\sum_i n_i = 0,1375 \text{ mol.} \quad \sum_i \chi_i = 1$$

(χ_i = fraction molaire de chaque gaz et $\sum_i n_i$ = nombre de moles total)

Fraction molaire de H_2 est : $\chi_{H_2} = n_{H_2} / \sum_i n_i$

$$\chi_{H_2} = 0,1 / 0,1375$$
$$\chi_{H_2} = 0,727$$

Fraction molaire de N_2 est : $\chi_{N_2} = n_{N_2} / \sum_i n_i$

$$\chi_{N_2} = 0,0075 / 0,1375$$
$$\chi_{N_2} = 0,055$$

Fraction molaire de NH_3 est : $\chi_{NH_3} = n_{NH_3} / \sum_i n_i$

$$\chi_{NH_3} = 0,03 / 0,1375$$
$$\chi_{NH_3} = 0,218$$

2. La pression partielle de chaque gaz P_i est :

$$P_i = \chi_i P_T ;$$

$$\text{Avec } P_T = \sum_i P_i = 1 \text{ atm.}$$

La pression partielle de H_2 est : $P_{H_2} = \chi_{H_2} \cdot P_T$

$$P_{H_2} = 0,727 \text{ atm}$$

$$W_{rev} = -\int_1^2 P_1 dV = nRT \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

$$W_{rev} = 8,31 \cdot 298 \ln 1/5$$

$$W_{rev} (1 \rightarrow 2) = -3985,6 \text{ J}$$

d) Quantité de chaleur Q mise en jeu pendant la détente isotherme :

$$\Delta U = Q + W \quad Q = -W \text{ puisque } \Delta U = 0$$

$$Q (1 \rightarrow 2) = 3985,6 \text{ J}$$

e) Variation d'enthalpie du gaz pendant la détente isotherme :

$$H = U + PV \Rightarrow dH = dU + d(PV)$$

$$\text{Or } d(PV) = 0 \text{ (détente isotherme)} \quad \Rightarrow \Delta H = 0$$

2. Détente isotherme et irréversible

a) Température finale du gaz est :

$$T_2 = T_1 = 298\text{K (transformation isotherme)}$$

b) Variation de l'énergie interne du gaz pendant la détente isotherme irréversible :

$$\Delta U = 0 \text{ transformation isotherme}$$

c) Travail effectué par le gaz pendant la détente isotherme irréversible:

$$W_{irrev} (1 \rightarrow 2) = -\int_1^2 P_{ext} dV = -\int_1^2 P_{gaz} dV = -\int_1^2 P_{final} dV$$

$$= -P_{final} \int_1^2 dV = -P_2 (V_2 - V_1)$$

$$W_{irrev} (1 \rightarrow 2) = -P_2 \left(\frac{RT}{P_2} - \frac{RT}{P_1} \right)$$

$$W_{irrev} (1 \rightarrow 2) = -1981 \text{ J}$$

d) Quantité de chaleur Q mise en jeu pendant la détente isotherme irréversible :

$$\Delta U = Q + W \quad Q = -W \text{ puisque } \Delta U = 0$$

$$Q = 1981 \text{ J}$$

e) Variation d'enthalpie du gaz pendant la détente isotherme irréversible :

$$\Delta H = 0 \text{ (détente isotherme)}$$

3. Détente adiabatique réversible

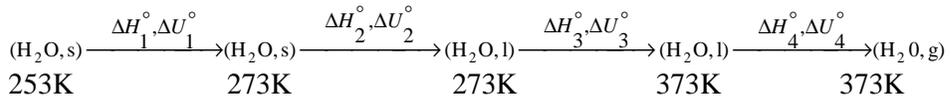
a) Température finale du gaz :

$$dU = C_v dT = \delta W + \delta Q \text{ car } \delta Q = 0$$

La variation de l'enthalpie de transformation entre de l'iode de l'état initial à l'état final est : $\Delta H^\circ = \sum \Delta H_i^\circ$

$$\Delta H^\circ = 12,062 \text{ kcal.}$$

Exercice I. B. 2.



a) L'enthalpie d'échauffement de la glace est :

$$\Delta H_1^\circ = \int_{253}^{273} m C_p(H_2O, s) dT$$

On note que les chaleurs spécifiques à pression constante sont massiques.

$$\Delta H_1^\circ = 10 \cdot 0,5 \cdot (273-253) = 100 \text{ cal.}$$

b) L'enthalpie de fusion de la glace est : $\Delta H_2^\circ = m \Delta H_{\text{fusion}}^\circ$

$$\Delta H_2^\circ = 10 \cdot 80 = 800 \text{ cal}$$

c) L'enthalpie d'échauffement de l'eau liquide est :

$$\Delta H_3^\circ = \int_{273}^{373} m C_p(H_2O, l) dt$$

$$\Delta H_3^\circ = 10 \cdot 1 \cdot (373-273) = 1000 \text{ cal.}$$

d) L'enthalpie de vaporisation de l'eau est : $\Delta H_4^\circ = m \Delta H_{\text{vap}}^\circ$

$$\Delta H_4^\circ = 10 \cdot 539 = 5390 \text{ cal}$$

La variation d'enthalpie de transformation leur valeur : $\Delta H^\circ = \sum \Delta H_i^\circ = 7290 \text{ cal.}$

a) $\Delta H^\circ = \Delta U^\circ + \Delta(PV) \Rightarrow \Delta U^\circ = \Delta H^\circ - \Delta(PV)$

$$\Delta(PV) = P \Delta V = 0 \quad \text{car à pression constante nous avons : } V(s)_{273} - V(s)_{253} = 0 \Rightarrow \Delta H_1^\circ = \Delta U_1^\circ = 100 \text{ cal.}$$

b) $\Delta U_2^\circ = \Delta H_2^\circ - P [V(l)_{273} - V(s)_{273}]$

$$V(l)_{273} - V(s)_{273} = (18 - 19,6) = -1,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = -1,6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta U_2^\circ = 800 - [1,013 \cdot 10^5 (-1,6 \cdot 10^{-6})] / 4,18 \cdot 18 = 800 - 2,15 \cdot 10^{-3} \approx \Delta H_2^\circ$$

$$\Delta U_2^\circ \approx 800 \text{ cal.}$$

c) $\Delta U_3^\circ = \Delta H_3^\circ = 1000 \text{ cal.}$

On néglige $\Delta(PV)$ pour les phases condensées (liquides et solides)

Preview from Notesale.co.uk
Page 25 of 88

$$d) \Delta U^{\circ}_4 = \Delta H^{\circ}_4 - P (V_g - V_1)$$

$$V_g = nRT/P = (10/18) \cdot 0,082 \cdot 373 = 16,99L$$

$$V_g - V_1 \approx V_g = 16,99 \cdot 10^{-3} m^3$$

$$\Delta U^{\circ}_4 = \Delta H^{\circ}_4 - P V_g$$

$$\Delta U^{\circ}_4 = 5390 - [(1,013 \cdot 10^5 \cdot 16,99 \cdot 10^{-3}) / 4,18] = 4979 \text{ cal.}$$

$$P V_g \text{ en calorie } \quad 1 \text{ cal.} = 4,18J$$

e) La variation d'énergie interne de transformation de l'eau ΔU° est

$$\Delta U^{\circ} = \sum \Delta U^{\circ}_i = 6879 \text{ cal.}$$

Exercice I. B. 3.

1. La variation d'énergie interne est égale à la quantité de chaleur dégagée à volume constant.

La transformation étant isochore (volume constant), nous avons :

$$C_p - C_v = R \Rightarrow C_v = C_p - R$$

$$C_v = (33 - 8,31) = 24,69 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$Q_v = \Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

$$Q_v = 1975,2 \text{ J}$$

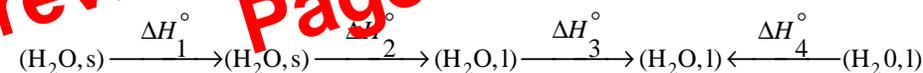
2. La variation d'enthalpie est égale à la quantité de chaleur dégagée à pression constante.

La transformation étant isobare (pression constante) nous avons :

$$Q_p = \Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

$$Q_p = 2640 \text{ J}$$

Exercice I. B. 4.



258K

273K

273K

Te

298K

1mol

1mol

1mol

5mol

4mol

La transformation est adiabatique nous avons : $\sum Q_i = \sum \Delta H_i = 0$

$$\Delta H_4^0 = \int_{298}^{400} \frac{3}{2} C_p(O_2, g) dT \quad \Delta H_4^0 = 3/2(34,7)(400-298) = 5309,1J$$

$$\Delta H_5^0 = \int_{298}^{1273} C_p(CO_2, g) dT \quad \Delta H_5^0 = 36,4 (400-298) = 3712,8J$$

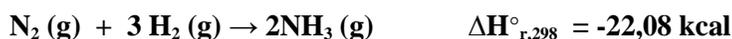
$$\Delta H_6^0 = \int_{298}^{373} 2 C_p(H_2O, l) dT \quad \Delta H_6^0 = 2.75,2 (373-298) = 11280J$$

$$\Delta H_7^0 = 2 \Delta h_{\text{vap},373}^0(H_2O, l) \quad \Delta H_7^0 = 2 \cdot 44 \cdot 10^3 = 88000J$$

$$\Delta H_8^0 = \int_{373}^{400} 2 C_p(H_2O, g) dT \quad \Delta H_8^0 = 2.38,2 (400 - 373) = 2062,8J$$

On trouve alors $\Delta H_{r,400}^0 = -667420,45J = -667,42kJ$

Exercice I. C. 10.



On applique la loi de **Kirchhoff**

Il n'y a pas de changement de phases dans cet intervalle de températures

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{T_0}^0 + \int_{T_0}^T \Delta C_p dT$$

On trouve $\Delta C_p = -15,36 + 16,08 \cdot 10^{-3} T$

$$\int_{T_0}^T \Delta C_p dT = \int_{T_0}^T (-15,36 + 16,08 \cdot 10^{-3} T) dT$$

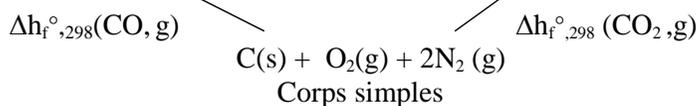
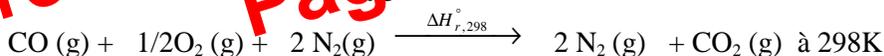
$$\int_{T_0}^T \Delta C_p dT = -15,36 (T - T_0) + 8,04 \cdot 10^{-3} (T^2 - T_0^2) \text{ cal.}$$

$$\Delta H_T = -18,22 - 15,36 \cdot 10^{-3} T + 8,04 \cdot 10^{-3} T^2 \text{ kcal.}$$

Exercice I. C. 11.

Température de flamme de CO brûlant dans l'air

L'air est constitué de 1/5 d'oxygène et 4/5 d'azote



Définitions et notions devant être acquises : Fonction d'entropie - Entropie du système $\Delta S_{\text{système}}^{\circ}$ - Entropie échangée $\Delta S_{\text{échangée}}^{\circ}$ - Entropie créée $\Delta S_{\text{créée}}^{\circ}$ - Entropie molaire standard de formation $\Delta S_{f,298K}^{\circ}$ - Entropie molaire standard absolue S_{298K}° - Entropie de réaction ΔS_r° - Enthalpie libre (relation de Gibbs) ΔG_r° .

A. Entropie

Exercice II. A. 1.

- Calculer la variation d'entropie de 2 moles de gaz parfait qui se détend de 30 à 50 litres de manière isotherme et irréversible.
 - Calculer l'entropie créée.
- Même question que celle de 1-a, mais la détente n'est plus isotherme, la température passant de 300K à 290K.

On donne $C_v = 5 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Exercice II. A. 2.

Dans un four préalablement chauffé à 900°C, on introduit une mole d'une substance solide prise à 25°C.

Sachant qu'entre 25°C et 900°C, cette substance reste solide et que sa chaleur molaire à pression constante est égale à 30 J.K⁻¹.mol⁻¹

- Calculer la variation d'entropie du solide.
- Calculer la variation d'entropie échangée entre le four et le solide.
- En déduire la variation d'entropie créée au cours du chauffage.

Exercice II. A. 3.

Un kilogramme de glace sorti du réfrigérateur à -5°C, est transporté dans une salle à 25°C. Il se met en équilibre.

Calculer l'entropie créée.

On donne : $\Delta H_{\text{fusion},273K}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 334 \text{ J.g}^{-1}$

Les chaleurs spécifiques massiques sont : $C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 18 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$;

$C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 9 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Exercices corrigés du second principe de la Thermodynamique

A. L'entropie

Exercice II. A. 1

1. ΔS système = ΔS échangée + ΔS créée

Quelque soit la transformation : $dS_{syst} = \frac{\delta Q}{T}$

- Pour une transformation réversible ΔS créée = 0

=> ΔS système = ΔS échangée

- Pour une transformation irréversible ΔS créée > 0

=> ΔS système > ΔS échangée

a) La variation d'entropie du gaz parfait lors de la détente isotherme irréversible

$$dS_{syst} = \frac{\delta Q_{syst}}{T} \quad \text{et} \quad dU = \delta Q + \delta W$$

La variation de l'énergie interne $dU = n C_v dT = 0$ car $T =$ constante (transformation isotherme)

$$\delta Q = -\delta W = p dV$$

$$dS = \frac{p dV}{T} = \frac{nRT dV}{TV} = \frac{nR dV}{V}$$

Entropie du système :

$$\Delta S_1^2(\text{système}) = nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S_1^2(\text{système}) = 2.2 \ln \frac{30}{10} = 2,04 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1}$$

Entropie échangée :

$$\Delta S_1^2(\text{échangée}) = \frac{Q_{irr}}{T} = \frac{W_{irr}}{T} = P_{final} \frac{\Delta V}{T}$$

$$\Rightarrow \Delta S_1^2(\text{échangée}) = nR \frac{\Delta V}{V}$$

$$\Rightarrow \Delta S_1^2(\text{échangée}) = nR \frac{\Delta V}{V_2}$$

$$\Rightarrow \Delta S_1^2(\text{échangée}) = 2.2 \cdot \frac{20}{50} = 1,6 \text{ cal.K}^{-1}$$

b) Entropie créée : ΔS créée = ΔS système - ΔS échangée

$$\Delta S_1^2 \text{ créée} = 2,04 - 1,6 = 0,44 \text{ cal.K}^{-1}$$

$$2. dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \frac{dU - \delta W_{rev}}{T} = n \left(\frac{C_v dT}{T} + \frac{RTdV}{V} \right)$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} dS = n \left(C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$\Delta S = 2 \left(5 \ln \frac{290}{300} + 2 \ln \frac{50}{30} \right) = 1,70 \text{ cal.K}^{-1}$$

Exercice II. A. 2.

$$\Delta S(\text{système}) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q}{T}$$

$$\Rightarrow \Delta S \text{ système} = \Delta S \text{ échangée} + \Delta S \text{ créée}$$

$$1. \Delta S(\text{système}) = S_{1173}^0 - S_{298}^0 = \int_{298}^{1173} \frac{nC_p}{T} dT$$

$$\Delta S \text{ système} = 1.30 \cdot \ln(1173/298)$$

$$\Delta S \text{ système} = 41,11 \text{ JK}^{-1}$$

$$2. \Delta S(\text{échangée}) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q}{T} \text{ four } T > 100^\circ\text{C} \text{ (source de chaleur)}$$

La transformation était spontanée, nous avons

$$\Delta S(\text{échangée}) = \frac{1}{T_{298}} \int_{298}^{1173} (C_p) dT$$

$$\Delta S \text{ échangée} = 1.30 \cdot (1173 - 298) / 1173$$

$$\Delta S \text{ échangée} = 22,38 \text{ JK}^{-1}$$

$$3. \Delta S \text{ créée} = \Delta S \text{ système} - \Delta S \text{ échangée}$$

$$\Delta S \text{ créée} = 41,11 - 22,38$$

$$\Delta S \text{ créée} = 18,73 \text{ JK}^{-1}$$

$$\Delta P = -1065,64J / -2,7510^{-6} m^3 = (1065,64J \cdot 1,013 \cdot 10^5 / 2,75 \cdot 10^{-6})$$

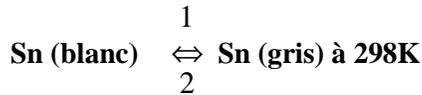
$$= 3925.4 \text{ atm.}$$

$$\Delta P = P_2 - P_1 = 3925.4 \text{ atm.}$$

Pour que l'aragonite soit stable il faut accroître la pression de 3925.4 atm.

Exercice II. B. 5.

Dans les conditions standards de pression et de température on a l'équilibre suivant :



Pour connaître qu'elle est la forme la plus stable il faut calculer ΔG°_T de la transformation :

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_T - T\Delta S^\circ_T$$

$$\Delta G^\circ_{298} = 2,21 - [298 (25,75 - 26,33) 10^{-3}] = 2,037 \text{ kJ}$$

$$\Delta G^\circ_{298} > 0 \text{ la transformation est impossible dans le sens 1}$$

=> A 298K, c'est l'étain blanc qui est le plus stable.

Exercice II. B. 6.



a) Pour connaître le sens de la réaction à la température 298K et à la pression d'une atmosphère il faut calculer $\Delta G^\circ_{r,298}$

$$\Delta G^\circ_{r,298} = \Delta H^\circ_{r,298} - T\Delta S^\circ_{r,298}$$

$$\Delta H^\circ_{r,298} = \Delta h^\circ_{f,298}(\text{CuBr}_r, \text{s}) + 1/2 \Delta h^\circ_{f,298}(\text{Br}_2, \text{g}) - \Delta h^\circ_{f,298}(\text{CuBr}_2, \text{s})$$

$$\Delta H^\circ_{r,298} = -15,1 + 3,07 + 53,2 = 41,17 \text{ kcal}$$

$$\Delta S^\circ_{r,298} = 21,1 + 21,2 - 50,1 = -7,8 \text{ cal}$$

$$\Delta S^\circ_{r,298} = 21,1 + 21,2 - 50,1 = -7,8 \text{ cal}$$

$$\Delta G^\circ_{r,298} = \Delta H^\circ_{r,298} - T\Delta S^\circ_{r,298}$$

$$\Rightarrow \Delta G^\circ_{r,298} = 11800 - 298 \cdot 21,1 = 5500 \text{ cal} = 5,47 \text{ kcal} > 0$$

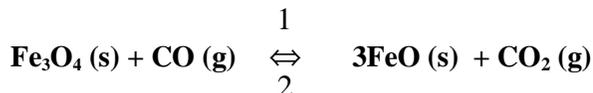
La réaction de formation $\text{CuBr}_r(\text{s})$ est impossible.

Donc la réaction se déplace dans le sens de formation de $\text{CuBr}_2 (\text{s})$:



Dans quel sens se déplace chacun de ces équilibres si en maintenant constant le volume total (équilibre 1), on augmente la concentration du méthane (équilibre 2), d'oxyde de carbone (équilibre 3), on diminue celle du chlore (équilibre 4) et celle d'oxygène (équilibre 5)

b) On réalise en vase clos l'équilibre suivant :

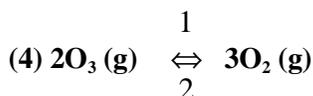
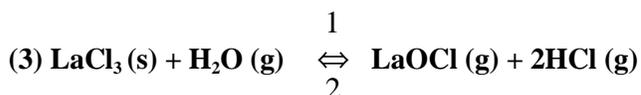
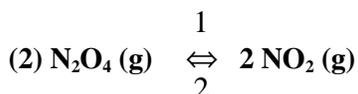
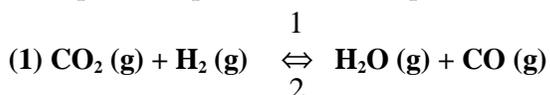


Nommer les constituants dont les variations de concentration entraîneront un déplacement d'équilibre.

Exercice III. B. 4.

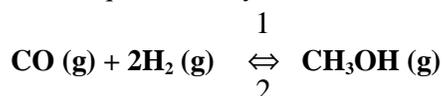
Application de la loi d'action des masses

Donner l'expression de la constante d'équilibre en faisant usage des pressions partielles pour chacun des équilibres suivants :



Exercice III. B. 5.

On considère l'équilibre de synthèse et de dissociation du méthanol :



χ_{CO} , χ_{H_2} et $\chi_{\text{CH}_3\text{OH}}$ sont les fractions molaires des trois gaz à l'équilibre.

$$[B_1] = \frac{n_{B_1}}{V} = \frac{P_{B_1}}{RT}$$

$$[B_2] = \frac{n_{B_2}}{V} = \frac{P_{B_2}}{RT}$$

[A] et [B] sont les concentrations des constituants A et B

$$\Rightarrow K_c = \frac{\left(\frac{P_{B_1}}{RT}\right)^{m_1} \left(\frac{P_{B_2}}{RT}\right)^{m_2}}{\left(\frac{P_{A_1}}{RT}\right)^{n_1} \left(\frac{P_{A_2}}{RT}\right)^{n_2}}$$

$$K_c = \frac{(P_{B_1})^{m_1} (P_{B_2})^{m_2} (RT)^{n_1+n_2}}{(P_{A_1})^{n_1} (P_{A_2})^{n_2} (RT)^{m_1+m_2}}$$

$$\Rightarrow K_c = (K_p) RT^{-\Delta v}$$

$$\Delta v = (m_1 + m_2) - (n_1 + n_2)$$

Δv = la différence de nombres de moles des composés gazeux entre l'état final et l'état initial

$$P_i V = n_i RT$$

$$\chi_i = n_i / \sum_i n_i = P_i / P_t$$

$$P_t V = (\sum_i n_i) RT \text{ avec } P_t = \text{pression totale}$$

$$\Rightarrow K_\chi = \frac{\left(\frac{P_{B_1}}{P_t}\right)^{m_1} \left(\frac{P_{B_2}}{P_t}\right)^{m_2}}{\left(\frac{P_{A_1}}{P_t}\right)^{n_1} \left(\frac{P_{A_2}}{P_t}\right)^{n_2}}$$

$$K_\chi = \frac{(P_{B_1})^{m_1} (P_{B_2})^{m_2} P_t^{n_1+n_2}}{(P_{A_1})^{n_1} (P_{A_2})^{n_2} P_t^{m_1+m_2}}$$

$$\Rightarrow K_\chi = K_p (P_t)^{-\Delta v}$$

Preview from Notesale.co.uk
page 69 of 88

$$Kp = \frac{P_{PCl_3} \cdot P_{Cl_2}}{P_{PCl_5}} = \frac{\alpha^2 P_T}{1 - \alpha^2}$$

2. $\alpha = 0,5 \Rightarrow \sum n_i = n(1 + \alpha)$

avec $n = 1$, nous avons : $n_t = 1 + 0,5 = 1,5$

a) $P_t V = \sum n_i RT \Rightarrow P_t = (\sum n_i RT) / V$

$$P_t = (1,5 \cdot 0,082 \cdot 473) / 59 = 0,986 \text{ atm.}$$

b) $Kp_{473} = \frac{\alpha^2 P_t}{1 - \alpha^2}$

$$Kp_{473} = \frac{0,5^2 \cdot 0,986}{1 - 0,5^2} = 0,329$$

3. Kp à 320°C

D'après la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d(\ln Kp)}{dT} = \frac{\Delta H_T^0}{RT^2}$$

$$\ln Kp_{T_2} = \ln Kp_{T_1} + \frac{\Delta H_T^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln Kp_{T_2} = \ln Kp_{T_1} + \frac{\Delta H_T^0}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

$$Kp_{(T_2)} = 165,87$$

4. On calcul α :

$$Kp = \frac{\alpha^2 P_t}{1 - \alpha^2} = \frac{\alpha^2 (\alpha + \alpha) RT}{(1 - \alpha^2)V} = \frac{\alpha^2 RT}{(1 - \alpha^2)V}$$

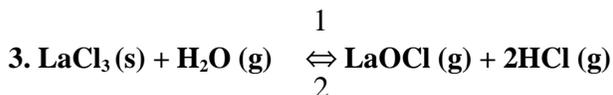
$$\Rightarrow \alpha^2 + \frac{\alpha Kp V}{R} - \frac{Kp V}{RT} = 0$$

$$\Rightarrow \alpha^2 + 0,2545 \alpha - 0,2545 = 0$$

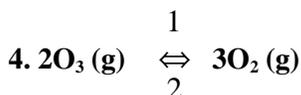
$$\Rightarrow \alpha = (-0,245 \pm 1,0405) / 2 = 0,393$$

$$\chi_{PCl_5} = (1 - \alpha) / (1 + \alpha) = 0,436$$

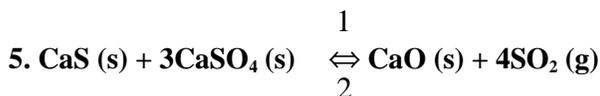
$$\chi_{PCl_3} = \chi_{Cl_2} = 0,282$$



$$K_p = \frac{P_{\text{HCl}}^2 P_{\text{LaOCl}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

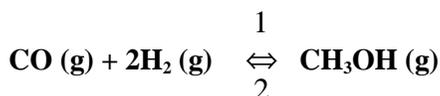


$$K_p = \frac{P_{\text{O}_2}^3}{P_{\text{O}_3}^2}$$



$$K_p = P_{\text{SO}_2}^4$$

Exercice III. B. 5.



$$1. K_p = \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^2}$$

La fraction molaire : $\chi_i = n_i / \sum n_i$

La pression partielle $P_i = \chi_i P_t$

$$K_p = \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^2} = K_\chi$$

$$\Rightarrow K_\chi = K_p \cdot P_t^2$$

2. K_χ est fonction de la température et de la pression totale.