

Problème: propulseur à eau oxygénée.



$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ = 2 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) + \Delta_f H^\circ(\text{O}_2, \text{g}) - 2 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_2, \text{l})$$

AN: $\Delta_r H^\circ = -196 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$: exothermique

$\text{H}_2\text{O}_2 (\text{l})$ peut être utilisée comme carburant car sa décomposition dégage de la chaleur.

2. $\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S_{m,i}^\circ = 2 S_{m,i}^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) + S_{m,i}^\circ(\text{O}_2, \text{g}) - 2 S_{m,i}^\circ(\text{H}_2\text{O}_2, \text{l})$

AN: $\Delta_r S^\circ = 363,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r S^\circ > 0$ car la réaction produit des gaz à partir d'une phase liquide $\Rightarrow$ augmentation du désordre.

3. $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$

AN: $\Delta_r G^\circ (T=298 \text{ K}) = -304,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

4. $K_{25}^\circ = \exp \left[- \frac{\Delta_r G^\circ (T=298)}{RT} \right]$ AN: $K_{25}^\circ = 2,3 \cdot 10^{53}$

5. Approximation d'Ellingham : $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ indépendants de T

$\Rightarrow K_{1000}^\circ = \exp \left[- \frac{\Delta_r G^\circ (T=1273 \text{ K})}{RT} \right]$ avec $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$

AN: $K_{1000}^\circ = 1,1 \cdot 10^{27}$

6. Sur la plage de température $[25^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C}]$, $K^\circ \gg 1$
 $\Rightarrow$ la réaction peut donc être considérée comme totale.



<u>EI</u>	m	0	0	) mol	avec $m = 1 \text{ mol}$
At	$m - 2\xi$	2ξ	ξ		
EF	0	m	$\frac{m}{2}$		

8. Réaction chimique à T et P cste : $Q = \Delta H = \Delta_r H^\circ + \xi p$

Pour $m = 1 \text{ mol}$: $Q_m = \Delta_r H^\circ \times \frac{m}{2}$

AN : $Q_m = + 98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 libérée par la réaction chimique

9. $P_{Ch} = \frac{Q_{tot}}{\Delta t}$ avec Q_{tot} : chaleur produite par la décomposition de l'eau oxygénée contenue dans les 2 bouteilles, chacune de volume $V = 19 \text{ L}$.

$\Rightarrow Q_{tot} = Q_m + m_{tot}$ avec $m_{tot} = \frac{2 \times V \times C_{\text{H}_2\text{O}_2}}{M_{\text{H}_2\text{O}_2}}$: nbre de moles total de H_2O_2 dans les 2 bouteilles

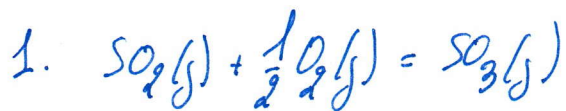
AN : $\Delta t = 21 \text{ s}$
 $M_{\text{H}_2\text{O}_2} = 34 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Rightarrow m_{tot} = 1,61 \cdot 10^3 \text{ mol}$

$P_{Ch} = 7,51 \text{ kW}$

10. $\eta = \frac{P_{méc}}{P_{Ch}}$ AN : $\eta = \frac{1,10 \cdot 10^6 \text{ W}}{7,51 \cdot 10^6 \text{ W}} = \underline{\underline{14,6\%}}$

Problème: le dioxyde de soufre

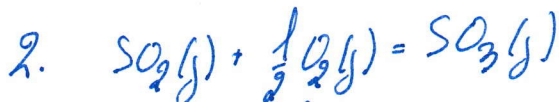


X: $P, T, P_{\text{SO}_2}, P_{\text{O}_2}, P_{\text{SO}_3}$

Y: $P = \sum_i P_i$ et $Q_r(\text{eq}) = K^0(T)$

$\Rightarrow U = X - Y = 5 - 2$
 $\Rightarrow U = 3$

$\Rightarrow$ l'opérateur peut fixer 3 paramètres intensifs pour atteindre un état d'équilibre



ET $m \quad \frac{m}{2} \quad 0$

EF $m - \xi \quad \frac{m}{2} - \frac{\xi}{2} \quad \xi$

A l'état final d'équilibre:

$m_{\text{SO}_2} = 2m_{\text{O}_2} \Rightarrow \underline{P_{\text{SO}_2} = 2P_{\text{O}_2}}$

$\Rightarrow$ pour ce système particulier: $U_p = 3 - 1 = 2$.

3. • on se place à T fixée quelconque: d'après la figure 1 l'avancement à l'équilibre augmente lorsque P augmente
 $\Rightarrow$ l'augmentation isotherme de pression est un atout pour la synthèse de $\text{SO}_3(\text{g})$

• on se place à P fixée quelconque: d'après la figure 1 l'avancement à l'équilibre diminue lorsque T augmente
 $\Rightarrow$ l'augmentation isobare de température est un obstacle pour la synthèse de $\text{SO}_3(\text{g})$.

4. $Q_r = \prod_i a_i^{\nu_i} = \frac{P_{\text{SO}_3} P^{0^{1/2}}}{P_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}} = \frac{m_{\text{SO}_3} m_{\text{tot}}^{1/2}}{m_{\text{SO}_2} \cdot m_{\text{O}_2}^{1/2}} \frac{P^{0^{1/2}}}{P^{1/2}}$
 $P_i = \frac{m_i}{m_{\text{tot}}} \cdot P$

5. Avant perturbation, l'état "a" est un état d'équilibre
 $\Rightarrow Q_{r,i} = K^0(T)$

6. $\Delta_r G(b) = RT \ln \frac{Q_r(b)}{K^0(T)} = RT \ln \frac{Q_r(b)}{Q_r(i)}$

si P augmente, $Q_r \downarrow \Rightarrow Q_r(b) < Q_r(i)$

$\Rightarrow \Delta_r G(b) < 0 \Rightarrow d\xi > 0 \Rightarrow$ évolution dans le sens direct de
 ↑
 critère d'évolut°
 $\Delta_r G d\xi < 0$
 format° de $SO_3(g)$
 (cohérent avec la question 3)

7. Loi de Van't Hoff : $\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$

or $\Delta_r H^\circ = -94,6 \text{ kJ.mol}^{-1} \Rightarrow \frac{d \ln K^\circ}{dT} < 0 \Rightarrow K^\circ$ fd° décroissante de la température

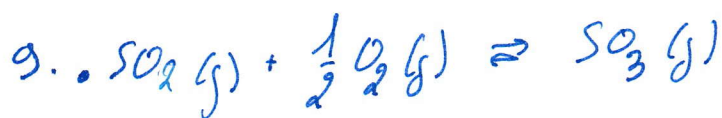
8. Etat a élévat° de T Etat b
 $Q_{r,i} = K^\circ(T_a)$ $T_b > T_a$

$\Delta_r G(b) = RT_b \ln \frac{Q_r(b)}{K^\circ(T_b)}$ or $Q_r(b) = Q_{r,i} = K^\circ(T_a)$
 ↑
 T fixée et
 a_i indépendants de T
 ↑
 état a d'équilibre

$\Rightarrow \Delta_r G(b) = RT_b \ln \frac{K^\circ(T_a)}{K^\circ(T_b)}$

or d'après la question 7 : $K^\circ(T_b) < K^\circ(T_a)$

$\Rightarrow \Delta_r G(b) > 0 \Rightarrow d\xi < 0 \Rightarrow$ évolut° sens indirect
 ↑
 $\Delta_r G d\xi < 0$
 (cohérent avec la question 3)



ET $m_{SO_2,0}$ $m_{O_2,0}$ $m_{SO_3,0}$

EF $m_{SO_2,0} - \xi$ $m_{O_2,0} - \frac{\xi}{2}$ $m_{SO_3,0} + \xi$ $m_{tot} = m_{SO_2,0} + m_{O_2,0} + m_{SO_3,0} + m_{N_2} - \frac{\xi}{2}$

$Q_r = \frac{1 \cdot m_{SO_3} m_{tot}^{1/2}}{m_{SO_2} m_{O_2}^{1/2}} \frac{p^{0,5}}{p^{1,5}}$
 question 4

$\Rightarrow$ ligne 18: return $\left(\frac{(m_{SO_3,0} + x_i)(m_{SO_2,0} + m_{O_2,0} + m_{SO_3,0} + m_{N_2} - x_i/2)^{0,5}}{(m_{SO_2,0} - x_i)(m_{O_2,0} - x_i/2)^{0,5}} \cdot P^{0,5} \right)$

- si SO_2 réactif limitant: $\xi_{\max} = m_{\text{SO}_2,0}$
- si O_2 réactif limitant: $\xi_{\max} = 2 \cdot m_{\text{O}_2,0}$

ligne 26: $\xi_{\max} = \min(m_{\text{SO}_2,0}, 2 \cdot m_{\text{O}_2,0})$

10. Avec les valeurs initiales saisies aux lignes 9, 10 et 11: $\alpha_{\text{r}(i)} = 0$
 $\Rightarrow$ on est donc dans le cas où le test de la ligne 33 est vrai: $\alpha_{\text{r}(i)} < K$
 $\Rightarrow$ la boucle while permet de remplir le tableau du taux d'avancement ainsi que celle du quotient réactionnel jusqu'à la limite où l'équilibre est atteint ($\alpha_{\text{r}} = K$)

$\Rightarrow$ la figure renvoyée par ce code est donc la figure 3:

- α_{r} initial = 0
- on s'arrête à la limite où $\alpha_{\text{r}} = K$.

Ce code permet de déterminer graphiquement la valeur du taux d'avancement à l'équilibre.

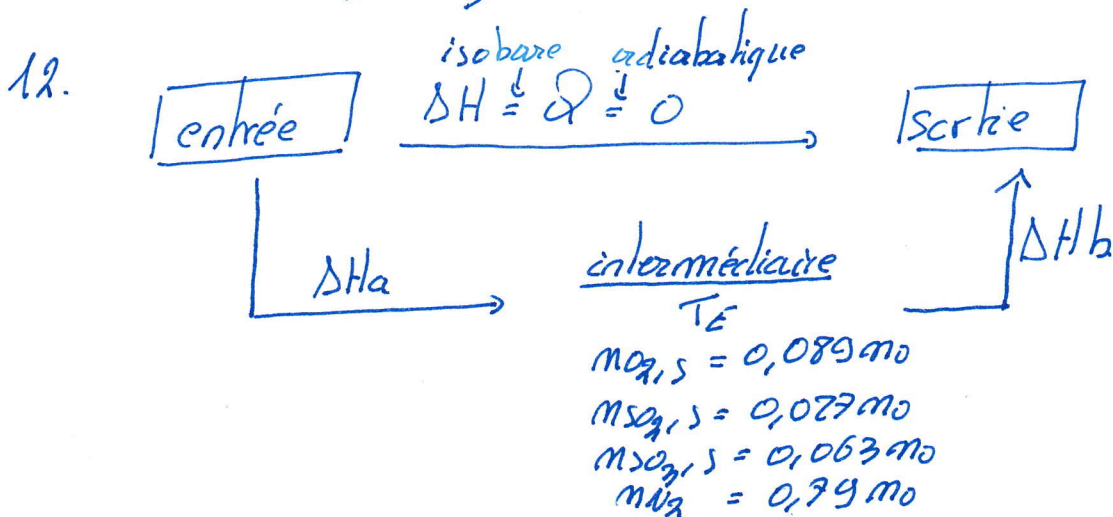
11.
$$\xi_{\text{SO}_2} = \frac{m_{\text{SO}_2}}{m_{\text{SO}_2, \text{initial}}} = \frac{\xi}{m_{\text{SO}_2, \text{initial}}} \Rightarrow \xi = \xi_{\text{SO}_2} \times m_{\text{SO}_2, \text{initial}}$$

$$\Rightarrow \xi = 0,063 m_0$$

Sortie: $m_{\text{O}_2, \text{s}} = m_{\text{O}_2, \text{E}} - \frac{\xi}{2} = 0,089 m_0$

$m_{\text{SO}_2, \text{s}} = m_{\text{SO}_2, \text{E}} - \xi = 0,027 m_0$

$m_{\text{SO}_3, \text{s}} = \xi = 0,063 m_0$



$$\Delta H_a \stackrel{\uparrow}{=} \Delta_r H^\circ_f = \Delta_r H^\circ \times 0,063 \cdot m_0$$

réaction chimique
à T, P cste

$$\Delta H_b \stackrel{\uparrow}{=} C_p \Delta T = (0,089 m_0 C_{pmO_2} + 0,027 m_0 C_{pmSO_2} + 0,063 m_0 C_{pmSO_3} + 0,79 m_0 C_{pmN_2}) (T_S - T_E)$$

composition
constante

$$\Delta H = \Delta H_a + \Delta H_b = 0$$

$$\Rightarrow T_E = T_S + \frac{\Delta_r H^\circ \times 0,063}{0,089 C_{pmO_2} + 0,027 C_{pmSO_2} + 0,063 C_{pmSO_3} + 0,79 C_{pmN_2}}$$

$$\underline{AN: T_E = 702 K}$$