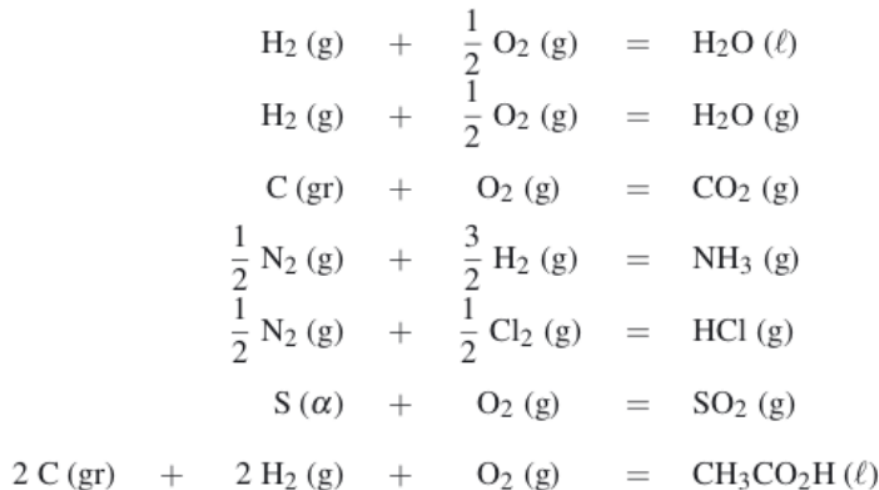


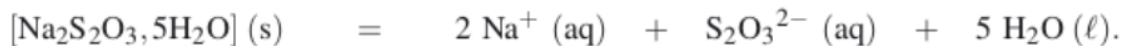
2.1 Réactions standard de formation

La réaction standard de formation d'un composé physico-chimique est la réaction où les réactifs sont tous les éléments chimiques constitutifs des composés pris dans leur état standard de référence (corps simple de plus petit nombre d'atomes, dans son état d'agrégation le plus stable sous la pression $p^\circ = 1$ bar et la température T), et où le produit est le composé avec le coefficient stœchiométrique égal à +1. À 25 °C, les états standard de référence des éléments chimiques rencontrés sont : $\text{H}_2(\text{g})$ (hydrogène), $\text{O}_2(\text{g})$ (oxygène), $\text{C}(\text{graphite})$ (carbone), $\text{N}_2(\text{g})$ (azote), $\text{Cl}_2(\text{g})$ (chlore), $\text{S}(\alpha)$ (soufre); les composés sont pris purs sous la pression $p^\circ = 1$ bar. Les réactions standard de formation s'écrivent :



2.2 Dissolution et refroidissement

1. La dissolution a pour équation bilan :



2. En appliquant la loi de HESS :

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= \sum_{i \text{ bilan}} \nu_i \Delta_f H_i^\circ \\ &= 2\Delta_f H^\circ(\text{Na}^+) + \Delta_f H^\circ(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) + 5\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H^\circ([\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, 5\text{H}_2\text{O}](\text{s})).\end{aligned}$$

Application numérique : $\Delta_r H^\circ = 48,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

3. Lors de ce processus à pression constante, $Q_p = \Delta H$ avec $\Delta H = \Delta_r H^\circ \xi$. La dissolution étant totale :

$$\xi = \xi_{\max} = n_0 = \frac{200}{23,0 \times 2 + 32,1 \times 2 + 16,0 \times 8 + 1,00 \times 10} = 0,806 \text{ mol}.$$

On en déduit que la dissolution s'accompagne d'un transfert thermique :

$Q_p = 48,8 \times 10^3 \times 0,806 = 39,3 \text{ kJ}$. Le processus de dissolution est endothermique.

4. Le système est constitué par l'eau, le sel ajouté et les parois internes du récipient. On assiste à la dissolution du sel de manière adiabatique et isobare. La transformation réelle peut être décomposée en deux transformations fictives pour lesquelles les transferts thermiques sont calculables :

- Étape 1 : transformation (dissolution du sel) à la température θ_e . La variation d'enthalpie au cours de cette étape est notée ΔH_1 .
- Étape 2 : refroidissement des produits (à pression constante), la température varie de θ_e à la température finale θ_f . La variation d'enthalpie au cours de cette étape est notée ΔH_2 .

Nous avons :

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0.$$

Nous pouvons exprimer les variations d'enthalpie ΔH_1 et ΔH_2 : $\Delta H_1 = \Delta_r H^\circ \xi = \Delta_r H^\circ n_0$. La variation ΔH_2 est exprimée en supposant que la capacité thermique de la solution est assimilable à la capacité thermique de l'eau pure (et que l'eau apportée par la réaction de dissolution est négligeable). Dans ces conditions :

$$\Delta H_2 = \int_{\theta_e}^{\theta_f} n_{\text{eau}} C_{p,m}^\circ(\text{H}_2\text{O}(\ell)) dT = \frac{\rho V}{M(\text{H}_2\text{O})} C_{p,m}^\circ(\text{H}_2\text{O}(\ell)) (\theta_f - \theta_e).$$

Il vient ainsi :

$$\Delta_r H^\circ n_0 + \frac{\rho V}{M(\text{H}_2\text{O})} C_{p,m}^\circ(\text{H}_2\text{O}(\ell)) (\theta_f - \theta_e) = 0$$

ou encore :

$$\theta_e = \theta_f + \frac{\Delta_r H^\circ n_0 M(\text{H}_2\text{O})}{C_{p,m}^\circ(\text{H}_2\text{O}(\ell)) \rho V}.$$

Application numérique : $\theta_e = 34,4^\circ\text{C}$.

2.3 Température de flamme

1. La réaction s'écrit :



2. Pour l'équation de grillage, nous avons d'après la loi de HESS :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_{i \text{ bilan}} \nu_i \Delta_f H_i^\circ$$

avec ν_i coefficient stœchiométrique algébrique du constituant i de l'équation bilan. Nous avons ici :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{PbO (s)}) + \Delta_f H^\circ(\text{SO}_2 \text{ (g)}) - \Delta_f H^\circ(\text{PbS (s)}).$$

L'application numérique fournit : $\Delta_r H^\circ = -414,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

3. État initial : n mol de PbS(s) et $1,5n$ mol de $\text{O}_2 \text{ (g)}$.

État final : n mol de PbO(s) et n mol de $\text{SO}_2 \text{ (g)}$.

La fonction enthalpie est une fonction d'état, sa variation ne dépend pas du chemin suivi. En conséquence, il est possible de calculer ΔH en utilisant un chemin fictif. Ce chemin fictif est constitué de deux étapes successives.

- Étape 1 : réaction de grillage à pression constante et à la température $T_i = 298 \text{ K}$. La variation d'enthalpie au cours de cette étape est notée ΔH_1 .
- Étape 2 : échauffement du système après réaction (à pression constante), la température varie de $T_i = 298 \text{ K}$ à la température finale T_f . La variation d'enthalpie au cours de cette étape est notée ΔH_2 .

Nous avons :

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0 \quad (\text{transformation adiabatique}).$$

Nous pouvons exprimer les variations d'enthalpie ΔH_1 et ΔH_2 . $\Delta H_1 = \Delta_r H^\circ \xi$ avec $\Delta_r H^\circ$ enthalpie standard de réaction de grillage et ξ avancement correspondant ($\xi = n$ ici) : $\Delta H_1 = \Delta_r H^\circ n$. La variation ΔH_2 est exprimée par :

$$\Delta H_2 = \sum_{i \text{ système}} \int_{T_i}^{T_f} n_i C_{p,m,i}^\circ dT = [nC_{p,m}^\circ(\text{PbO}) + nC_{p,m}^\circ(\text{SO}_2)] (T_f - 298).$$

Ainsi :

$$(C_{p,m}^\circ(\text{PbO}) + C_{p,m}^\circ(\text{SO}_2)) (T_f - 298) + \Delta_r H^\circ = 0$$

qui permet un calcul de la température finale : $T_f = 5572 \approx 5570 \text{ K}$.

4. Nous reprenons les calculs avec de l'air : l'état initial contient n mol de PbS(s) , $1,5n$ mol de $\text{O}_2(\text{g})$ et $6n$ mol de $\text{N}_2(\text{g})$. Le même raisonnement conduit à :

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0 \\ &= \Delta_r H^\circ n + (nC_{p,m}^\circ(\text{PbO}) + nC_{p,m}^\circ(\text{SO}_2) + 6nC_{p,m}^\circ(\text{N}_2)) (T_f - 298). \end{aligned}$$

Ainsi : $T_f = 1954 \approx 1950 \text{ K}$.

2.4 Élaboration d'un ciment

1. Quantités de matière en ciment et en eau : $n_1 = \frac{m_1}{M_1} = \frac{228}{228} = 1,0 \text{ mol}$ et $n_2 = \frac{m_2}{M_2} = \frac{90}{18} = 5,0 \text{ mol}$.

2. Le tableau d'avancement est proposé :

	$2 \text{ Ca}_3\text{SiO}_5$	+	$6 \text{ H}_2\text{O}$	=	$[\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7, 3 \text{ H}_2\text{O}]$	+	3 Ca(OH)_2
EI / mol	1,0		5,0		0		0
EF / mol	$1,0 - 2\xi$		$5,0 - 6\xi$		ξ		3ξ

La quantité de matière qui s'annule la première est celle du ciment. Il s'agit du réactif limitant. L'avancement maximal est égal à $\xi = 0,5 \text{ mol}$ et fixe les quantités de matière en fin d'évolution. Ainsi :

$n(\text{Ca}_3\text{SiO}_5) = 0,0 \text{ mol}$; $n(\text{H}_2\text{O}) = 2,0 \text{ mol}$; $n(\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7, 3 \text{ H}_2\text{O}) = 0,5 \text{ mol}$ et $n(\text{Ca(OH)}_2) = 1,5 \text{ mol}$.

3. La fonction enthalpie est une fonction d'état, sa variation ne dépend pas du chemin suivi. En conséquence, il est possible de calculer ΔH en utilisant un chemin fictif. Ce chemin fictif est constitué de deux étapes successives.

- Étape 1 : réaction (1) à pression constante et à la température initiale $T_i = 298 \text{ K}$. La variation d'enthalpie au cours de cette étape est notée ΔH_1 .
- Étape 2 : échauffement du système après réaction (à pression constante), la température varie de T_i à la température finale T_f . La variation d'enthalpie au cours de cette étape est notée ΔH_2 .

Nous avons $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$ (transformation adiabatique). Nous pouvons exprimer les variations d'enthalpie ΔH_1 et ΔH_2 .

$$\Delta H_1 = \Delta_r H^\circ \xi$$

avec ξ avancement de la réaction : $\xi = 0,5 \text{ mol}$. La variation ΔH_2 est exprimée par :

$$\Delta H_2 = \sum_{i, \text{ système}} \int_{T_i}^{T_f} n_i C_{p,m,i}^\circ dT = [2C_{p,m}^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 1,5C_{p,m}^\circ(\text{Ca(OH)}_2) + 0,5C_{p,m}^\circ(\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7)] \Delta \theta.$$

Ainsi : $0 = 0,5\Delta_r H^\circ + (2 \times 75 + 1,5 \times 80 + 0,5 \times 340) \times 15$.

Application numérique : $\Delta_r H^\circ = -13,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

2.5 Température de flamme

1. La réaction s'écrit :



2. Pour la réaction de combustion, nous avons d'après la loi de HESS :

$$\Delta_r H_{\text{comb}}^\circ = \sum_{i \text{ bilan}} \nu_i \Delta_f H_i^\circ$$

avec ν_i coefficient stœchiométrique algébrique du constituant i de l'équation bilan. Nous avons ici :

$$\Delta_r H_{\text{comb}}^\circ = \Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{O}(\text{g})) + 2\Delta_f H^\circ (\text{CO}_2(\text{g})) - \Delta_f H^\circ (\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})).$$

L'application numérique fournit : $\Delta_r H_{\text{comb}}^\circ = -1250 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

3. État initial : n mol de $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$, $2,5n$ mol de $\text{O}_2(\text{g})$ et $10n$ mol de $\text{N}_2(\text{g})$. État final : n mol de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, $2n$ mol de $\text{CO}_2(\text{g})$ et $10n$ mol de $\text{N}_2(\text{g})$. La fonction enthalpie est une fonction d'état, sa variation ne dépend pas du chemin suivi. En conséquence, il est possible de calculer ΔH en utilisant un chemin fictif. Ce chemin fictif est constitué de deux étapes successives.

- Étape 1 : réaction de combustion à pression constante et à la température $T_i = 298 \text{ K}$. La variation d'enthalpie au cours de cette étape est notée ΔH_1 .
- Étape 2 : échauffement du système après réaction (à pression constante), la température varie de $T_i = 298 \text{ K}$ à la température finale T_f . La variation d'enthalpie au cours de cette étape est notée ΔH_2 .

Nous avons :

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0.$$

Nous pouvons exprimer les variations d'enthalpie ΔH_1 et ΔH_2 . $\Delta H_1 = \Delta_r H^\circ \xi$ avec $\Delta_r H^\circ$, enthalpie standard de réaction de combustion et ξ , avancement correspondant ($\xi = n$ ici) : $\Delta H_1 = n\Delta_r H_{\text{comb}}^\circ$. La variation ΔH_2 est exprimée par :

$$\Delta H_2 = \sum_{i \text{ système}} \int_{T_i}^{T_f} n_i C_{p,m,i}^\circ dT = [nC_{p,m}^\circ (\text{H}_2\text{O}) + 2nC_{p,m}^\circ (\text{CO}_2) + 10nC_{p,m}^\circ (\text{N}_2)] (T_f - 298).$$

Ainsi :

$$[nC_{p,m}^\circ (\text{H}_2\text{O}) + 2nC_{p,m}^\circ (\text{CO}_2) + 10nC_{p,m}^\circ (\text{N}_2)] (T_f - 298) + \Delta_r H_{\text{comb}}^\circ = 0$$

qui permet un calcul de la température finale : $T_f \approx 3300 \text{ K}$.

2.6 Température température finale atteinte dans un réacteur

État initial : 1 mol de $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$, 1 mol de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$.

État final : 1 mol de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g})$.

La fonction enthalpie est une fonction d'état, sa variation ne dépend pas du chemin suivi. En conséquence, il est possible de calculer ΔH en utilisant un chemin fictif. Ce chemin fictif est constitué de deux étapes successives.

- Étape 1 : réaction chimique à pression constante et à la température $T_i = 400 \text{ K}$. La variation d'enthalpie au cours de cette étape est notée ΔH_1 .

- Étape 2 : échauffement du système après réaction (à pression constante), la température varie de $T_i = 400\text{ K}$ à la température finale T_f . La variation d'enthalpie au cours de cette étape est notée ΔH_2 .

Nous avons :

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0 \quad (\text{transformation adiabatique}).$$

Nous pouvons exprimer les variations d'enthalpie ΔH_1 et ΔH_2 : $\Delta H_1 = \Delta_r H^\circ \xi$ avec $\Delta_r H^\circ$, enthalpie standard de réaction et ξ , avancement correspondant ($\xi = 1\text{ mol}$ ici). La variation ΔH_2 est exprimée par :

$$\Delta H_2 = \left[1 \times C_{p,m}^\circ(\text{éthanol}) + C_p^{\text{réacteur}} \right] \Delta T_{\max}.$$

Ainsi :

$$1 \times \Delta_r H^\circ + \left[C_{p,m}^\circ(\text{éthanol}) + C_p^{\text{réacteur}} \right] \Delta T_{\max} = 0$$

qui permet un calcul de $\Delta T_{\max}$. *Application numérique* : $\Delta T_{\max} = 81\text{ K}$.

2.7 Silicium et nitrure de silicium

1. L'équation bilan de la réaction de synthèse de Si_3N_4 , notée (1) s'écrit :



2. L'enthalpie standard de formation de Si(s) et de $\text{N}_2(\text{g})$ est égale à zéro (il s'agit de corps simples stables à 298 K , ou encore : il s'agit de l'état standard de référence des éléments chimiques Si et N). L'enthalpie standard de réaction est calculée simplement par : $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{Si}_3\text{N}_4) = -744\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

3. L'entropie standard de réaction (1) à $T_0 = 298\text{ K}$ est calculée par :

$$\Delta_r S^\circ = S_m^\circ(\text{Si}_3\text{N}_4) - 3S_m^\circ(\text{Si}) - 2S_m^\circ(\text{N}_2).$$

Application numérique : $\Delta_r S^\circ = -331,4\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

4. La valeur de $\Delta_r G^\circ$ (298 K), enthalpie libre standard de la réaction (1) à 298 K , est calculée par : $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$.

Application numérique : $\Delta_r G^\circ = -6,45 \cdot 10^5\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$.

La constante d'équilibre est calculée par : $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$.

Application numérique : à 298 K , $K^\circ = e^{260} = 10^{113} \gg 1$.

5. La réaction est une réaction totale. L'avancement de la réaction correspond à l'avancement provoquant la disparition du réactif limitant.

6. La fonction enthalpie est une fonction d'état, sa variation ne dépend pas du chemin suivi. En conséquence, il est possible de calculer ΔH en utilisant un chemin fictif. Ce chemin fictif est constitué de deux étapes successives.

- Étape 1 : réaction (1) à pression constante et à la température initiale $T_i = 298\text{ K}$. La variation d'enthalpie au cours de cette étape est notée ΔH_1 .
- Étape 2 : échauffement du système après réaction (à pression constante), la température varie de T_i à la température finale T_f . La variation d'enthalpie au cours de cette étape est notée ΔH_2 .

Nous avons $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$ (transformation adiabatique). Nous pouvons exprimer les variations d'enthalpie ΔH_1 et ΔH_2 .

$$\Delta H_1 = \Delta_r H^\circ \xi$$

avec ξ avancement de la réaction : $\xi = n$ en notant l'état initial sous la forme : $n(\text{N}_2)_0 = 2n$ et $n(\text{Si})_0 = 3n$.

La variation ΔH_2 est exprimée par :

$$\Delta H_2 = \sum_{i, \text{système}} \int_{T_i}^{T_f} n_i C_{p,m,i}^{\circ} dT = n C_{p,m}^{\circ}(\text{Si}_3\text{N}_4) \Delta T.$$

Ainsi : $0 = \Delta_r H^{\circ} + C_{p,m}^{\circ}(\text{Si}_3\text{N}_4) \times (T_f - T_i)$.

Application numérique : $T_f = 8130$ K. Cette température n'est pas envisageable dans un réacteur !

7. On reprend le même type de raisonnement. La difficulté consiste à bien établir la composition du mélange initial. La réaction est totale, on note toujours $3n$ la quantité de matière initiale en silicium. Pour qu'il reste 90 % de diazote à la fin, la quantité initiale de diazote est telle que : $0,9n(\text{N}_2)_0 = n(\text{N}_2)_0 - 2n$. Il vient alors $n(\text{N}_2)_0 = 20n$.

En notant toujours $3n$ la quantité de matière initiale en silicium, et $\xi = n$, la quantité d'ammoniac restant après réaction est égale à $18n$.

Nous avons $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$ (transformation adiabatique). Nous pouvons exprimer les variations d'enthalpie ΔH_1 et ΔH_2 : $\Delta H_1 = \Delta_r H^{\circ} \xi$, avec ξ avancement de la réaction : $\xi = n$. La variation ΔH_2 est exprimée par :

$$\Delta H_2 = \sum_{i, \text{système}} \int_{T_i}^{T_f} n_i C_{p,m,i}^{\circ} dT = n C_{p,m}^{\circ}(\text{Si}_3\text{N}_4) \Delta T + 18n C_{p,m}^{\circ}(\text{N}_2) \Delta T.$$

Ainsi : $0 = \Delta_r H^{\circ} + [C_{p,m}^{\circ}(\text{Si}_3\text{N}_4) + 18n C_{p,m}^{\circ}(\text{N}_2)] \times (T_f - T_i)$.

Application numérique : $T_f = 1540$ K.

2.8 Traitement et combustion du biogaz

1. Le gaz possède approximativement 40 % de dioxyde de carbone : $p(\text{CO}_2) = 4,0$ bar. Ainsi $[\text{CO}_2] = 2,5 \cdot 10^{-2} \times 4 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2. $\text{CO}_2(\text{d})$ possède un comportement de monoacide faible :



Soit x l'avancement volumique de cette réaction. La constante d'équilibre permet d'écrire $K_{A1} = \frac{x^2}{0,1}$ qui fournit $x = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $\text{pH} = -\log x = 3,7$.

3. Équation de la réaction entre le sulfure d'hydrogène et la DEA :



La constante d'équilibre est calculée par :

$$K^{\circ} = \frac{[\text{HS}^-][\text{DEAH}^+]}{[\text{H}_2\text{S}][\text{DEA}]} = \frac{[\text{HS}^-]h}{[\text{H}_2\text{S}]} \times \frac{[\text{DEAH}^+]}{[\text{DEA}]h} = \frac{K'_{A1}}{K_A} = 10^2.$$

La réaction est une réaction favorable qui permet l'élimination du sulfure d'hydrogène sous forme d'ions solubles en phase aqueuse.

4. L'équation de combustion du méthane est :



L'enthalpie standard de réaction est calculée par : $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) + 2\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4)$.

Application numérique : $\Delta_r H^\circ = -760,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

5. Avant combustion : $0,95n_0$ mol de $\text{CH}_4 (\text{g})$; $0,05n_0$ mol de $\text{CO}_2 (\text{g})$; $1,9n_0$ mol de $\text{O}_2 (\text{g})$ et $7,6n_0$ mol de $\text{N}_2 (\text{g})$. La combustion est une réaction totale. On fournit le tableau d'avancement :

	$\text{CH}_4 (\text{g})$	+	$2 \text{O}_2 (\text{g})$	=	$\text{CO}_2 (\text{g})$	+	$2 \text{H}_2\text{O} (\text{g})$
EI / mol	$0,95n_0$		$1,9n_0$		$0,05n_0$		0
EF / mol	0		0		n_0		$1,9n_0$

et il y a toujours $7,6n_0$ mol de diazote gazeux.

6. La fonction enthalpie est une fonction d'état, sa variation ne dépend pas du chemin suivi. En conséquence, il est possible de calculer ΔH en utilisant un chemin fictif. Ce chemin fictif est constitué de deux étapes successives.

- Étape 1 : réaction (1) à pression constante et à la température initiale $T_i = 300 \text{ K}$. La variation d'enthalpie au cours de cette étape est notée ΔH_1 .
- Étape 2 : échauffement du système après réaction (à pression constante), la température varie de T_i à la température finale T_f . La variation d'enthalpie au cours de cette étape est notée ΔH_2 .

Nous avons : $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$ (transformation adiabatique). Nous pouvons exprimer les variations d'enthalpie ΔH_1 et ΔH_2 : $\Delta H_1 = \Delta_r H^\circ \xi$, avec ξ avancement de la réaction : $\xi = 0,95n_0$ mol. La variation ΔH_2 est exprimée par :

$$\Delta H_2 = \sum_{i, \text{système}} \int_{T_i}^{T_f} n_i C_{p,m,i}^\circ dT = [1,9n_0 C_{p,m}^\circ(\text{H}_2\text{O}) + n_0 C_{p,m}^\circ(\text{CO}_2) + 7,6n_0 C_{p,m}^\circ(\text{N}_2)](T_f - T_i).$$

Application numérique : $T_f = 2488 \approx 2500 \text{ K}$.

2.9 Synthèse de l'ammoniac

1. La constante thermodynamique d'équilibre $K^\circ(T)$ est une fonction décroissante de la température T . La relation de VAN'T HOFF s'écrit : $\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$ et comme la constante d'équilibre décroît avec la température, il vient $\Delta_r H^\circ < 0$. La production d'ammoniac est exothermique.

2. Une augmentation isotherme de la pression constitue un atout pour la synthèse de l'ammoniac puisque, à T donnée, la fraction molaire en ammoniac, x_{NH_3} augmente avec la pression totale p .

3. Le quotient de réaction Q_r associé à l'équilibre (1) s'écrit :

$$Q_r = \frac{p(\text{NH}_3)^2 (p^\circ)^2}{p(\text{N}_2) p(\text{H}_2)^3} = \frac{n(\text{NH}_3)^2 n_{\text{tot}}^2}{n(\text{N}_2) n(\text{H}_2)^3} \times \frac{(p^\circ)^2}{p^2}$$

4. Avant perturbation de la pression, le système est à l'équilibre : $Q_r = K^\circ$.

5. Après élévation de la pression, $Q_r < K^\circ$ et l'évolution spontanée du système se fait dans le sens direct, celui de la formation de $\text{NH}_3(\text{g})$ ce qui est cohérent avec le constat de la question 2.

6. La présence de gaz inertes défavorise la synthèse de l'ammoniac puisque, à T et p données, la fraction molaire en ammoniac, x_{NH_3} diminue avec la présence de gaz inertes (document 3).

7. On utilise l'expression du quotient de réaction. L'introduction de gaz inertes à T et p fixées entraîne une augmentation de n_{tot} donc Q_r devient supérieur à $K^\circ(T)$: l'évolution spontanée du système se fait dans le sens indirect ce qui nuit à la formation de $\text{NH}_3(\text{g})$, en accord avec le constat précédent.

2.10 Synthèse de l'urée

1. L'enthalpie standard de formation de l'urée solide est associée à l'équation-bilan :



Ce bilan correspond à la combinaison des bilans suivants :

- un bilan de sublimation du carbone ;
- un demi-bilan de rupture de liaison $\text{O}=\text{O}$, un bilan de rupture de liaison $\text{N}\equiv\text{N}$ et deux bilans de rupture de liaison $\text{H}-\text{H}$;
- l'inverse des bilans : rupture de liaison $\text{C}=\text{O}$, deux ruptures de liaison $\text{C}-\text{N}$ et quatre ruptures de liaison $\text{N}-\text{H}$;
- l'inverse d'un bilan de sublimation de l'urée.

Ainsi il vient :

$$\Delta_f H^\circ = \Delta_{\text{sub}} H^\circ (\text{C}) + \frac{1}{2} D(\text{O}=\text{O}) + D(\text{N}\equiv\text{N}) + 2D(\text{H}-\text{H}) - D(\text{C}=\text{O}) - 2D(\text{C}-\text{N}) - 4D(\text{N}-\text{H}) - \Delta_{\text{sub}} H^\circ (\text{urée}).$$

Application numérique : $\Delta_f H^\circ = -212 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

2. La molécule d'urée est une molécule conjuguée donc les enthalpies des liaisons $\text{C}=\text{O}$ et $\text{C}-\text{N}$ intervenant dans la molécule sont différentes de celles répertoriées dans la littérature. La méthode de calcul utilisant les enthalpies de dissociation des liaisons suppose que les liaisons sont identiques dans tous les composés organiques.

3. Application de la loi de HESS :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{O}) + \Delta_f H^\circ (\text{urée}) - \Delta_f H^\circ (\text{CO}_2) - 2\Delta_f H^\circ (\text{NH}_3).$$

Application numérique : $\Delta_r H^\circ = -133,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. La réaction est exothermique.

4. L'entropie standard de réaction est calculée par :

$$\Delta_r S^\circ = S_m^\circ (\text{H}_2\text{O}) + S_m^\circ (\text{urée}) - S_m^\circ (\text{CO}_2) - S_m^\circ (\text{NH}_3).$$

Application numérique : $\Delta_r S^\circ = -423,7 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Le signe est cohérent avec la forte diminution du désordre microscopique lors de la réaction.

5. Pour $T = 298 \text{ K}$: $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$. *Application numérique* à 298 K : $\Delta_r G^\circ = -7,04 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. La réaction est ainsi associée à une constante d'équilibre supérieure à 1. La constante d'équilibre est calculée par : $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$. Ainsi à 298 K , $K^\circ(298) = 17,1$. Pour $T = 323 \text{ K}$ (50°C) on reprend exactement les mêmes calculs en changeant la température. *Applications numériques* à 323 K : $\Delta_r G^\circ = 3,56 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $K^\circ(323) = 0,265$. La température d'inversion est donnée par : $T_i = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ} = 314 \text{ K}$.

6. La loi de VAN'T HOFF assure que : $\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} < 0$. Ainsi la constante d'équilibre diminue quand la température augmente. La formation d'urée est favorisée par les basses températures.

7. Le quotient de réaction Q_r associé à l'équilibre s'écrit :

$$Q_r = \frac{(p^\circ)^3}{p(\text{NH}_3)^2 p(\text{CO}_2)} = \frac{n_{\text{tot}}^3}{n(\text{NH}_3)^2 n(\text{CO}_2)} \times \frac{(p^\circ)^3}{p^3}.$$

Une augmentation de pression, en supposant constants les autres paramètres, à partir d'un état d'équilibre entre les 4 constituants, provoque une diminution du quotient de réaction qui devient inférieur à la constante d'équilibre ; il en résulte une évolution spontanée dans le sens direct, celui de la formation de l'urée solide. La formation d'urée solide est favorisée par les fortes pressions.

8. Le tableau d'avancement de la réaction s'écrit :

	2 NH ₃ (g)	+	CO ₂ (g)	=	OC(NH ₂) ₂ (s)	+	H ₂ O (liq)
EI / mol	5		2		0		0
EF / mol	5 - 2ξ _e		2 - ξ _e		ξ _e		ξ _e

La quantité de matière totale gazeuse à l'équilibre est égale à $7 - 3\xi_e$.

La constante K° associée à cette équation de réaction s'écrit :

$$K^\circ = \frac{(7 - 3\xi_e)^3}{(2 - \xi_e)(5 - 2\xi_e)^2} \times \frac{(p^\circ)^3}{p^3}.$$

Réactif limitant : CO₂(g) donc le rendement est défini par : $p = \xi_e$ qui permet de calculer $\xi_e = 1,8$ mol. L'utilisation de la constante d'équilibre permet de calculer $p = 3,40$ bar à l'équilibre. La transformation a lieu à température fixée avec une pression qui varie, ce qui suppose un réacteur de volume constant : l'application de la loi des gaz parfaits dans l'état initial et dans l'état final conduit à : $p_i V = 7RT$ (état initial) et $pV = (7 - 3\xi_e)RT$ (état final d'équilibre). Il vient donc : $p_i = p \times \frac{7}{7 - 3\xi_e}$.

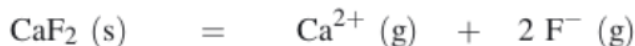
Application numérique : $p_i = 14,9$ bar.

2.11 Énergies réticulaires

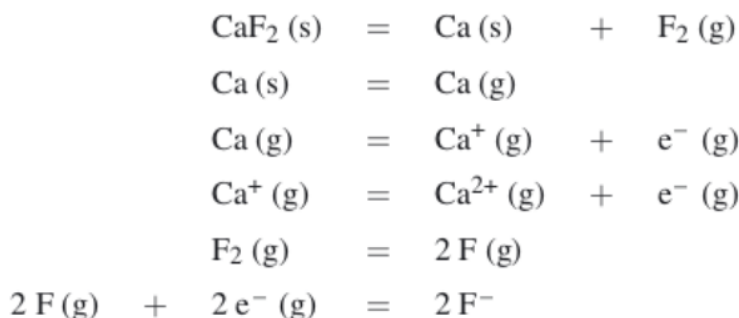
1. L'état standard de référence du calcium à 298 K est le calcium solide pur (sous p° et $T = 298$ K), l'état standard de référence du fluor est le difluor gazeux pur (sous p° et $T = 298$ K). L'enthalpie standard de formation de la fluorine CaF₂(s) à 298 K correspond à l'enthalpie standard de la réaction standard de formation de la fluorine. Cette réaction de formation est la réaction où les réactifs sont tous les éléments chimiques constitutifs de la fluorine (Ca, F) pris dans leur état standard de référence, et où le produit est la fluorine avec le coefficient stœchiométrique égal à +1 :



2. L'équation bilan :



correspond à la somme membre à membre des bilans suivants :



L'enthalpie réticulaire $\Delta_{\text{rét}}H^\circ$ s'écrit en utilisant la loi de HESS. Ainsi :

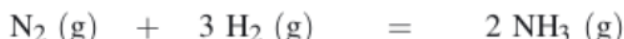
$$\Delta_{\text{rét}}H^\circ = -\Delta_f H^\circ(\text{CaF}_2(\text{s})) + \Delta_{\text{sub}}H^\circ(\text{Ca}) + I_1 + I_2 + D - 2A.$$

L'application numérique fournit : $\Delta_{\text{rét}}H^\circ = 2610 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

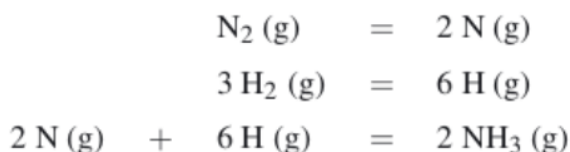
3. Dans la série CaF_2 , CaCl_2 , CaBr_2 et CaI_2 , on observe une diminution de l'énergie réticulaire. Ce résultat est interprété en comparant les rayons des ions fluorure, chlorure, bromure et iodure. Dans la série F^- , Cl^- , Br^- et I^- le rayon augmente, et l'interaction électrostatique attractive avec le cation diminue, ce qui explique la diminution de l'énergie réticulaire.

2.12 Énergie de liaison

1. L'équation bilan :



est la somme des bilans suivants :

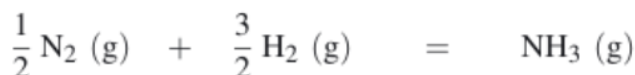


Il vient en utilisant la loi de HESS :

$$\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) = E(\text{N} \equiv \text{N}) + 3E(\text{H}-\text{H}) - 6E(\text{N}-\text{H}).$$

Application numérique : $\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) = -50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. La réaction est exothermique.

2. L'enthalpie standard de formation de $\text{NH}_3(\text{g})$ à 298 K correspond à l'enthalpie standard de la réaction standard de formation de l'ammoniac gazeux. Cette réaction de formation est la réaction où les réactifs sont tous les éléments chimiques constitutifs de l'ammoniac (N, H) pris dans leur état standard de référence, et où le produit est l'ammoniac gazeux avec le coefficient stœchiométrique égal à +1 :

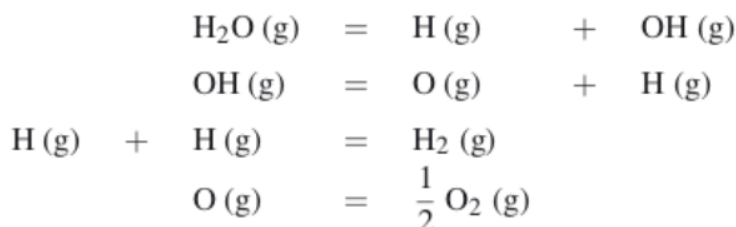


Ce bilan correspond à la réaction étudiée à la question 1. divisée par deux.

Il vient donc $\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3(\text{g}), 298 \text{ K}) = -25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

2.13 Énergie de liaison

1. L'équation bilan fournie est la somme membre à membre des équations :

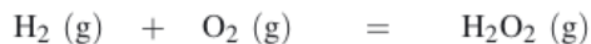


La loi de HESS permet d'écrire, en notant $\Delta_r H^\circ$ l'enthalpie standard associée à la réaction :

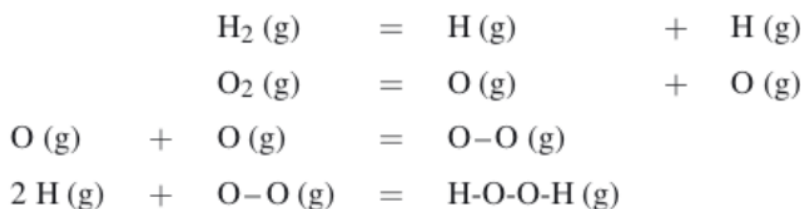
$$\Delta_r H^\circ = 2D(\text{OH}) - D(\text{HH}) - \frac{1}{2}D(\text{O}=\text{O}) = -\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})).$$

Application numérique : $D_{\text{OH}} = 460,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

2. La réaction de formation de $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ s'écrit :



et est la somme membre à membre des équations :



La loi de HESS permet d'écrire :

$$\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})) = D(\text{H}-\text{H}) + D(\text{O}=\text{O}) - D(\text{O}-\text{O}) - 2D(\text{O}-\text{H}).$$

Application numérique : $D_{\text{O}-\text{O}} = 145,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

3. La liaison O-O est plus fragile que la liaison O-H, le peroxyde d'hydrogène a tendance à se rompre au niveau de la liaison O-O plutôt qu'au niveau d'une liaison O-H.

2.14 Température finale atteinte

1. La réaction s'écrit à 300 K :



2. Par application de la loi de HESS, nous avons pour la réaction envisagée :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_{i \text{ bilan}} \nu_i \Delta_f H_i^\circ$$

avec ν_i coefficient stœchiométrique algébrique du constituant i de l'équation bilan. Nous avons ici :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})) - \Delta_f H^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})).$$

L'application numérique fournit : $\Delta_r H^\circ = -560 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. La réaction étant totale, on obtient 0,90 mol d'alumine Al_2O_3 et 1,80 mol de chrome Cr. L'enthalpie standard de réaction est égale à : $\Delta_r H^\circ = -560 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

3. La réaction est supposée adiabatique : $\Delta H = 0$. La fonction H étant une fonction d'état, sa variation ne dépend pas du chemin suivi : il est possible de calculer sa variation sur un chemin fictif. Le chemin retenu est le suivant.

- étape 1 : réaction chimique à pression constante (température $T = T_i = 300 \text{ K}$) ;
- étape 2 : le chrome et l'alumine sont amenés à leur température de fusion respective ;
- étape 3 : le chrome et l'alumine fondent totalement à leur température de fusion ;
- étape 4 : le chrome et l'alumine liquides sont amenés à la température finale T_f .

La variation d'enthalpie occasionnée par l'étape i est notée ΔH_i . Nous avons :

$$\sum_i \Delta H_i = \Delta H = 0 \quad (\text{transformation adiabatique}).$$

Il est possible d'exprimer chacune des variations d'enthalpie ΔH_i .

Pour l'étape 1 : $\Delta H_1 = \Delta_r H^\circ \xi$, avec ξ avancement de la réaction (ici $\xi = 0,90 \text{ mol}$).

Pour l'étape 2 :

$$\begin{aligned}\Delta H_2 &= \sum_{i \text{ système}} \int_{T_i=300}^{T_{\text{fusion},i}} n_i C_{p,m,i} dT \\ &= 2\xi C_{p,m}(\text{Cr}) [T_{\text{fus}}(\text{Cr}) - 300] + \xi C_{p,m}(\text{Al}_2\text{O}_3) [T_{\text{fus}}(\text{Al}_2\text{O}_3) - 300].\end{aligned}$$

Pour l'étape 3 : $\Delta H_3 = \Delta_{\text{fus}} H^\circ(\text{Cr}) 2\xi + \Delta_{\text{fus}} H^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) \xi$.

Pour l'étape 4 :

$$\begin{aligned}\Delta H_4 &= \sum_{i \text{ système}} \int_{T_{\text{fusion},i}}^{T_f} n_i C_{p,m,i} dT \\ &= 2\xi C_{p,m}(\text{Cr}) [T_f - T_{\text{fus}}(\text{Cr})] + \xi C_{p,m}(\text{Al}_2\text{O}_3) [T_f - T_{\text{fus}}(\text{Al}_2\text{O}_3)].\end{aligned}$$

Comme $\Delta H = 0$, il vient l'équation :

$$-560.10^3 \times 0,9 + 40(T_f - 300) \times 1,8 + 120(T_f - 300) \times 0,9 + 20.10^3 \times 1,8 + 110.10^3 \times 0,9 = 0$$

soit $T_f = 2350 \text{ K}$. L'hypothèse d'un chrome et d'une alumine liquides est bien vérifiée.

4. À l'état liquide, les deux liquides sont non miscibles et il est possible de recueillir le chrome pur en munissant le bas du dispositif d'un système d'évacuation.

2.15 Hydroxylamine et ion hydroxylaminium

1. En appliquant la loi de HESS à l'enthalpie de réaction, il vient :

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \sum_{i=1}^n \nu_i \Delta_f H_i^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{NH}_3\text{OH}^+) - \Delta_f H^\circ(\text{NH}_2\text{OH}) - \Delta_f H^\circ(\text{H}^+)$$

soit *numériquement* : $\Delta_r H_{298}^\circ = -37,59 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

2. En appliquant la loi de HESS à l'enthalpie libre de réaction, il vient :

$$\Delta_r G_{298}^\circ = \sum_{i=1}^n \nu_i \Delta_f G_i^\circ = \Delta_f G^\circ(\text{NH}_3\text{OH}^+) - \Delta_f G^\circ(\text{NH}_2\text{OH}) - \Delta_f G^\circ(\text{H}^+)$$

soit *numériquement* : $\Delta_r G_{298}^\circ = -34,26 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

3. La constante d'équilibre à 298 K est notée K_{298}° . Nous avons :

$$\Delta_r G_{298}^\circ + RT \ln(K_{298}^\circ) = 0$$

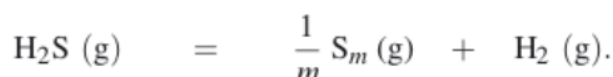
qui permet de calculer la constante d'équilibre.

Application numérique : $K_{298}^\circ = 1,013.10^6$.

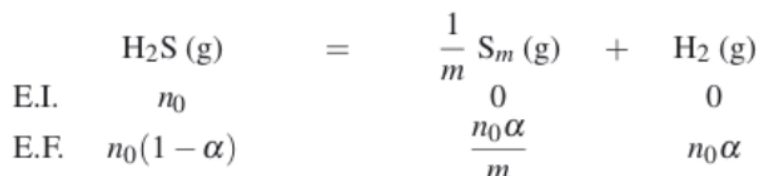
4. La constante d'acidité K_A à 298 correspond à l'inverse de la constante d'équilibre K_{298}° . Ainsi $\text{p}K_A = \log(K_{298}^\circ) = 6,0$. Il y a parfait accord.

2.16 Le soufre à l'état gazeux

1. L'équilibre relatif à la dissociation du sulfure de dihydrogène s'écrit :



2. Soit n_0 la quantité de matière initiale de sulfure de dihydrogène. L'écriture des quantités de matière pour un avancement $\xi = n_0\alpha$ conduit à :



La pression partielle en dihydrogène s'exprime par :

$$p(\text{H}_2) = \frac{\alpha n_0}{n_0 \left(1 + \frac{\alpha}{m}\right)} p_{\text{tot}} \quad \text{ce qui fournit :} \quad m = \frac{1}{\frac{p_{\text{tot}}}{p(\text{H}_2)} - \frac{1}{\alpha}}.$$

Application numérique : $m = 2$.

3. La constante d'équilibre K° à la température considérée s'exprime par :

$$K^\circ = \frac{p(\text{H}_2)p(\text{S}_m)^{1/m}}{p(\text{H}_2\text{S})(p^\circ)^{1/m}}$$

avec :

$$p(\text{S}_m) = \frac{1}{m} p(\text{H}_2) \quad \text{et} \quad p(\text{H}_2\text{S}) = p_{\text{tot}} - p(\text{H}_2) - p(\text{S}_m).$$

Application numérique : $K^\circ = 0,124$.

2.17 Solubilité de la calcite CaCO_3

1. En appliquant la loi de HESS à l'enthalpie libre de réaction, il vient :

$$\Delta_r G_{298}^\circ = \sum_{i=1}^n \nu_i \Delta_f G_i^\circ = \Delta_f G(\text{Ca}^{2+}) + \Delta_f G(\text{CO}_3^{2-}) - \Delta_f G(\text{CaCO}_3(\text{s}))$$

soit numériquement : $\Delta_r G_{298}^\circ = +47,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

2. La constante d'équilibre à 298 K correspond au produit de solubilité K_s du carbonate de calcium à 298 K. Nous avons :

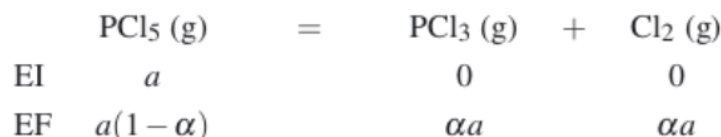
$$\Delta_r G_{298}^\circ + RT \ln K_s = 0$$

qui permet de calculer la constante d'équilibre.

Application numérique : $K_s = 4,912 \cdot 10^{-9}$.

2.18 Les chlorures de phosphore

1. Réalisons le tableau d'avancement en notant a la quantité de matière initiale en pentachlorure de phosphore et en faisant intervenir α , coefficient de dissociation du pentachlorure de phosphore.



La quantité de matière totale gazeuse à l'équilibre s'écrit $n_{\text{tot}}^{\text{gaz}} = a(1 + \alpha)$ et la densité du mélange gazeux peut être calculée en utilisant la relation :

$$d = \frac{\sum_{i \text{ gaz}} y_i M_i}{29}$$

avec y_i la fraction molaire du gaz de masse molaire M_i . Il vient :

$$d = \frac{a(1 - \alpha)M(\text{PCl}_5) + \alpha a [M(\text{PCl}_3) + M(\text{Cl}_2)]}{29,0(1 + \alpha)a} = \frac{M(\text{PCl}_5)}{29,0(1 + \alpha)} = \frac{208,5}{29,0(1 + \alpha)}.$$

Application numérique : $\alpha = 0,844$.

La constante d'équilibre K° s'exprime par :

$$K^\circ = \frac{p_{\text{PCl}_3} p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{PCl}_5}} \frac{1}{p^\circ}$$

et chaque pression partielle est calculée par la relation : $p_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}^{\text{gaz}}} p_T$ avec n_i quantité de matière en gaz

i. Il vient alors :

- $p_{\text{PCl}_3} = p_{\text{Cl}_2} = \frac{\alpha}{1 + \alpha} p_T$;
- $p_{\text{PCl}_5} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} p_T$.

Ainsi :

$$K^\circ = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha^2)} \frac{p_T}{p^\circ}.$$

Application numérique : $K^\circ = 2,48$ à 250°C .

2. La température n'évoluant pas, la constante d'équilibre conserve la même valeur numérique. Nous avons désormais :

$$K^\circ = \frac{4\alpha^2}{(1 - \alpha^2)} \quad \text{soit :} \quad \alpha = 0,619.$$

Le mélange contient alors (en mol) 38,2 % de trichlorure de phosphore, 38,2 % de dichlore et 23,6 % de pentachlorure de phosphore.

3. L'enthalpie standard de réaction est calculée en appliquant la loi de HESS :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_{i=1}^n \nu_i \Delta_f H_i^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{PCl}_3) - \Delta_f H^\circ(\text{PCl}_5).$$

Application numérique : $\Delta_r H^\circ = 87,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à $T = 298 \text{ K}$. Cette valeur est peu différente de la valeur à 250°C .

L'enthalpie libre standard de réaction peut être calculée en utilisant la relation de GULDBERG et WAAGE :

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ.$$

À 250°C (523 K) nous avons $\Delta_r G^\circ = -3,95 \cdot 10^3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ et comme $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$, il vient à 523 K : $\Delta_r S^\circ = 176 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

4. Les deux relations : $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$ et $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$ conduisent au résultat :

$$\ln K^\circ = \frac{-\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}.$$

5. On désire ici :

$$K^\circ = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha^2)} = 49,3$$

En utilisant la relation établie à la question 4. et en supposant que l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction ne dépendent pas de la température, il vient :

$$\ln 49,3 = \frac{-87900}{8,31T} + \frac{176}{8,31} \quad \text{soit :} \quad T = 612 \text{ K (339 } ^\circ\text{C)}.$$

2.19 Procédé de contact

1. La température $\theta_1 = 767 ^\circ\text{C}$ est la température d'inversion de l'équilibre. La constante d'équilibre K_1° est égale à 1. Calculons l'affinité chimique initiale par la relation :

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}^\circ - RT \ln Q$$

avec Q quotient de réaction (exprimé à l'aide des pressions partielles initiales). Dans le cas présent :

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}^\circ - RT \ln \left(\frac{p_{\text{SO}_3}^2 p^\circ}{p_{\text{SO}_2}^2 p_{\text{O}_2}} \right).$$

En utilisant l'expression : $p_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}^{\text{gaz}}} p_T$ avec n_i quantité de matière en gaz i , $n_{\text{tot}}^{\text{gaz}}$ quantité de matière gazeuse et p_T pression totale il vient :

- $p_{\text{SO}_3} = 0,30 \text{ bar}$;
- $p_{\text{SO}_2} = 0,20 \text{ bar}$;
- $p_{\text{O}_2} = 0,10 \text{ bar}$.

Alors $\mathcal{A} = -26,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et la réaction a lieu dans le sens de dissociation du trioxyde de soufre.

2. L'application de la relation de VAN'T HOFF :

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

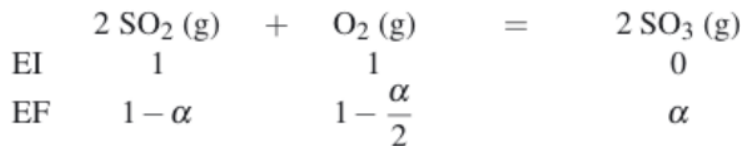
conduit après intégration entre T_1 et T_2 (et en considérant l'enthalpie standard de réaction constante sur l'intervalle de température considéré) à l'expression :

$$\ln \left(\frac{K^\circ(T_2)}{K^\circ(T_1)} \right) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Cette expression permet un calcul de la température T_2 . Nous prenons $T_1 = 1040 \text{ K}$ ($K^\circ(T_1) = K_1^\circ = 1$) et $K^\circ(T_2) = K_2^\circ = 264$.

Application numérique : $T_2 = 836 \text{ K}$ ($\theta_2 = 563 ^\circ\text{C}$).

3. Réalisons le tableau d'avancement en faisant intervenir le taux de conversion α du dioxyde de soufre :



et il y a 4 mol de diazote. La constante d'équilibre s'écrit :

$$K^\circ = \frac{p_{\text{SO}_3}^2 p^\circ}{p_{\text{SO}_2}^2 p_{\text{O}_2}}$$

avec une nouvelle fois : $p_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}^g} p_T$. Nous avons après calcul :

$$K^\circ = \frac{\alpha^2 \left(6 - \frac{\alpha}{2}\right)}{(1 - \alpha)^2 \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)} \frac{p^\circ}{p_T}.$$

Nous vérifions que la valeur $\alpha = 0,84$ est bien solution de cette équation. Dans ces conditions, la synthèse du trioxyde de soufre est favorable.

4. La constante d'équilibre diminue quand la température augmente. Ainsi la réaction n'est pas favorisée si on augmente la température. En conséquence, il est préférable d'opérer à basse température. L'utilisation d'un catalyseur se révèle utile car la baisse de température favorise thermodynamiquement la réaction mais défavorise la cinétique.

2.20 Variation d'enthalpie libre au cours d'une réaction

1. L'enthalpie libre standard de cette réaction est calculée par :

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

avec :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_{i=1}^n \nu_i \Delta_f H_i^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - 2\Delta_f H^\circ(\text{HCl})$$

et :

$$\Delta_r S^\circ = \sum_{i=1}^n \nu_i S_{m,i}^\circ = S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}) + S_m^\circ(\text{Cl}_2) - 2S_m^\circ(\text{HCl}) - \frac{1}{2}S_m^\circ(\text{O}_2).$$

Application numérique : $\Delta_r H^\circ = -57,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r S^\circ = -64,4 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Il vient :

$$\Delta_r G^\circ(298 \text{ K}) = -57200 + 64,4T \text{ / J}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Application numérique : $\Delta_r G^\circ(298 \text{ K}) = -38,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r G^\circ(600 \text{ K}) = -18,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

2. À la température de $T = 600 \text{ K}$, la constante standard d'équilibre vaut :

$$K^\circ(600 \text{ K}) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ(600 \text{ K})}{RT}\right).$$

Application numérique : $K^\circ = 41,6$. Nous contrôlons que les pressions fournies vérifient cette constante d'équilibre :

$$K^\circ = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{Cl}_2} (p^\circ)^{1/2}}{p_{\text{HCl}}^2 p_{\text{O}_2}^{1/2}} = 43,8.$$

L'accord semble raisonnable.

3. La variation d'enthalpie libre ΔG est calculée par : $\Delta G = G(\text{final}) - G(\text{initial})$ avec :

$$G = \sum_{i=1} n_i \mu_i.$$

En notant $n_0 = 1$ mol, pour le système initial :

$$G(\text{initial}) = n_0 \left[\mu_{\text{HCl}}^\circ + \mu_{\text{O}_2}^\circ + RT \ln \left(\frac{p_{\text{O}_2,0} \cdot p_{\text{HCl},0}}{(p^\circ)^2} \right) \right]$$

avec $p_{\text{O}_2,0}$ et $p_{\text{HCl},0}$ les pressions initiales en dioxygène et en chlorure d'hydrogène. Pour le système final :

$$G(\text{final}) = \xi^{\text{éq}} \left[\mu_{\text{Cl}_2}^\circ + \mu_{\text{H}_2\text{O}}^\circ + RT \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{Cl}_2}}{(p^\circ)^2} \right) \right] + \left(n_0 - 2\xi^{\text{éq}} \right) \left[\mu_{\text{HCl}}^\circ + RT \ln \left(\frac{p_{\text{HCl}}}{p^\circ} \right) \right] + \left(n_0 - \frac{\xi^{\text{éq}}}{2} \right) \left[\mu_{\text{O}_2}^\circ + RT \ln \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ} \right) \right].$$

La variation d'enthalpie s'écrit :

$$\begin{aligned} \Delta G &= \xi^{\text{éq}} \left(\mu_{\text{Cl}_2}^\circ + \mu_{\text{O}_2}^\circ - 2\mu_{\text{HCl}}^\circ - \frac{1}{2}\mu_{\text{O}_2}^\circ \right) + \xi^{\text{éq}} RT \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{HCl}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}} \right) + n_0 RT \ln \left(\frac{p_{\text{HCl}} \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{HCl},0} \cdot p_{\text{O}_2,0}} \right) \\ &= \xi^{\text{éq}} (\Delta_r G^\circ + RT \ln K^\circ) + n_0 RT \ln \left(\frac{p_{\text{HCl}} \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{HCl},0} \cdot p_{\text{O}_2,0}} \right) = n_0 RT \ln \left(\frac{p_{\text{HCl}} \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{HCl},0} \cdot p_{\text{O}_2,0}} \right). \end{aligned}$$

4. Les pressions initiales sont : $p_{\text{O}_2,0} = p_{\text{HCl},0} = 0,50$ bar. Il vient à 600 K : $\Delta G = -12,4$ kJ.

5. La valeur de ΔH est donnée par $\Delta H = \Delta_r H^\circ \xi$. L'avancement de la réaction est calculé en utilisant la pression partielle en produit à l'équilibre :

$$\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p} = 0,258 = \frac{\xi}{2 - \frac{\xi}{2}}$$

qui permet de calculer $\xi = 0,457$ mol. *Application numérique* : $\Delta H = -26,1$ kJ. La valeur de ΔS est calculée par :

$$\frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \Delta S.$$

Application numérique : $\Delta S = -22,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

2.21 Dépôt de nickel

1. L'enthalpie standard de réaction est calculée en appliquant la loi de HESS :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_{i=1}^n \nu_i \Delta_f H_i^\circ = 4\Delta_f H^\circ(\text{CO}) - \Delta_f H^\circ(\text{Ni}(\text{CO})_4).$$

Application numérique à 298 K : $\Delta_r H_1^\circ = 158 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

L'entropie standard de réaction est calculée en utilisant la relation :

$$\Delta_r S^\circ = \sum_{i=1}^n \nu_i S_{m,i}^\circ = 4S_m^\circ(\text{CO}) + S_m^\circ(\text{Ni(s)}) - S_m^\circ(\text{Ni}(\text{CO})_4).$$

Application numérique à 298 K : $\Delta_r S_1^\circ = 413 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

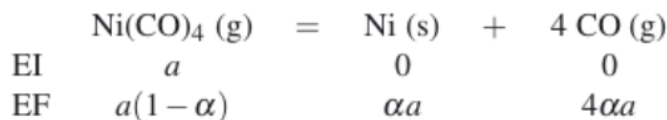
2. Nous calculons l'enthalpie libre standard de réaction à la température T en appliquant la relation :

$$\Delta_r G_1^\circ = \Delta_r H_1^\circ - T \Delta_r S_1^\circ$$

en supposant $\Delta_r H_1^\circ$ et $\Delta_r S_1^\circ$ indépendants de la température (nous retiendrons la valeur calculée à 298 K). Ainsi :

$$\Delta_r G_1^\circ = 158000 - 413T \text{ / J}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

3. Réalisons le tableau d'avancement en notant a la quantité de matière initiale en nickel carbonyle et en faisant intervenir α , coefficient de dissociation du nickel carbonyle.



La quantité de matière totale gazeuse à l'équilibre s'écrit : $N_{\text{tot}}^{\text{gaz}} = \alpha(1 + 3\alpha)$. La constante d'équilibre K° s'exprime par :

$$K^\circ = \frac{p_{\text{CO}}^4}{p_{\text{Ni(CO)}_4} p^{\circ 3}}$$

et chaque pression partielle est calculée par la relation $p_i = \frac{n_i}{N_{\text{tot}}^{\text{gaz}}} p$ avec n_i , quantité de matière en gaz i . Il vient alors :

$$p_{\text{CO}} = \frac{4\alpha}{1 + 3\alpha} p \quad \text{et} \quad p_{\text{Ni(CO)}_4} = \frac{1 - \alpha}{1 + 3\alpha} p$$

et :

$$K^\circ(T) = \frac{256\alpha^4}{(1 + 3\alpha)^3 (1 - \alpha)} \left(\frac{p}{p^\circ} \right)^3$$

qui montre le résultat souhaité.

4. Pour $\alpha = 0,050$, il vient $K^\circ(T_1) = 1,1 \cdot 10^{-3}$. La relation existant entre l'enthalpie libre standard de réaction et la constante d'équilibre permet de calculer la température T_1 :

$$\Delta_r G_1^\circ = 158000 - 413T_1 = -RT_1 \ln K^\circ(T_1)$$

et

$$T_1 = 336,4 \text{ K} \approx 336 \text{ K}.$$

De la même façon pour $\alpha = 0,95$, $K^\circ(T_2) = 73,1$ et $T_2 = 418,7 \text{ K} \approx 419 \text{ K}$. Il faut se placer à température élevée pour réaliser la réaction (supérieure à 419 K pour avoir une dissociation du nickel carbonyle supérieure à 95 %).