

**DEVOIR SURVEILLÉ n°5**  
 Partie chimie  
 Samedi 7 janvier 2017 – Durée 2 heures

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

### I. PRODUCTION DU DIHYDROGÈNE

*Le di-hydrogène peut être produit à partir d'un hydrocarbure très courant : le méthane. L'équation de la réaction mise en jeu est :*



On donne à 298 K les grandeurs de formation :

Espèces	CO	H <sub>2</sub> O	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>
$\Delta_f G^0$ en kJ.mol <sup>-1</sup>	-137,2	-228,6	-50,3	
$\Delta_f H^0$ en kJ.mol <sup>-1</sup>	-110,5	-241,8	-74,4	

1. Définir la grandeur de formation  $\Delta_f H^0$ . Quelle est sa valeur pour  $\text{H}_{2(g)}$  ?
2. Dans le cas général, calculer la variance de cet équilibre. Que devient cette variance en partant d'un mélange équimolaire de  $\text{CH}_4$  et  $\text{H}_2\text{O}$  ?
3. Calculer à 298 K les grandeurs standard de réaction  $\Delta_r H^0$ ,  $\Delta_r G^0$  et  $\Delta_r S^0$  associées à cette équation - bilan. Pouvait-on prévoir le signe de  $\Delta_r S^0$  ?
4. Étudier l'influence d'une augmentation de température à pression constante ainsi que d'une augmentation de pression à température constante sur le rendement en di-hydrogène. On justifiera les réponses.

*La réaction est réalisée à la température de 1223 K et sous une pression constante  $P = 10$  bar. Dans toute la suite, on se placera dans l'approximation d'Ellingham :  $\Delta H^0$  et  $\Delta S^0$  indépendantes de la température.*

5. Calculer la valeur de la constante d'équilibre  $K^0$  à 1223 K.
6. On part d'un mélange équimolaire de  $\text{CH}_4$  et  $\text{H}_2\text{O}$  :  $n_0$  moles de  $\text{CH}_4$  et  $n_0$  moles de  $\text{H}_2\text{O}$ . Le taux de conversion  $\alpha$  du méthane est la proportion de méthane transformé à l'équilibre :

$$\alpha = \frac{n_0 - n_{\text{éq}}(\text{CH}_4)}{n_0}$$

Établir la relation entre  $\alpha$  et la constante d'équilibre  $K^0$ . En déduire que  $\alpha \approx 0,62$ .

7. Calculer les pressions partielles (toujours en partant d'un mélange équimolaire de  $\text{CH}_4$  et  $\text{H}_2\text{O}$ ).

*L'état d'équilibre obtenu précédemment se trouve modifié par l'ajout, à température et pression constantes, d'une petite quantité d'eau dn.*

8. Déduire, par un raisonnement rigoureux, le sens de déplacement de l'équilibre.

*En réalité, l'équilibre chimique précédent s'accompagne toujours de l'équilibre suivant :*



La pression totale demeurant égale à 10 bar, on peut considérer que cet équilibre ne modifie pas de façon sensible les quantités de matière et donc les pressions partielles en CO, H<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O établies à la question 7. Le mélange gazeux obtenu contient alors des traces de dioxyde de carbone.

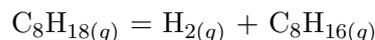
On mesure la pression partielle en CO<sub>2</sub> à l'équilibre :  $P(\text{CO}_2) = 4,4 \cdot 10^{-2}$  bar

Un problème lié aux impuretés gazeuses du mélange est que du carbone solide est susceptible de se déposer sur les parois, selon deux réactions :

- Équilibre de Boudouard :  $2 \text{CO}_{(g)} = \text{CO}_{2(g)} + \text{C}_{(\text{graphite})}$  [3] pour lequel :  $\Delta_r G^0(T) = -172,5 + 0,176 T$  (kJ.mol<sup>-1</sup>);
- Réaction directe de craquage du méthane :  $\text{CH}_{4(g)} = \text{C}_{(\text{graphite})} + 2 \text{H}_{2(g)}$  [4] pour laquelle :  $\Delta_r G^0(T) = 74,4 - 0,081 T$  (kJ.mol<sup>-1</sup>).

- Écrire, puis calculer les enthalpies libres de réaction  $\Delta_r G_3$  et  $\Delta_r G_4$  de ces réactions dans les mêmes conditions de température et de pression qu'aux questions 6. et 7., en utilisant les pressions partielles obtenues précédemment.
- Étudier, dans chacun des cas, la possibilité pour le carbone de se déposer.

Une autre façon de produire du di-hydrogène consiste à réaliser la déshydrogénation de l'octane en phase gazeuse :



pour laquelle on donne l'enthalpie libre standard de réaction en fonction de la température en Kelvin :  $\Delta_r G^0(T) = 140 - 0,11 T$  en kJ.mol<sup>-1</sup>.

- Déterminer l'entropie standard et l'enthalpie standard de réaction.
- Considérant la déshydrogénation d'une mole d'octane à la température constante de 1073 K et sous une pression P constante, déterminer les quantités de matière de chaque gaz à l'équilibre pour P = 1,0 bar et pour P = 0,5 bar. L'évolution de ces quantités de matières pouvait-elle être prévue ?
- Quelle est la quantité de chaleur Q échangée avec le milieu extérieur au cours de cette réaction ?
- À partir de l'état d'équilibre obtenu pour P = 1,0 bar, on ajoute n moles de vapeur d'eau sous pression et température constantes. En raisonnant à l'aide de l'enthalpie libre de réaction  $\Delta_r G$ , montrer que cet ajout favorise la déshydrogénation.
- À l'échelle industrielle, cette réaction est réalisée à partir d'un mélange d'eau et d'octane de sorte que le pourcentage massique en eau soit de 50%. Partant d'une mole d'octane, déterminer les quantités de matière de chaque gaz à l'équilibre pour une pression totale de 1 bar et à une température de 1073 K. Conclure.

Masses molaires en g.mol<sup>-1</sup> : M(H) = 1 ; M(C) = 12 et M(O) = 16.

## II. TEMPÉRATURE DE FLAMME

On étudie la réaction totale de combustion de l'acétylène C<sub>2</sub>H<sub>2(g)</sub> (réaction avec le dioxygène) en eau et dioxyde de carbone.

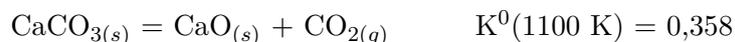
Espèces	CO <sub>2(g)</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2(g)</sub>	O <sub>2(g)</sub>	N <sub>2(g)</sub>
$\Delta_f H^0$ en kJ.mol <sup>-1</sup>	-390	-240	230	0	0
$C_{pm}$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	40	40	40	30	30

Les gaz entrent dans le réacteur à 298 K et on introduit une mole d'acétylène avec 12,5 moles d'air (contenant 20% de O<sub>2</sub> et 80% de N<sub>2</sub>).

1. Écrire la réaction avec un coefficient stœchiométrique algébrique de l'acétylène égal à -1.
2. Déterminer l'enthalpie standard de réaction à 298 K
3. À l'aide d'un chemin thermodynamique que l'on explicitera, calculer la température finale après combustion complète et adiabatique sous la pression de 1 bar.

### III. DISSOCIATION DU CALCAIRE

On considère l'équilibre :



1. Déterminer la variance de l'équilibre, dans le cas général. Commenter.
2. Dans un récipient de 10 L à 1100 K, on introduit 0,1 mol de CaCO<sub>3(s)</sub>. Déterminer l'état final c'est-à-dire pression, température et composition du système.
3. On ajoute au système 0,1 mol de CO<sub>2(g)</sub>, l'ajout se faisant à volume et à température constants. Déterminer le nouvel état final.
4. On reprend la question précédente mais on ajoute 0,1 mol de CaO<sub>(s)</sub> à la place du CO<sub>2(g)</sub>. Quel est l'état final ?