

Correction du DS n°5

Partie chimie

I. PRODUCTION DU DIHYDROGÈNE

1. Il s'agit de l'enthalpie standard de réaction associée à la réaction de formation à la température T , d'une mole d'une espèce à partir des éléments constitutifs de cette espèce, pris dans leur état standard de référence à la température T .

$\Delta_f H^0(\text{H}_{2(g)}) = 0$ car c'est l'enthalpie standard associée à la réaction : $\text{H}_{2(g)} = \text{H}_{2(g)}$ qui est nulle.

2. En partant d'un mélange initial quelconque contenant les 4 gaz, les facteurs d'équilibre intensifs sont :

$$T, P, x(\text{CH}_4), x(\text{H}_2\text{O}), x(\text{CO}) \quad \text{et} \quad x(\text{H}_2)$$

(Comme $\Delta_r \nu_{\text{gaz}} \neq 0$, la pression est bien facteur d'équilibre). Nous avons donc : $N = 6$. Il y a 2 relations entre ces facteurs, à savoir : LAM et $x(\text{CH}_4) + x(\text{H}_2\text{O}) + x(\text{CO}) + x(\text{H}_2) = 1$ et donc $R = 2$. En définitive :

$$v = N - R = 4$$

En partant d'un mélange équimolaire de CH_4 et H_2O , on ajoute deux relations à l'équilibre :

$$x(\text{CH}_4) = x(\text{H}_2\text{O}) \quad \text{et} \quad x(\text{H}_2) = 3x(\text{CO})$$

d'où $R = 4$ et donc :

$$v = 6 - 4 = 2$$

3. On calcule $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r G^0$ en utilisant la loi de Hess :

$$\Delta_r H^0 = \Delta_f H^0(\text{CO}) - \Delta_f H^0(\text{CH}_4) - \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}) = 205,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

et

$$\Delta_r G^0(298 \text{ K}) = \Delta_f G^0(\text{CO}) - \Delta_f G^0(\text{CH}_4) - \Delta_f G^0(\text{H}_2\text{O}) = 141,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

On en déduit :

$$\Delta_r S^0 = \frac{\Delta_r H^0 - \Delta_r G^0(298 \text{ K})}{298} = 214,8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r S^0 > 0$ car le désordre augmente dans le sens direct (augmentation du nombre de moles de gaz).

4. D'après la loi de modération de Le Châtelier, toute augmentation isotherme de pression entraîne un déplacement de l'équilibre dans le sens d'une diminution du nombre de moles de gaz, c'est à dire dans le *sens indirect*.

Selon la loi de modération de Van't Hoff, toute augmentation isobare de température entraîne un déplacement d'équilibre dans le sens endothermique qui est le *sens direct* ici.

5. À 1223 K, $\Delta_r G^0(1223 \text{ K}) = \Delta_r H^0 - 1223 \Delta_r S^0 = -57 \text{ kJ.mol}^{-1}$. On en déduit :

$$K^0 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0(1223 \text{ K})}{R \times 1223}\right) = 2,73.10^2$$

6. L'avancement à l'équilibre vaut : $\xi = n_0\alpha$. On en déduit les fractions molaires, sachant que le nombre total de moles de gaz vaut : $n_g = 2n_0 + 2\xi = 2n_0(1 + \alpha)$, et donc :

$$x(\text{CH}_4) = x(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n_0 - \xi}{2n_0 + 2\xi} = \frac{1 - \alpha}{2(1 + \alpha)}$$

et

$$x(\text{H}_2) = \frac{3\xi}{n_0 + 2\xi} = \frac{3\alpha}{2(1 + \alpha)} \quad \text{et} \quad x(\text{CO}) = \frac{\xi}{2n_0 + 2\xi} = \frac{\alpha}{2(1 + \alpha)}$$

La loi d'action des masses conduit alors à :

$$K^0 = \frac{x(\text{CO}) x^3(\text{H}_2)}{x(\text{CH}_4) x(\text{H}_2\text{O})} \left(\frac{P}{P^0} \right)^2$$

et donc, avec $P = 10 P^0$, il vient :

$$K^0 = 100 \frac{27 \alpha^4}{4(1 + \alpha)^2 (1 - \alpha)^2} \implies \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} = \sqrt{\frac{4K^0}{2700}} = 0,636$$

On obtient directement :

$$\boxed{\alpha \approx 0,62}$$

7. La pression partielle d'un gaz A étant : $P(A) = x(A) P$, on en déduit :

$$\boxed{P(\text{CH}_4) = P(\text{H}_2\text{O}) = 1,17 \text{ bar} \quad P(\text{CO}) = 1,91 \text{ bar} \quad \text{et} \quad P(\text{H}_2) = 5,74 \text{ bar}}$$

8. Reprenons l'expression du quotient réactionnel dans l'état d'équilibre (E_1) obtenu à la fin de la question 6. En introduisant les nombres de moles de chaque constituant gazeux et en appelant n_g le nombre total de moles de gaz, nous obtenons (avec $T = 1223 \text{ K}$) :

$$Q_1 = \frac{n(\text{CO}) n(\text{H}_2)^3}{n(\text{CH}_4) n(\text{H}_2\text{O}) n_g^2} \left(\frac{P}{P^0} \right)^2 = K^0(T)$$

puis, juste après l'ajout de dn moles d'eau (état hors équilibre) :

$$Q_2 = \frac{n(\text{CO}) n(\text{H}_2)^3}{n(\text{CH}_4) [n(\text{H}_2\text{O}) + dn] [n_g + dn]^2} \left(\frac{P}{P^0} \right)^2 < Q_1$$

On en déduit que, dans cet état (E_2) :

$$\Delta_r G_2 = RT \ln \left(\frac{Q_2}{K^0(T)} \right) < 0$$

Ainsi, l'équilibre chimique est déplacé en sens direct $\xrightarrow{1}$.

- 9.

$$\boxed{\Delta_r G_3 = \Delta_r G_3^0(T) + RT \ln \left(\frac{P(\text{CO}_2) P^0}{P(\text{CO})^2} \right) = -2,15 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

et

$$\boxed{\Delta_r G_4 = \Delta_r G_4^0(T) + RT \ln \left(\frac{P(\text{H}_2)^2}{P(\text{CH}_4) P^0} \right) = 9,26 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

10. $\Delta_r G_3 < 0$ donc l'évolution de [3] se fait dans le sens $\xrightarrow{1}$: du carbone graphite va donc se déposer. En revanche, $\Delta_r G_4 > 0$ et l'évolution de [4] se fait dans le sens $\xleftarrow{2}$ et le carbone graphite va au contraire disparaître.

11. On a :

$$\Delta_r S^0 = - \frac{d\Delta_r G^0}{dT} = 110 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

puis :

$$\Delta_r H^0 = \Delta_r G^0(T) + \Delta_r S^0 T = 140 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

12. Un bilan de matière conduit à : $n(\text{C}_8\text{H}_{18(g)}) = 1 - \xi$, $n(\text{H}_{2(g)}) = n(\text{C}_8\text{H}_{16(g)}) = \xi$. Le nombre total de moles de gaz est donc : $n_g = 1 + \xi$. La loi d'action des masses s'écrit donc :

$$K^0 = \frac{x(\text{C}_8\text{H}_{16}) x(\text{H}_2)}{x(\text{C}_8\text{H}_{18})} \frac{P}{P^0} = \frac{\xi^2}{(1 + \xi)(1 - \xi)} \frac{P}{P^0} = \frac{\xi^2}{(1 - \xi^2)} \frac{P}{P^0}$$

et donc :

$$\xi = \sqrt{\frac{\frac{P^0 K^0}{P}}{1 + \frac{P^0 K^0}{P}}}$$

À $T = 1073 \text{ K}$, on calcule :

$$K^0 = 8,5.10^{-2}$$

et donc : $\xi = 0,28 \text{ mol}$ pour $P = 1 \text{ bar}$ et $\xi = 0,38 \text{ mol}$ pour $P = 0,5 \text{ bar}$. Cela n'a rien d'étonnant car une augmentation de pression entraîne un déplacement de l'équilibre dans le sens d'une diminution du nombre de moles de gaz, c'est à dire dans le sens $\xleftarrow{2}$.

13. Dans une évolution monotherme et monobare :

$$Q = \Delta_r H^0 (\xi_F - \xi_I) = \Delta_r H^0 \xi$$

A.N. : $Q = 39,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ si $P = 1 \text{ bar}$ et $Q = 53,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ si $P = 0,5 \text{ bar}$. Dans les deux cas, la réaction est endothermique.

14. La masse de 1 mole d'octane est : $m = 112 \text{ g}$. Il y a donc 112 g d'eau dans l'état initial, ce qui correspond à 6,22 mol d'eau. L'eau gazeuse n'intervient pas dans le bilan de matière mais augmente le nombre total de moles de gaz : $n_g = 1 + \xi + 6,22 = 7,22 + \xi$. La LAM s'écrit alors (avec $P = P^0$) :

$$K^0 = \frac{\xi^2}{(1 - \xi)(7,22 + \xi)}$$

ce qui conduit à l'équation du second degré :

$$\xi^2 + \frac{6,22K^0}{1 + K^0} \xi - \frac{7,22K^0}{1 + K^0} = 0$$

c'est à dire, numériquement :

$$\xi^2 + 0,487 \xi - 0,566 = 0$$

ce qui conduit à la seule racine acceptable : $\xi = 0,55 \text{ mol}$ (l'autre étant négative). À l'équilibre, nous avons donc :

$$n(\text{C}_8\text{H}_{18}) = 0,45 \text{ mol} \quad \text{et} \quad n(\text{H}_2) = n(\text{C}_8\text{H}_{16}) = 0,55 \text{ mol}$$

Le nombre de moles de C_8H_{16} est donc plus élevé qu'aux questions précédentes.

II. TEMPÉRATURE DE FLAMME

1. $\text{C}_2\text{H}_{2(g)} + \frac{5}{2} \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(g)} + 2 \text{CO}_{2(g)}$
2. On applique la loi de Hess :

$$\Delta_r H^0 = \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}) + 2 \Delta_f H^0(\text{CO}_2) - \Delta_f H^0(\text{C}_2\text{H}_2) = -1250 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

3. On divise le chemin réel (adiabatique et monobare) en une réaction totale à température $T_0 = 298 \text{ K}$ et sous pression $P^0 = 1 \text{ bar}$ constante, suivie d'un chauffage isobare des produits de la réaction.

Dans l'état initial, il est introduit 2,5 moles de $\text{O}_{2(g)}$, 10 moles de $\text{N}_{2(g)}$ et 1 mole d'acétylène qui est donc le réactif limitant (de même de $\text{O}_{2(g)}$) : $\xi_F = 1 \text{ mol}$. Dans l'état final de la réaction, il reste donc 10 moles de $\text{N}_{2(g)}$ et il est apparu 2 moles de $\text{CO}_{2(g)}$ et 1 mole de $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$. On a donc :

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

avec

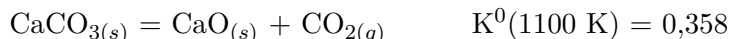
- $\Delta H_1 = \Delta_r H^0 \xi_F$.
- $\Delta H_2 = C_p (T_F - 298)$, avec $C_p = 2 C_{pm}(\text{CO}_2) + C_{pm}(\text{H}_2\text{O}) + 10 C_{pm}(\text{N}_2) = 420 \text{ J.K}^{-1}$.

On a donc :

$$T_F = 298 - \frac{\Delta_r H^0 \xi_F}{C_p} = 3,3.10^3 \text{ K}$$

III. DISSOCIATION DU CALCAIRE

On considère l'équilibre :



1. Il y a deux facteurs d'équilibres : T et P et une relation : la loi d'action des masses. On en déduit que :

$$v = 2 - 1 = 1$$

2. Il apparaît à l'équilibre chimique ξ moles de $\text{CO}_{2(g)}$. La LAM conduit à :

$$K^0 = \frac{P}{P^0} = \frac{\xi RT}{P^0 V}$$

d'où :

$$\xi = \frac{P^0 V K^0}{RT} = 3,9.10^{-2} \text{ mol}$$

Nous avons donc $n(\text{CaO}_{(s)}) = n(\text{CO}_{2(g)}) = 3,9.10^{-2} \text{ mol}$, $n(\text{CaCO}_{3(s)}) = 6,1.10^{-2} \text{ mol}$. La température est toujours $T = 1100 \text{ K}$ et la pression est directement donnée par la LAM : $P = 0,358 \text{ bar}$.

3. Si il y avait équilibre dans l'état final, la pression serait toujours donnée par la LAM et elle vaudrait donc $P = 0,358 \text{ bar}$. On en déduirait que $n(\text{CO}_2)_f = 3,9.10^{-2} \text{ mol}$. Il aurait donc disparu 0,1 mol de CO_2 et donc aussi 0,1 mol de $\text{CaO}_{(s)}$ ce qui est impossible. L'état final n'est donc pas un état d'équilibre chimique : tout le CaO a disparu et il reste donc 0,1 mol de CaCO_3 et 0,1 mol de CO_2 . La pression est alors :

$$P = \frac{0,1 RT}{V} = 0,91 \text{ bar}$$

4. Il ne se passe rien car l'activité de $\text{CaO}_{(s)}$ vaut 1. L'équilibre est donc inchangé.