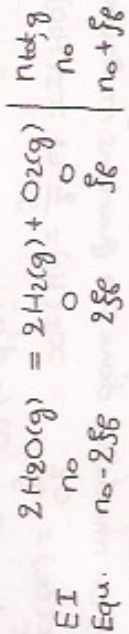


Correction du DS n°4. Partie chimie

1. On fait un bilan de matière :



En substituant la loi des gaz parfaits, on obtient :

$$P = n_{\text{net, g}} \frac{RT_0}{V} = (n_0 + j_g) \frac{RT_0}{V} \text{ et } P(\text{H}_2\text{O}) = (n_0 - 2j_g) \frac{RT_0}{V}$$

donc : $\frac{P}{P(\text{H}_2\text{O})} = \frac{n_0 + j_g}{n_0 - 2j_g} \Leftrightarrow P n_0 - P \cdot 2j_g = P(\text{H}_2\text{O}) n_0 + P(\text{H}_2\text{O}) j_g$

$$j_g = \frac{n_0 (P - P(\text{H}_2\text{O}))}{2P + P(\text{H}_2\text{O})}$$

2. À l'équilibre : $\prod_i a_i^{j_i} = K^\circ(T_0) = \frac{a(\text{O}_2)^{1/2} a(\text{H}_2)^2}{a(\text{H}_2\text{O})^2}$

$$K^\circ(T_0) = \frac{P(\text{O}_2)^{1/2} P(\text{H}_2)^2}{P(\text{H}_2\text{O})^2 P_0}$$

or $P(\text{H}_2) = 2j_g \frac{RT_0}{V}$ et $P(\text{O}_2) = j_g \frac{RT_0}{V}$ donc $P(\text{H}_2) = 2P(\text{O}_2)$
De plus la loi de Dalton impose V

$$P(\text{H}_2\text{O}) + P(\text{H}_2) + P(\text{O}_2) = P \quad \text{donc } P(\text{H}_2\text{O}) + 3P(\text{O}_2) = P \quad (\Rightarrow) \quad P(\text{O}_2) = \frac{P - P(\text{H}_2\text{O})}{3}$$

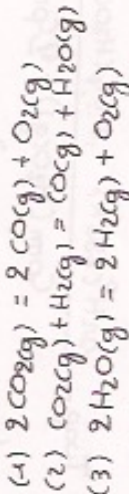
En éliminant $P(\text{O}_2)$ et $P(\text{H}_2)$ dans la loi d'action des masses, nous obtenons :

$$K^\circ(T_0) = \frac{4 P(\text{O}_2)^3}{P(\text{H}_2\text{O})^2 P_0} = \frac{4 (P - P(\text{H}_2\text{O}))^3}{27 P(\text{H}_2\text{O})^2 P_0}$$

3. AN : $K^\circ(T_0) = 276 \cdot 10^{-5}$ et $j_g = 4,58 \cdot 10^{-2}$ mol

4. On en déduit : $V = (n_{\text{net, g}}) \frac{RT_0}{P} \quad \text{AN} = 0,79 \text{ m}^3$

5. En notant :



On constate que (3) = (-1) - 2 x (2) ce qui entraîne que $K^\circ = K_1^\circ \times (K_2^\circ)^{-2} = K_1^\circ / (K_2^\circ)^2$ et donc :

$$K^\circ = 279 \cdot 10^{-5} \quad \text{On retrouve le même résultat.}$$

6) On sait que :

$$\Delta_r G^\circ(T_0) = -RT_0 \ln K^\circ(T_0) = 218 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = \Delta_r H^\circ - T_0 \Delta_r S^\circ$$

On en déduit :

$$\Delta_r S^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ - \Delta_r G^\circ(T_0)}{T_0} = -194 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

avec $\Delta_r S^\circ = S_{\text{m}}^\circ(\text{O}_2(\text{g}), T_0) + 2S_{\text{m}}^\circ(\text{H}_2(\text{g}), T_0) - 2S_{\text{m}}^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g}), T_0)$

d'où :

$$S_{\text{m}}^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g}), T_0) = \frac{S_{\text{m}}^\circ(\text{O}_2(\text{g}), T_0) + 2S_{\text{m}}^\circ(\text{H}_2(\text{g}), T_0) - \Delta_r S^\circ}{2}$$

$$\text{AN : } S_{\text{m}}^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g}), T_0) = 284 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

7. (a) Le taux de transformation de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ est $\tau = 2j_g/n_0 = 0,10 \Rightarrow j_g = n_0 \tau / 2 = 0,1 \text{ mol}$. Les activités des différents gaz à l'équilibre chimique sont :

$$a(\text{H}_2\text{O})_{\text{eq}} = \frac{n_0 - 2j_g}{n_0 + j_g} \frac{P_1}{P_0} = \frac{n_0 - n_0 \tau}{n_0 + n_0 \tau / 2} \frac{P_1}{P_0} = \frac{1 - \tau}{1 + \tau/2} \frac{P_1}{P_0}$$

$$a(\text{H}_2)_{\text{eq}} = \frac{2j_g}{n_0 + j_g} \frac{P_1}{P_0} = \frac{n_0 \tau}{n_0 + n_0 \tau / 2} \frac{P_1}{P_0} = \frac{\tau}{1 + \tau/2} \frac{P_1}{P_0}$$

(c) Il faut obtenir $\Delta nG_I < 0$ donc

$$\Delta nG^\circ(T_1) + RT_1 \ln \left(\frac{x_{I_2}(O_2) x_{I_2}^2(H_2)}{x_{I_2}^2(H_2O)} \right) + RT_1 \ln \left(\frac{P_1}{P_0} \right) < 0$$

donc $x_{I_2}^2(H_2O)$
 $\ln \left(\frac{P_1}{P_0} \right) < - \ln \left(\frac{x_{I_2}(O_2) x_{I_2}^2(H_2)}{x_{I_2}^2(H_2O)} \right) - \frac{\Delta nG^\circ(T_1)}{RT_1}$
 donc $P_1 < 5,52 \cdot 10^{-21}$ bar

Cette pression n'a pas de sens physique (pression proche de celle du vide). Cela montre donc qu'avec les quantités de matière initiales, la réaction démarre si $\ln \frac{P_1}{P_0} < - \frac{\Delta nG^\circ(T_1)}{RT_1}$

9. (a) la réaction étant monobare et adiabatique $\Delta H = 0$. Or:

$$\Delta H = \Delta nH^\circ(298K) \int_F + \int_{T_0}^{T_{vap}} \int_F C_{p,m}(H_2O(g)) dT + \Delta_{vap}H(H_2O) \times \int_F + \int_{T_{vap}}^{T_F} \int_F C_{p,m}(H_2O(g)) dT = 0 \text{ avec } \int_F = -10 \text{ mol}$$

donc: $T_F = T_{vap} - \frac{\Delta nH^\circ(298K) + C_{p,m}(H_2O(g))(T_{vap}-T_0) + \Delta_{vap}H(H_2O)}{C_{p,m}(H_2O(g))}$

AN: $T_F = 7396 \text{ K} \approx 74 \cdot 10^3 \text{ K}$ (avec $\int_F = -1 \text{ mol}$)

(b) Il faut aussi chauffer $N_2(g)$ ($Q_{m,chauf}$). Pour le reste $\int_F = -1 \text{ mol}$ ne change pas, d'où:

$$T'_F = T_{vap} - \frac{\Delta nH^\circ(298K) + (C_{p,m}(H_2O(g)) + Q_{m,chauf}(N_2)) \cdot (T_{vap}-T_0) + \Delta_{vap}H(H_2O)}{C_{p,m}(H_2O(g)) + Q_{m,chauf}(N_2)}$$

AN: $T'_F = 2924 \text{ K} = 2,9 \cdot 10^3 \text{ K}$

(c) $T'_F < T_F$ ce qui est normal puisqu'il faut chauffer le gaz en plus. Pour une même dépense donnée (Q_{chauf}), la température atteinte est plus petite.

2. $a(O_2)_{eq} = \frac{f_B}{n_0 + f_B} \frac{P_1}{P_0} = \frac{n_0 \tau / 2}{n_0 + n_0 \tau / 2} \frac{P_1}{P_0} = \frac{\tau / 2}{1 + \tau / 2} \frac{P_1}{P_0}$

la loi d'action des masses conduit alors à:

$$K^\circ(T_0) = \frac{\tau}{2 + \tau} \frac{K^\circ}{(2 + \tau)^2} \frac{(2\tau)^2}{K(1-\tau)^2} \frac{P_1}{P_0} = \frac{\tau^3}{(2 + \tau)(1-\tau)^2} \frac{P_1}{P_0} \frac{(2\tau)(1-\tau)^2}{\tau^3}$$

d'où on déduit: $P_1 = P^\circ K^\circ(T_0) = 47 \text{ mbar}$

(b) Il s'agit d'une réaction monobare et monobare (à chaque échange entre le système et le milieu extérieur est: $Q_p = \Delta nH^\circ \int_F = \Delta nH^\circ \frac{n_0 \tau}{2} = 522 RT_1 > 0$)

la réaction est donc fortement endothermique

8. (a) On calcule $\Delta nG_I = \Delta nG^\circ_{(T_0)} + RT_0 \ln \Phi_I$. Le quotient réactionnel vaut: ($P = P_0$)

$$\Phi_I = \frac{x_{I_2}(O_2) x_{I_2}^2(H_2)}{x_{I_2}^2(H_2O)} \frac{P}{P_0} = \left(\frac{1}{5}\right) \left(\frac{2}{5}\right)^2 / \left(\frac{2}{5}\right)^2 \frac{P}{P_0} = \left(\frac{1}{5}\right)$$

donc $\Delta nG_I = 388 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$ donc la réaction démarre dans le sens \leftarrow

(b) On modifie donc les fractions molaires des gaz

$$x_{I_2}(O_2) = \frac{0,2}{5}; x_{I_2}(H_2) = \frac{2}{5} \text{ et } x_{I_2}(H_2O) = \frac{2}{5}$$

et donc $Q_I = 0,2/5$ d'où: $\Delta nG_I = 374 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$ la réaction démarre donc toujours dans le sens \leftarrow