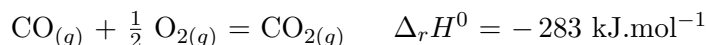


DS n°5 Chimie
 (Samedi 11 janvier 2025)

1 Étude d'une combustion

On étudie la réaction de combustion :



Données à 25°C : entropies molaires standard

Espèce	CO _(g)	CO _{2(g)}	O _{2(g)}
S_m^0 (en J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	197,3	213,4	205

Hypothèses :

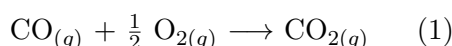
- Nous supposons dans tout le problème que $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ ne dépendent pas de la température.
- Tous les gaz sont assimilés à des gaz parfaits. Leurs capacités thermiques molaires à pression constante, supposées indépendantes de la température, sont données ci-dessous en J.K⁻¹.mol⁻¹ :

$$C_{Pm}(\text{CO}) = 29,1 \quad ; \quad C_{Pm}(\text{CO}_2) = 37,1 \quad ; \quad C_{Pm}(\text{O}_2) = 29,4 \quad \text{et} \quad C_{Pm}(\text{N}_2) = 29,1$$

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

On étudie la combustion rapide, donc adiabatique, de $n_0 = 1,0$ mol de CO_(g) avec $n_1 = 0,5$ mol de dioxygène que l'on introduit en plaçant CO_(g) en contact avec la quantité suffisante d'air, dont la composition (en moles) est de 20% de O_{2(g)} et de 80% de N_{2(g)}.

Dans un premier temps, la réaction est supposée totale, selon :



- (a) Quel est le nombre de moles de diazote N_{2(g)} dans le milieu réactionnel ?
- (b) La combustion a lieu à pression constante $P = 1,0$ bar. La température initiale des réactifs est $T_0 = 298 \text{ K}$. Déterminer, en la justifiant, l'expression littérale puis la valeur numérique de la température de flamme T_F atteinte par les produits de la combustion.

En réalité, vu la température atteinte, la réaction n'est certainement pas totale. Nous allons donc reprendre le calcul de T_F avec des hypothèses plus réalistes.

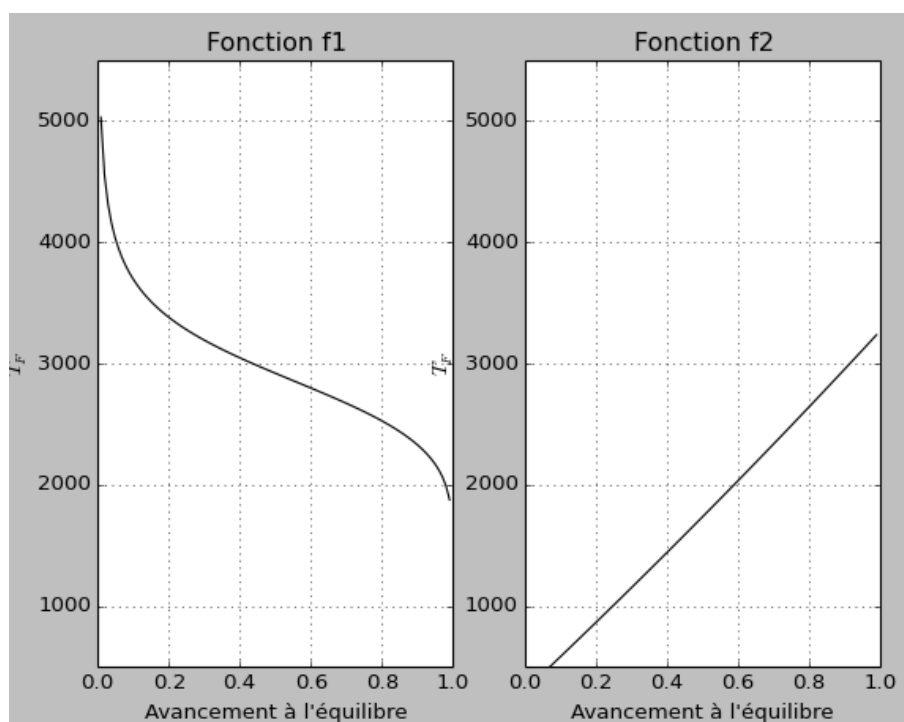
- (a) En exploitant les données du tableau, déterminer l'expression de l'entropie standard $\Delta_r S^0(T)$ de la réaction (1). On fera l'application numérique correspondante. On déterminera ensuite l'expression de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^0(T)$ de la réaction (1) en fonction de la température T . En déduire que la constante d'équilibre de cette réaction peut se mettre sous la forme :

$$K^0(T) = A \exp\left(\frac{B}{T}\right)$$

et donner les valeurs numériques des constantes A et B .

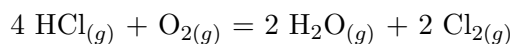
La réaction a toujours lieu sous la pression constante $P = 1,0$ bar, avec les quantités de matière initiales définies au début de l'énoncé. L'avancement à l'équilibre chimique de la réaction (1) sera noté ξ_{eq} .

- (b) Déterminer la relation entre $K^0(T_F)$ et $\xi_{\text{éq}}$.
- (c) En déduire l'expression de T_F en fonction de $\xi_{\text{éq}}$, sous la forme : $T_F = f_1(\xi_{\text{éq}})$.
Application numérique : calculer T_F dans le cas où $\xi_{\text{éq}} = 0,8$ mol.
3. En effectuant un bilan d'enthalpie analogue à celui de la question 1., donner une autre expression de T_F en fonction de $\xi_{\text{éq}}$, sous la forme d'une deuxième fonction : $T_F = f_2(\xi_{\text{éq}})$.
Application numérique : calculer T_F dans le cas où $\xi_{\text{éq}} = 0,8$ mol.
4. Les graphes des deux fonctions f_1 et f_2 sont donnés ci-dessous. Déterminer la valeur approchée de $\xi_{\text{éq}}$ et en déduire la température de flamme réellement atteinte.



2 Équilibre de Deacon

Le chlorure d'hydrogène et le dioxygène donnent lieu à l'équilibre chimique suivant, en phase gazeuse :



Dans tout ce problème, les gaz seront assimilés à des gaz parfaits. La constante des gaz parfaits vaut : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

On rappelle que la pression de référence est : $P^0 = 1 \text{ bar}$.

L'enthalpie libre standard de cette réaction est donnée ci-dessous, en fonction de la température T (exprimée en Kelvin) :

$$\Delta_r G^0(T) = -115,5 \cdot 10^3 + 130,5 T \quad \text{en J.mol}^{-1}$$

- Déterminer l'enthalpie standard $\Delta_r H^0$ et l'entropie standard $\Delta_r S^0$ de cette réaction. Commenter le signe de $\Delta_r S^0$.
- Calculer la constante d'équilibre K^0 à la température $T = 800 \text{ K}$.

3. On mélange dans un réacteur $4n_0$ mol de $\text{HCl}_{(g)}$ et n_0 mol de $\text{O}_{2(g)}$. La réaction se produit sous une pression totale $P = 1,0$ bar constante et à la température $T = 800$ K, maintenue constante par un thermostat.

Calculer l'enthalpie libre réactionnelle initiale $\Delta_r G_I$ de ce mélange et en déduire le sens d'évolution de la réaction.

4. On appelle taux de transformation τ du chlorure d'hydrogène à l'équilibre chimique le rapport ci-dessous :

$$\tau = \frac{\text{nombre de moles de HCl ayant réagi}}{\text{quantité initiale de HCl}}$$

Déterminer les fractions molaires x_{HCl} , x_{O_2} , $x_{\text{H}_2\text{O}}$ et x_{Cl_2} des quatre constituants gazeux à l'équilibre chimique, uniquement en fonction de τ .

5. Quelle est alors l'expression du quotient réactionnel Q en fonction de τ ?
6. On souhaite calculer τ grâce à une méthode numérique utilisant le langage Python. On utilisera l'algorithme de recherche de zéro par une méthode dichotomique. Considérons l'application $f : \tau \mapsto K^0 - Q$ où la valeur numérique de K^0 a déjà été calculée.

- a) Écrire une fonction en langage python **f(tau)** qui prend pour paramètre le taux de transformation **tau** (float) et qui renvoie $f(\tau)$.
- b) Écrire une fonction **dicho(f,a,b,eps)** qui calcule le zéro de **f** sur l'intervalle $[a, b]$ avec une précision **eps** (float). On supposera que **f** n'admet qu'un seul zéro sur $[a, b]$ et qu'elle change de signe : $f(a) \times f(b) < 0$.

7. En utilisant la calculatrice, en déduire la valeur approché de τ à l'équilibre chimique.

Données numériques générales :

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$