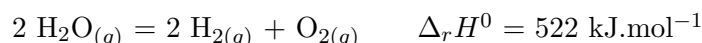


DS n°4 Chimie
Samedi 16 décembre 2023

Dans tout le problème, la constante des gaz parfaits vaudra : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

I. Décomposition de l'eau

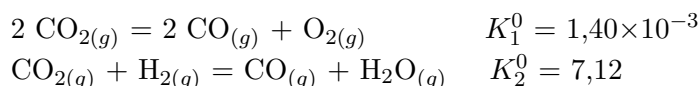
On étudie la dissociation de l'eau à $T_0 = 2500 \text{ K}$, selon l'équation - bilan :



dont l'enthalpie standard sera supposée indépendante de la température.

Pour ce faire, on introduit initialement $n_0 = 2,0 \text{ mol}$ d'eau pure dans un récipient de volume constant V , maintenu à la température T_0 . À l'équilibre chimique, on mesure une pression totale P et une pression partielle en vapeur d'eau $P(\text{H}_2\text{O})$. On notera ξ_f l'avancement à l'équilibre chimique.

- 1) Déterminer ξ_f en fonction de P , $P(\text{H}_2\text{O})$ et de n_0 .
- 2) On note $K^0(T_0)$ la constante d'équilibre de cette réaction pour la température T_0 . Écrire la loi d'action des masses en fonction des pressions partielles $P(\text{H}_2\text{O})$, $P(\text{H}_2)$ et $P(\text{O}_2)$. En déduire la relation entre $K^0(T_0)$, P , $P(\text{H}_2\text{O})$ et P^0 (pression de référence).
- 3) Application numérique : on mesure $P = 0,536 \text{ bar}$ et $P(\text{H}_2\text{O}) = 0,500 \text{ bar}$. Calculer $K^0(T_0)$ et ξ_f .
- 4) Quelle est la valeur du volume V du récipient ?
- 5) À la même température $T_0 = 2500 \text{ K}$, on connaît les constantes d'équilibre des deux réactions suivantes :



Montrer qu'on peut calculer $K^0(T_0)$ à partir de K_1^0 et de K_2^0 . Comparer au résultat de la question 3.

- 6) Le tableau ci-dessous donne les entropies molaires standard à 2500 K .

Espèce	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{H}_{2(g)}$
$S_m^0 \text{ (J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}\text{)}$		281	204

En utilisant le résultat des questions 3. ou 5. calculer $\Delta_r G^0(T_0)$. En déduire l'entropie molaire standard de $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ à la température $T_0 = 2500 \text{ K}$.

- 7) Partant des mêmes quantités de matière initiales (introduction de $n_0 = 2,0 \text{ mol}$ de $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ pur), on opère maintenant à pression totale constante P_1 (cependant, on n'impose plus $P(\text{H}_2\text{O}) = 0.500 \text{ bar}$, de sorte que le volume V n'est plus nécessairement celui donné dans la question 4). On définit le taux de transformation d'un réactif comme le quotient :

$$\tau_i = \frac{n_i(0) - n_i(t)}{n_i(0)}$$

Dans la suite, on note τ le taux de transformation de H_2O

- (a) À quelle pression P_1 doit-on se placer pour obtenir $\tau = 10\%$ à l'équilibre chimique ?
- (b) Quelle est alors la chaleur Q qui a été échangée entre le milieu réactionnel et le milieu extérieur au cours de cette transformation ?
- 8) On se place désormais à la température $T_1 = 1000\text{ K}$ pour laquelle l'enthalpie libre vaut $\Delta_r G^0(T_1) = 401\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. La réaction est supposée se faire à pression constante $P = 1,0\text{ bar}$.
- (a) On introduit initialement $2,0\text{ mol}$ de $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$, $2,0\text{ mol}$ de $\text{H}_{2(g)}$ et $1,0\text{ mol}$ de $\text{O}_{2(g)}$. Dans quel sens se produira la réaction ? On justifiera la réponse.
- (b) Même question si au lieu des $1,0\text{ mol}$ de $\text{O}_{2(g)}$, on introduit "1,0 mol d'air" composée de 20% de O_2 et de 80% de N_2 ?
- (c) Dans les conditions du (a), à partir de quelle pression P faut-il opérer pour que la réaction produise du di-hydrogène ?
- 9) On envisage maintenant la réaction inverse, c'est à dire la combustion de $\text{H}_{2(g)}$ dans du di-oxygène. Compte tenu des résultats précédents, cette réaction peut être considérée comme totale. Si on maintient la température à 25°C , on obtient de l'eau liquide, selon :



Données : capacités thermiques molaires à pression constante (supposées indépendantes de la température) :

$$C_{Pm}(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) = 75\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \quad C_{Pm}(\text{H}_{2(g)}) = C_{Pm}(\text{O}_{2(g)}) = C_{Pm}(\text{N}_{2(g)}) = 29\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$C_{Pm}(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) = 34\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

On donne d'autre part l'enthalpie de vaporisation de l'eau liquide, à 100°C et sous la pression de référence $P^0 = 1,0\text{ bar}$, c'est à dire la variation d'enthalpie associée à la vaporisation d'une mole d'eau liquide : $\Delta_{vap}H(\text{H}_2\text{O}) = 40,6\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- (a) Déterminer la température de flamme T_F de cette réaction (température d'une transformation monobare et adiabatique) si on part des conditions stœchiométriques, c'est à dire $1,0\text{ mol}$ de $\text{H}_{2(g)}$ et $0,50\text{ mol}$ de $\text{O}_{2(g)}$, sous la pression $P^0 = 1,0\text{ bar}$.
- (b) Même question si on part avec $1,0\text{ mol}$ de $\text{H}_{2(g)}$ et $2,5\text{ mol}$ d'air (20% de O_2 et de 80% de N_2). Calculer la température de flamme T'_F atteinte.
- (c) Commenter qualitativement l'écart entre T_F et T'_F .