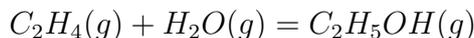


Interro Thermochimie

Durée 40 minutes, calculatrice autorisée

NB : Les résultats numériques fournis sans l'unité correcte seront considérés comme faux. Trois chiffres significatifs sont attendus.

Il est possible de fabriquer industriellement l'éthanol C_2H_5OH par hydratation de l'éthylène (ou éthène) C_2H_4 , issu du vapocraquage d'hydrocarbures, en présence d'un catalyseur acide (procédé Shell). L'équation qui modélise la transformation est ci-dessous. On note K° sa constante d'équilibre.



On se place dans l'approximation d'Ellingham. On donne, à 298 K, les enthalpies molaires standard de formation $\Delta_f H^\circ$ et les entropies molaires standard S° :

Composé	$\Delta_f H^\circ$ (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	S_m° (en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)
Éthylène gazeux	52,3	220
Éthanol gazeux	-235,1	283
Eau gazeuse	-241,8	189

On introduit initialement une mole d'éthylène gaz et une mole d'eau gaz. La transformation est isotherme à la température T et sous la pression totale P . On donne $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ la constante des gaz parfaits.

1. Calculer l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction. Interpréter leur signe.
2. Donner l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction en fonction de la température T .
3. Donner l'expression de la constante d'équilibre $K^\circ(T)$ en fonction de T . Faire l'application numérique pour $T = 400 \text{ K}$.
4. Faire un tableau d'avancement, avec une colonne $n_{tot,gaz}$.
5. Montrer que le quotient réactionnel pour un avancement ξ quelconque est donné par l'expression

$$Q_r = \frac{\xi(2 - \xi)}{(1 - \xi)^2} \left(\frac{P}{P^\circ} \right)^{-1}$$

6. Montrer que l'avancement à l'équilibre ξ_{eq} est solution d'une équation du second degré. (Obtenir l'équation, mais ne pas la résoudre). On prendra $T = 400 \text{ K}$ et $P = 2 \text{ bar}$.
7. Quelle est l'influence d'une augmentation de pression à température constante? Une justification complète est attendue, à partir du quotient réactionnel.
8. Quelle est l'influence d'une augmentation de température à pression constante? Une justification à partir de la loi de Le Chatelier clairement énoncée est attendue.

On souhaite évaluer la température finale à l'intérieur du réacteur. La transformation est supposée adiabatique et monobare. On introduit initialement, à $T_I = 400 \text{ K}$, une mole d'éthylène gazeux et une mole d'eau gazeuse dans le réacteur. La réaction est considérée comme étant totale. La capacité thermique à pression constante du réacteur, notée $C_{p,reacteur}$, vaut $500 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$, et la capacité thermique molaire standard à pression constante de l'éthanol, C_{pm}° (éthanol) est égale à $65 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- a. Montrer que $\Delta H = 0$ pour cette transformation.
- b. En décomposant cette transformation en deux étapes (transformation chimique isotherme, puis élévation de température du réacteur et du produit formé), déterminer l'expression de la température finale T_F en fonction de l'enthalpie standard de réaction et des capacités thermiques.
- c. Faire l'application numérique pour T_F .