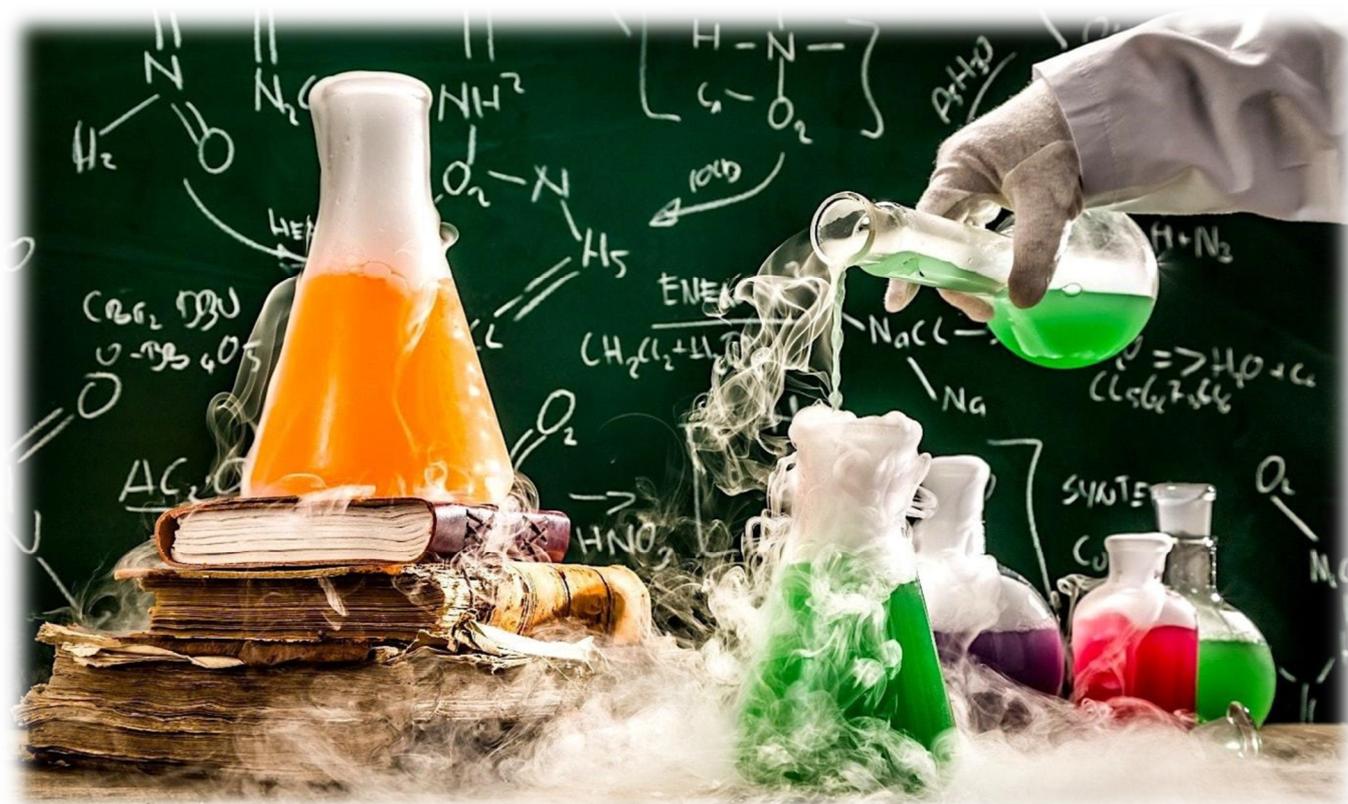




RECUEIL DE TD

CHIMIE

**Transformations de la matière : aspects
thermodynamiques et cinétiques**





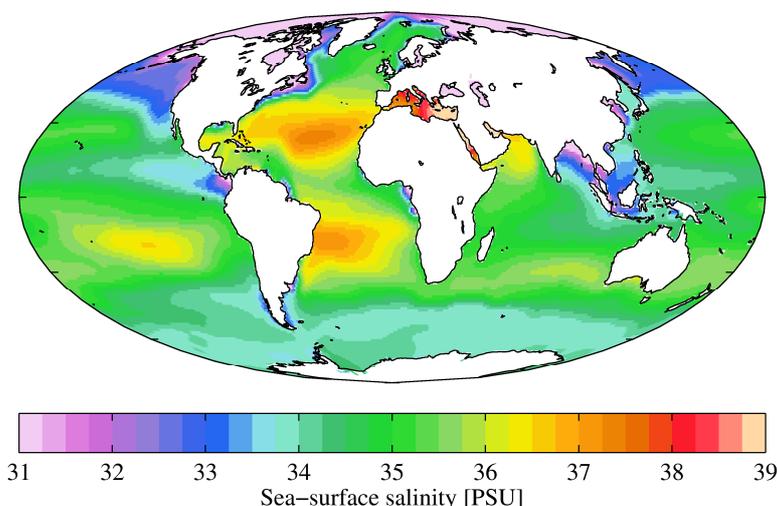
APPLICATIONS DU PREMIER PRINCIPE AUX TRANSFORMATIONS PHYSICO-CHIMIQUES

1. L'eau de mer

Le volume (en mL) d'une solution d'eau salée à 25°C et sous une pression de 1 bar, constituée d'un kg d'eau pure dans laquelle on a introduit n mol de NaCl(s) est donné par $V = 1001,38 + 16,62n + 1,77n^2 + 0,12n^3$.

On donne la masse molaire de NaCl $M = 58,5 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1) La salinité (en g de sel par kg d'eau de mer) à la surface des océans est représentée ci-dessous.



Elle est donc en moyenne de $35 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$. La mer morte est une exception puisqu'elle possède une salinité de $275 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$. Calculer la masse volumique de l'eau salée de la mer morte. Quelle est la conséquence de cette valeur ?

Elle vaut en fait $1240 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ du fait de la présence de chlorure de magnésium. Expliquer pourquoi.

On donne la masse volumique moyenne du corps humain : après exhalation : $1025 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, après inhalation : $945 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

2) Donner l'expression du volume molaire partiel \bar{V}_m de NaCl. Donner sa valeur numérique lorsque l'eau est saturée en NaCl (lorsque l'on introduit plus de 357 g de NaCl(s) par litre d'eau pure), pour $n = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ puis pour $n = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ et enfin pour une solution infiniment diluée.

Comparer avec le volume molaire du chlorure de sodium solide $V_m = 30 \text{ mL} \cdot \text{mol}^{-1}$. Interpréter.

réponses : 1) $\rho = 1206 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 2) $\bar{V}_m = 19,5 \text{ mL} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour $n = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

2. Pression d'explosion

On remplit à 298 K un récipient indéformable calorifugé de volume $V = 5 \text{ L}$ avec un mélange constitué à 20% en volume de $\text{H}_2(\text{g})$ et 80% de $\text{Br}_2(\text{g})$ sous une pression de 1 bar.

La réaction qui a lieu $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) = 2\text{HBr}(\text{g})$ est supposée totale.

On donne son enthalpie standard à 298 K : $\Delta_r H^0(298 \text{ K}) = -72,45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1) On prend pour tous les gaz intervenant $C_{V,m}^0 \approx C_{V,m} \approx \frac{5}{2} R$. Justifier cette valeur.

2) Calculer la température et la pression de l'explosion (à l'équilibre).

réponses : 2) $T_f = 995 \text{ K}$, $p_f = 3,34 \text{ bar}$

3. Transition de phase

On donne l'extrait suivant des tables thermodynamiques :

	phase	$\Delta_f H^0$ (298 K) (kJ · mol ⁻¹)	C_{pm}^0 (298 K) (J · K ⁻¹ · mol ⁻¹)	$\Delta_{vap} H^0$ (kJ · mol ⁻¹)
H ₂	gaz	0	28,8	
CO ₂	gaz	- 393,5	37,1	
H ₂ O	liquide	- 285,8	75,3	40,7
H ₂ O	gaz	- 241,9	33,6	
CO	gaz	- 110,5	29,1	

- 1) Calculer l'enthalpie standard de la réaction $\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} = \text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$ à 700 K en utilisant la table entière.
- 2) Même question en supposant inconnue $\Delta_f H^0[\text{H}_2\text{O(g)}]$ à 298 K.

réponses : 1) $\Delta_r H^0 = -39,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 2) $\Delta_r H^0 = -39,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

4. Titrage d'une base forte par un acide fort

On place un volume $V_0 = 1 \text{ L}$ d'hydroxyde de sodium de concentration $c = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à la température $\theta_0 = 18^\circ \text{C}$ dans un calorimètre de masse équivalente d'eau $\mu = 100 \text{ g}$. On verse avec un débit volumique $q_V = 5 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ une solution d'acide chlorhydrique de concentration $c = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à la température $\theta_0 = 18^\circ \text{C}$. L'enthalpie standard de réaction à 25°C de $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O}$ vaut $\Delta_r H^0 = -114 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

On considère en première approximation que pour toutes les solutions, masse volumique et capacité thermique massique à pression constante sont égales à celle de l'eau pure : $\rho = 1 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ et $c_p = 4,18 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$.

- 1) Calculer la température à l'équivalence.
- 2) Calculer et tracer la température du mélange à la date t : $\theta(t)$.

réponses : 1) $\theta_{\text{equivalence}} = \theta_0 - \frac{cV_0}{(\mu + 2\rho V_0)c_p} \Delta_r H^0 = 31^\circ \text{C}$ 2) $\theta = \theta_0 - \frac{cqt}{[\mu + \rho(V_0 + q_V t)]c_p} \Delta_r H^0$ pour $t \leq t_{\text{equivalence}} = \frac{V_0}{d_V}$

$$\theta = \theta_0 - \frac{cV_0}{[\mu + \rho(V_0 + q_V t)]c_p} \Delta_r H^0 \text{ pour } t \geq t_{\text{equiv.}} = \frac{V_0}{q_V}$$

5. Énergie réticulaire de l'iodure d'argent

On donne :

— les enthalpies standard de formation à 298 K :

	AgI (s)	Ag (g)	I (g)	Ag (s)	I ₂ (s)
$\Delta_f H^0$ (kJ · mol ⁻¹)	- 61,8	284,6	106,8	0	0

— l'enthalpie standard de première ionisation de l'argent atomique à 298 K : $\Delta_{\text{ion}} H^0[\text{Ag (g)}] = 731 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

— l'enthalpie standard d'attachement électronique de l'iode atomique à 298 K : $\Delta_{\text{att}} H^0[\text{I (g)}] = -295 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- 1) Déterminer l'enthalpie standard $\Delta_r H_1^0$ (298 K) de $\text{AgI (s)} \rightarrow \text{Ag (s)} + \frac{1}{2} \text{I}_2\text{(s)}$
- 2) Déterminer l'enthalpie standard $\Delta_r H_2^0$ (298 K) de $\text{Ag(s)} + \frac{1}{2} \text{I}_2\text{(s)} \rightarrow \text{Ag(g)} + \text{I(g)}$
- 3) Représenter le cycle thermochimique (cycle de Born-Haber) permettant de calculer l'enthalpie standard réticulaire de l'iodure d'argent. En déduire l'énergie réticulaire $\Delta_{\text{ret}} H^0$ (298 K) de l'iodure d'argent.
Décomposer le cycle en réactions élémentaires dont on donnera le nom.

réponses : 3) $\Delta_{\text{ret}} H^0$ (298 K) = 889,2 kJ · mol⁻¹

6. Enthalpie de combustion d'un alcane

La combustion d'une mol d'un alcane gazeux, de formule brute générale C_nH_{2n+2} dans une quantité suffisante d'oxygène admet

pour réaction de référence : $C_nH_{2n+2}(g) + \frac{3n+1}{2}O_2(g) \rightarrow nCO_2(g) + (n+1)H_2O(l)$.

On détermine expérimentalement l'enthalpie standard de cette réaction à 298 K : $\Delta_r H^0 = -(657n + 251) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1) Justifier cette relation à partir des valeurs suivantes à 298 K :

- Enthalpie standard de sublimation du carbone graphite : $\Delta_{\text{sub}} H^0(C(\text{graphite})) = 719 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- Enthalpie standard de dissociation de la molécule H_2 : $\Delta_{\text{dis}} H^0(H_2(g)) = 435 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- Enthalpies standard de formation $\Delta_f H^0(CO_2(g)) = -392,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta_f H^0(H_2O(l)) = -285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- Énergies moyennes de liaison $D(C-C) = 360 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $D(C-H) = 418 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Comment expliquer la petite différence obtenue ?

2) Calculer la température de flamme adiabatique d'un mélange $C_2H_6(g)$ /air initialement à 298 K placé à l'air libre où les réactifs sont supposés se trouver en proportions stœchiométriques. La réaction est totale.

On donne :

- $C_{pm}^0(CO_2(g)) = 44,22 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;
- $C_{pm}^0(N_2(g)) = 28,58 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;
- $C_{pm}^0(H_2O(g)) = 33,60 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;
- $C_{pm}^0(H_2O(l)) = 75,32 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;
- $\Delta_{\text{vap}} H^0(H_2O) = 40,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

réponses : 1) $\Delta_r H^0 = -(636,7n + 244,8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 2) $T_f = 2730 \text{ K}$

7. Élaboration d'un ciment

Données : masses molaires $M(\text{Ca}) = 40,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, et, à 298 K :

	CaCO ₃ (s)	SiO ₂ (s)	Ca ₃ SiO ₅ (s)	CO ₂ (g)
$\Delta_f H^0$ (kJ · mol ⁻¹)	- 1206	- 910	- 2930	- 393

	CH ₄ (g)	O ₂ (g)	N ₂ (g)	CO ₂ (g)	H ₂ O(g)
C_{pm}^0 (J · K ⁻¹ · mol ⁻¹)	35,3	29,4	29,1	37,1	33,6

Le ciment Portland (le plus utilisé) est élaboré par réaction dans un four chauffé à 1700 K, d'un mélange de calcaire CaCO₃(s) et d'argile (constitué de SiO₂(s) et Al₂O₃(s)).

Le constituant principal du ciment non hydraté est le silicate de calcium Ca₃SiO₅(s) formé selon la réaction totale : $3CaCO_3(s) + SiO_2(s) = Ca_3SiO_5(s) + 3CO_2(g)$ (réaction 1)

L'énergie nécessaire à cette réaction peut être apportée par la réaction totale :

$CH_4(g) + 2O_2(g) = CO_2(g) + 2H_2O(g)$ (réaction 2) dont on donne $\Delta_r H_2^0(298 \text{ K}) = -803 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1) Calculer la température atteinte par combustion dans les proportions stœchiométriques de CH₄ dans l'air, le système étant initialement à $T = 298 \text{ K}$.

2) On utilise pour réaliser (1) l'énergie dégagée lors du retour à 1700 K du système précédent. Quelle masse de méthane faut-il brûler pour transformer une tonne de calcaire ?

réponses : 1) $T_f = 2680 \text{ K}$ 2) $m_{CH_4} = 67,6 \text{ kg}$



APPLICATIONS DU SECOND PRINCIPE AUX TRANSFORMATIONS PHYSICO-CHIMIQUES

• Équilibres en phase homogène

1. Utilisation des tables

On considère la réaction $\text{CH}_2\text{CH}_2 + \text{Cl}_2 = \text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ en phase gazeuse à 773 K

On donne à 298 K :

	$\Delta_f H^0$ (kJ · mol ⁻¹)	S_m^0 (J · K ⁻¹ · mol ⁻¹)	C_{pm}^0 (J · K ⁻¹ · mol ⁻¹)
$\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{g})$	52,2	219,2	43,5
$\text{Cl}_2(\text{g})$	0	222,7	33,9
$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}(\text{g})$	-129,7	308,0	78,6

- 1) Donner l'expression de $\Delta_r G^0(T)$ dans l'approximation d'Ellingham.
- 2) Quelles erreurs relatives fait-on sur $\Delta_r H^0(773 \text{ K})$; $\Delta_r S^0(773 \text{ K})$ et $\Delta_r G^0(773 \text{ K})$ en utilisant cette approximation ? Conclure.

réponses : 1) $\Delta_r G^0(T) = -181,9 \cdot 10^3 + 133,9T$ (J · mol⁻¹) 2) erreurs relatives respectives sur $\Delta_r H^0(773 \text{ K})$: 0,33% ; sur $\Delta_r S^0(773 \text{ K})$: 0,86% ; sur $\Delta_r G^0(773 \text{ K})$: -0,32% : excellente approximation ici ($\Delta_r C_p^0 = 1,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ petit)

2. Dissociation du tétraoxyde de diazote

La réaction étudiée est : $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})$ sous une pression de 1 bar.

On mesure la densité par rapport à l'air du système à l'équilibre d pour différentes températures :

$T(\text{K})$	318	333	353	373	393	413	453
d	2,34	2,08	1,80	1,68	1,62	1,59	1,59

- 1) Déterminer la relation entre d et le taux de dissociation α de $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$. On donne $M_{\text{N}} = 14 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M_{\text{O}} = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- 2) Calculer la constante K de l'équilibre pour chaque température.
- 3) En déduire le $\Delta_r H^0$ de la réaction.

réponses : 1) $\alpha = \frac{3,172}{d} - 1$ 2) $K = \frac{p}{p^0} \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2}$ 3) $\Delta_r H^0 = 63,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

3. Dissociation du phosgène

La réaction étudiée est : $\text{CO}_2\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ dans une enceinte fermée sans air.

On donne à 100°C la constante de l'équilibre $K = 8 \cdot 10^{-9}$ et l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^0 = 126 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

- 1) Calculer le taux de dissociation α du phosgène à 100°C sous $p = 2 \text{ bar}$.
- 2) A quelle température aurait-on $\alpha = 0,1\%$ sous $p = 2 \text{ bar}$?
- 3) A quelle pression doit-on travailler à 100°C pour avoir $\alpha = 10^{-3}$?

réponses : 1) $\alpha = \sqrt{\frac{K}{K + \frac{p}{p^0}}} = 6,32 \cdot 10^{-5}$ 2) $T = 446 \text{ K}$ 3) $p = 8 \cdot 10^{-3} \text{ bar}$

4. Gazéification du bois 🐦🐦🐦

📄 (fichier gazeification_du_bois.py)

La gazéification du bois est un procédé (anciennement connu sous le nom de gazogène) permettant de faire fonctionner un moteur à explosion avec du bois ou tout combustible solide contenant du carbone, au lieu d'hydrocarbures. Il est basé sur une précombustion incomplète du combustible aboutissant à un gaz riche en monoxyde de carbone CO.

On étudie la combustion rapide d'une mol de CO dans la quantité juste suffisante d'air : $\text{CO(g)} + \frac{1}{2}\text{O}_2\text{(g)} = \text{CO}_2\text{(g)}$.

La température initiale est $T_0 = 298\text{ K}$ et la pression est constante $p = p^0 = 1\text{ bar}$.

	phase	$\Delta_f H^0 (298\text{ K}) (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$C_{pm}^0 (298\text{ K}) (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
CO	gaz	-110500	29,1
CO ₂	gaz	-393500	37,1
O ₂	gaz	0	29,4
N ₂	gaz	0	29,1

- 1) Calculer la température maximale T_f susceptible d'être atteinte par les gaz en considérant la réaction totale, monobare et adiabatique.
- 2) Calculer la température maximale T_f' susceptible d'être atteinte par les gaz en considérant la réaction totale, isochore et adiabatique.

En réalité, vu la température atteinte, la réaction n'est pas totale. On considère en première approximation que la constante d'équilibre de $\text{CO(g)} + \frac{1}{2}\text{O}_2\text{(g)} = \text{CO}_2\text{(g)}$ varie avec la température T selon $K(T) = e^{\frac{a+b}{T}}$ avec $a = -10,4$ et $b = 34040\text{ K}$.

- 3) Calculer la valeur numérique de $\Delta_r C_p^0$ et justifier l'expression de $K(T)$. Estimer $\Delta_r S^0 (298\text{ K})$.
- 4) On appelle α le taux de transformation de CO(g) en CO₂(g), exprimer K en fonction des pressions partielles, puis de α et de la pression totale p .
- 5) Déterminer l'équation numérique permettant de calculer la valeur de α à l'équilibre.

Le code Python `gazeification_du_bois.py` fourni permet d'obtenir la valeur de la température finale. Compléter la fonction `K1(alpha)` renvoyant l'expression de la constante K en fonction de α lorsque $p = p^0$. Les fonctions `Tf(alpha)`

donnant la température finale atteinte en fonction de α et `K2(alpha)` donnant $K[T_f(\alpha)] = e^{\frac{a+b}{T_f(\alpha)}}$ sont fournies. Commenter la valeur numérique obtenue pour α puis pour T_f .

réponses : 1) $T_f = 3\,270\text{ K}$ 2) $T_f = 4\,300\text{ K}$ 3) $\Delta_r C_p^0 = -6,7\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r S^0 (298\text{ K}) = -86,5\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$4) K = \sqrt{\frac{p^0}{p}} \frac{\alpha \sqrt{7-\alpha}}{(1-\alpha)^{\frac{3}{2}}} \quad 5) \text{ résolution numérique } \alpha = 0,801 ; T_f = 2\,520\text{ K}$$

5. Craquage du propane 🐦

On donne à $T = 298\text{ K}$:

	$\Delta_f H^0 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_f G^0 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
C ₃ H ₈ (g)	-103,7	-23,5
C ₃ H ₆ (g)	20,4	62,7

- 1) Calculer la température d'inversion (température T_i pour laquelle la constante de réaction devient égale à 1) de la réaction de craquage : $\text{C}_3\text{H}_8\text{(g)} = \text{C}_3\text{H}_6\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$
- 2) On veut convertir du propane en propène, sous 1 bar, avec un taux de conversion de 95%. A quelle température faut-il travailler ?

réponses : 1) $T_i = 976\text{ K}$ 2) $T = 1142\text{ K}$

● Équilibres en phase hétérogène

6. Équilibres successifs de réduction de Fe_3O_4 (s)

On considère les réactions suivantes, dans un réacteur indéformable de volume $V = 40$ L thermostaté à $\theta = 800$ °C :

(1) : $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) = 3\text{FeO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ de constante $K_1 = 3,22$

(2) : $\text{FeO}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{Fe}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ de constante $K_2 = 0,63$.

On introduit dans le réacteur $n_0 = 4$ mol de $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$ et n mol de $\text{H}_2(\text{g})$. Déterminer le nombre de mol n tel que :

- 1) L'équilibre (1) s'établit ;
- 2) Toute la magnétite $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$ soit transformée en $\text{FeO}(\text{s})$;
- 3) L'équilibre (2) s'établit ;
- 4) Le réacteur contienne un mélange équimolaire en $\text{Fe}(\text{s})$ et $\text{FeO}(\text{s})$. Calculer dans ce cas la pression p dans le réacteur.
- 5) Tracer la courbe $y = p_{\text{H}_2} / p_{\text{H}_2,0}$ en fonction de $x = n / n_0$.

réponses : 1) pas de condition 2) $n = 5,24$ mol 3) $n = 10,35$ mol 4) $n = 25,9$ mol , $p = 57,7$ bar

7. Dissociation du carbonate de calcium dans une enceinte de volume variable

On introduit 0,10 mol de $\text{CaCO}_3(\text{s})$ dans une enceinte de volume V_0 initialement vide, thermostatée à la température T .

La réaction $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ a pour constante d'équilibre $K = 0,20$ à T .

- 1) Donner l'expression du nombre de moles de dioxyde de carbone à l'équilibre en fonction de K et des autres données du problème.
- 2) À l'équilibre, les nombres de moles des trois espèces sont égaux. En déduire la valeur numérique de ce nombre de moles.
- 3) On augmente progressivement le volume V de l'enceinte à partir de la valeur V_0 . Tracer les courbes $p = f(V)$ et $n_{\text{CO}_2(\text{g})} = f(V)$.

réponses : 1) $n_0 = \frac{Kp^0V_0}{RT}$ 2) $n_0 = 0,05$ mol 3) $\text{CaCO}_3(\text{s})$ disparaît pour $V = V_1 = 2V_0$

8. Dissociation de l'oxyde d'argent

On considère l'équilibre $2\text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) = 4\text{Ag}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$

- 1) On mesure $p_{\text{O}_2} = 23,5$ mbar à 371 K. Calculer la constante d'équilibre à cette température.
- 2) Dans un volume $V = 2$ L maintenu à 371 K, on introduit 10 mmol de $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$. Déterminer l'état final.
- 3) Toujours à 371 K, on augmente progressivement le volume du récipient. Quel est l'effet de cette augmentation de volume ? Représenter $p_{\text{O}_2} = f(V)$ et l'avancement molaire de réaction $\xi = g(V)$.
- 4) À l'équilibre du 2), on ajoute 1 mmol de $\text{O}_2(\text{g})$: que se passe-t-il ? Déterminer l'état final.

réponses : 1) $K = 2,35 \cdot 10^{-2}$ 2) $\xi = 1,52 \cdot 10^{-3}$ mol 3) rupture d'équilibre pour $V > V_c = 6,56$ L 4) $\xi' = 5 \cdot 10^{-4}$ mol

9. Équilibre entre l'oxyde de cuivre (II) et l'oxyde de cuivre (I)

On considère l'équilibre $4\text{CuO}(\text{s}) = 2\text{Cu}_2\text{O}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$. On se place dans l'approximation d'Ellingham.

- 1) On mesure les pressions d'équilibre pour deux températures différentes : $p_1 = 4\,660$ Pa pour $T_1 = 1\,223$ K ; $p_2 = 29\,610$ Pa pour $T_2 = 1\,323$ K. En déduire $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$.
- 2) Dans un récipient de volume $V = 10$ L, maintenu à $T_3 = 1\,273$ K, on place 0,1 mole d'oxyde de cuivre (II) $\text{CuO}(\text{s})$, 0,01 mole d'oxyde de cuivre (I) $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$, et n moles de dioxygène. Calculer numériquement l'enthalpie libre standard de réaction initiale $\Delta_r G_i$ du système dans les deux cas suivants : a) $n = 0,01$; b) $n = 0,02$. En déduire le sens d'évolution du système.
- 3) Calculer dans les deux cas a) et b) les quantités de matière des trois constituants à l'équilibre.

réponses : 1) $\Delta_r H^0 = 248,7$ kJ · mol⁻¹ et $\Delta_r S^0 = 177,8$ J · K⁻¹ · mol⁻¹ 2) $\Delta_r G_i^{(a)} = -1470$ J · mol⁻¹ donc évolution dans le sens direct ; $\Delta_r G_i^{(b)} = 5850$ J · mol⁻¹ donc évolution dans le sens inverse 3) cas a) : $n_{\text{CuO}(\text{s})} = 0,094$ mol ; $n_{\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})} = 0,013$ mol ; $n_{\text{O}_2(\text{g})} = 1,15 \cdot 10^{-2}$ mol ; cas b) : $n_{\text{CuO}(\text{s})} = 0,12$ mol ; $n_{\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})} = 0$ mol ; $n_{\text{O}_2(\text{g})} = 0,015$ mol

APPLICATIONS DU SECOND PRINCIPE AUX TRANSFORMATIONS PHYSICO-CHIMIQUES



TRANSITIONS DE PHASE DU CORPS PUR

1. Formation des nuages 🏔️ 🏔️

On étudie l'équilibre eau liquide-eau vapeur. On donne la masse molaire de l'eau $M_e = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et la constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1) En appliquant la formule de Clapeyron, calculer la pression de vapeur saturante de l'eau en fonction de la température T : $p_s(T)$ si on utilise pour l'enthalpie massique de vaporisation l'approximation suivante: $\ell_{\text{vap}} = \alpha$ (Rankine).

2) Pour l'eau entre $T_0 = 273 \text{ K}$ et 293 K , on prend $\ell_{\text{vap}} = \alpha = 2476 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ et on donne $p_s(0^\circ \text{C}) = 0,0061 \text{ bar}$, en déduire la loi $p_s(T)$. Calculer $p_s(20^\circ \text{C})$.

3) Pour la troposphère, on prend $T(z) = T_0(1 - z/H)$, avec $H = 44,0 \text{ km}$ et $T_0 = 293 \text{ K}$. Montrer que $p_{\text{air}}(z) = p_0(1 - \frac{z}{H})^q$ avec $q = 5,13$.

Connaissant $d(0)$, calculer le degré d'hygrométrie $d(z) = p_e(z)/p_s(z)$, où $p_e(z)$ est la pression partielle de l'eau dans l'air à l'altitude z et $p_s(z)$ la pression de vapeur saturante de l'eau à l'altitude z .

On supposera la fraction molaire de l'eau indépendante de l'altitude.

4) Donner les représentations graphiques de $d(z)$ pour $d(0) = 20\%$; $d(0) = 40\%$; $d(0) = 60\%$; $d(0) = 80\%$, et les valeurs des températures correspondant à $d = 100\%$: $T_1 = 262 \text{ K}$ pour $d(0) = 20\%$. $T_2 = 274 \text{ K}$ pour $d(0) = 40\%$. $T_3 = 282 \text{ K}$ pour $d(0) = 60\%$. $T_4 = 288 \text{ K}$ pour $d(0) = 80\%$. Commenter.

réponses : 1) $p_s(T) = 2,06 \cdot 10^6 e^{-5360/T}$ en bar 4) $T_1 = 262 \text{ K}$, $T_2 = 274 \text{ K}$, $T_3 = 282 \text{ K}$, $T_4 = 288 \text{ K}$

2. Compression isochore de la vapeur d'eau 🏠 🏠 🏠

De la vapeur d'eau sèche, prise à $T_i = 573 \text{ K}$ sous une pression $p_i = 10 \text{ bar}$ est refroidie à volume constant jusqu'à la température $T_f = 423 \text{ K}$. La vapeur d'eau sera considérée comme un gaz parfait de masse molaire $M = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

On donne quelques extraits des tables thermodynamiques pour l'eau à 423 K :

— Pression de vapeur saturante $p_s = 4,758 \text{ bar}$; $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$;

— Volume massique du liquide saturant: $v_L = 1,091 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$.

1) Déterminer l'état final en effectuant successivement les trois hypothèses suivantes sur cet état:

— hypothèse 1: toute l'eau est sous phase vapeur, vérifier l'hypothèse;

— hypothèse 2: toute l'eau est sous phase liquide, vérifier l'hypothèse;

— hypothèse 3: équilibre diphasique. Calculer le titre massique en vapeur x et vérifier l'hypothèse.

2) Représenter la transformation dans le diagramme de Clapeyron (p, v) dans lequel on fera apparaître la courbe de saturation.

réponses : 1) avec hypothèse 1 on a $p_f = 7,38 \text{ bar}$; avec hypothèse 2 on a $v_f = 0,265 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$; avec hypothèse 3 on a $x_f = 0,644$: c'est la seule hypothèse vérifiée

3. Point triple de l'ammoniac 🏔️ 🏔️

On donne la pression de vaporisation p_{vap} et de sublimation p_{sub} de l'ammoniac (en mm de mercure) en fonction de la température $\ln p_{\text{vap}} = 19,49 - \frac{3063}{T}$ et $\ln p_{\text{sub}} = 23,03 - 3754/T$.

1) En déduire la température et la pression du point triple de l'ammoniac ainsi que les enthalpies molaires de vaporisation et de sublimation au point triple.

réponses : 1) $T_t = 195,2 \text{ K}$; $p_t = 44,6 \text{ mm Hg}$; $\ell_{\text{vap}}(T_t) = 1,50 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$; $\ell_{\text{sub}}(T_t) = 1,84 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$

4. Bilan entropique

On place une masse m d'eau liquide à $p = 1 \text{ bar}$, $T = 373 \text{ K}$ dans un récipient indéformable de volume V dans lequel on a fait le vide. L'ensemble est placé dans un thermostat à $T = 373 \text{ K}$. On donne la pression de vapeur saturante de l'eau à $T = 373 \text{ K}$: $p_s = 1 \text{ bar}$. On donne l'enthalpie massique de vaporisation $\ell_{\text{vap}}(373 \text{ K}) = 2250 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$.

1) Déterminer la masse maximale d'eau vaporisée m_V . A.N : $V = 1 \text{ L}$.

On a $m > m_V$, calculer le titre en vapeur à l'équilibre x_V . A.N : $m = 1 \text{ g}$.

2) Calculer la variation d'entropie du système ΔS .

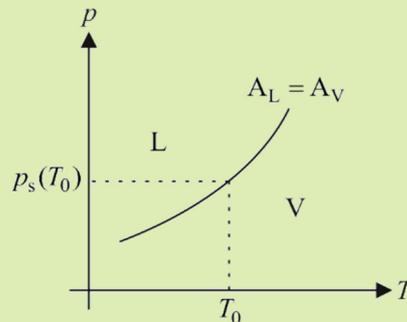
3) Calculer l'entropie reçue S^r et l'entropie produite S^p .

réponses : 1) $m_V = \frac{Mp_s V}{RT} = 0,58 \text{ g}$, $x_V = 0,58$ 2) $\Delta S = m_V \frac{\ell_{\text{vap}}}{T} = 3,50 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 3) $S^r = \frac{m_V \ell_{\text{vap}} - p_s V}{T} = 3,23 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

$\Rightarrow S^p = \Delta S - S^r = \frac{p_s V}{T} = 0,27 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

5. Détente adiabatique réversible d'une vapeur saturante

On effectue la détente adiabatique réversible d'une vapeur saturante d'un corps pur, initialement à la température T_0 , dont l'état thermodynamique est représenté par le point A dans le diagramme d'équilibre (p, T) . La vapeur est assimilée à un gaz parfait de coefficient $\gamma = Cte$.



1) On suppose que la détente provoque l'apparition de vapeur sèche. Sur quelle courbe se déplace alors le point M caractéristique de l'état du système ? Donner son équation et la représenter dans le diagramme (p, T) .

2) Calculer en utilisant la relation de Clapeyron $\left(\frac{dp}{dT}\right)_A$ le long de la courbe d'équilibre diphasique $A_L = A_V$ en fonction de l'enthalpie massique de vaporisation $\ell_{\text{vap}}(T_0)$, de la masse molaire M de A, de la pression de vapeur saturante à T_0 $p_s(T_0)$, de la constante des gaz parfaits R et de T_0 .

3) En déduire le critère pour qu'une détente adiabatique réversible de la vapeur saturante entraîne l'apparition de vapeur sèche sous la forme $T_0 \geq f(\ell_{\text{vap}}(T_0), M, R, \gamma)$.

On donne pour l'eau $\gamma = 1,29$ ainsi que l'enthalpie massique de vaporisation $\ell_{\text{vap}} = A - BT$, avec $A = 3340 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ et $B = 2,93 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

La température critique de l'eau est $T_c = 647 \text{ K}$. Conclure.

réponses : 1) $p = p_0 \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}$ 2) $\left(\frac{dp}{dT}\right)_A = \frac{Mp_s(T_0)\ell_{\text{vap}}(T_0)}{RT_0^2}$ 3) $T_0 > \frac{A}{B + \frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{R}{M}} = 670 \text{ K}$

6. Compression isotherme d'un mélange eau-air

On donne la pression de vapeur saturante de l'eau à 323 K : $p_s = 1,2 \cdot 10^4 \text{ Pa}$.

On considère un volume $V_0 = 2 \text{ L}$ à 323 K composé d'un mélange d'air et d'eau à l'état vapeur avec les pressions partielles $p_{\text{air}0} = 2 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ et $p_{\text{eau}0} = 8 \cdot 10^3 \text{ Pa}$. On donne la constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

On effectue une transformation isotherme réversible en diminuant le volume de moitié.

1) Calculer la pression finale p_1 .

2) Calculer le travail fourni.

réponses : 1) $p_1 = 5,2 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ 2) $W = 38,1 \text{ J}$

7. Transitions de phase d'un fluide de Van Der Waals

(fichier `van_der_waals.py`)

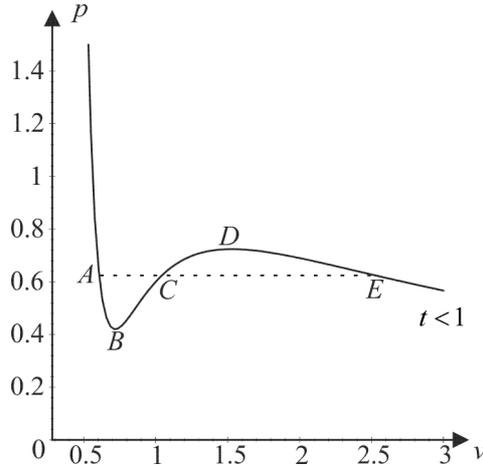
Pour une mol d'un fluide de Van Der Waals, l'équation d'état thermoélastique est $\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$, où V_m est le volume molaire.

- 1) Que valent les coefficients a et b pour un gaz parfait ? Que représentent-ils dans le modèle de Van Der Waals ?
- 2) L'isotherme critique $T = T_c$ dans le diagramme $P = f(V_m)$ présente au point critique de coordonnées $V_m = V_c$, P_c un point d'inflexion à tangente horizontale. Définir la température critique et calculer a , b et R en fonction de P_c , V_c et T_c .
- 3) On pose $p = \frac{P}{P_c}$, $v = \frac{V}{V_c}$ et $t = \frac{T}{T_c}$. L'équation d'état thermoélastique devient $\left(p + \frac{3}{v^2}\right)(3v - 1) = 8t$.

Le programme python `van_der_waal.py` fourni permet de tracer grâce à la fonction `isotherme(t)` l'isotherme $p(v)$ pour une valeur de t donnée comprise entre 0,6 et 1,2.

Tracer des isothermes pour $t > 1$ puis $t = 1$. Commenter à chaque fois l'allure obtenue.

- 4) Recommencer pour $t < 1$. Vérifier que l'on obtient une courbe comme celle-ci-dessous :



Pourquoi la portion BD n'a-t-elle pas de réalité physique ? En déduire l'existence d'un palier AE . Identifier les phases du fluide le long de la courbe.

- 5) Montrer que l'enthalpie libre molaire $G_m = H_m - TS_m$ a la même valeur en A qu'en E . En déduire que l'aire entre le palier et la portion ABC de la courbe est égale à celle entre la portion CDE de la courbe et le palier.

- 6) Le programme python permet d'afficher le réseau des courbes isothermes pour t variant entre 0,6 et 1,2, sans ou avec transition de phase, avec les commandes `trace(1)` ou `trace(2)`.

Expliquer rapidement comment les courbes avec transition de phase ont été obtenues.

Comment s'appelle le lieu des points où il y a rupture de pente ?

réponses : 2) $a = 3P_c V_c^2$, $b = \frac{V_c}{3}$, $R = \frac{8 P_c V_c}{3 T_c}$ 6) Les équations sont résolues par méthode dichotomique. Pour $t < 1$, on

cherche d'abord les valeurs v_1 et $v_2 > v_1$ pour lesquelles $p(v)$ est extrémale. On résout alors $\int_{a(v_3)}^{b(v_3)} p(v) dv = [b(v_3) - a(v_3)] \cdot p(v_3)$

où a et b sont les autres racines de $p(v) = p(v_3) = p_3$, a étant compris entre $\frac{1}{3}$ et v_1 , b entre v_2 et $+\infty$ (une grande valeur comme 100 convient). Une fois v_3 connu, on cherche les valeurs V_1 et $V_2 > V_1$ pour lesquelles $p(v) = p(v_3)$. On a donc finalement en tenant compte de la transition de phase une nouvelle fonction $p'(v) = p_3$ pour $V_1 < v < V_2$ et $p'(v) = p(v)$ ailleurs



PROCÉDÉS INDUSTRIELS CONTINUS

1. Temps de passage

On considère la réaction en phase liquide $A + 2B \rightarrow C + 2D$ d'ordre 1 par rapport à chaque réactif, et de constante $k = 0,025 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, réalisée à 20°C dans un réacteur parfaitement agité ouvert.

Les concentrations en entrée du réacteur sont $[A]_e = [B]_e = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1) Déterminer le temps de passage nécessaire pour une conversion de 60% en B.

réponses : 1)
$$\tau = \frac{[B]_e \alpha_{Bs}}{v} = \frac{\alpha_{Bs}}{2k [B]_e (1 - \alpha_{Bs})(1 - \alpha_{Bs}/2)} = 42,85 \text{ min}$$

2. R.P.A en phase gazeuse

On considère la réaction $2A + B \rightarrow C$ en phase gazeuse (supposée parfaite) et en l'absence de composés inertes.. On note α_{As} le taux de conversion de A en sortie de réacteur.

1) Relier les flux sortants en A, B et C aux flux entrants F_{Ae} et F_{Be} et à α_{As} . Exprimer chaque concentration en sortie $[A]_s$, $[B]_s$ et $[C]_s$, en fonction des débits volumiques d'entrée et de sortie q_{Ve} et q_{Vs} , de α_{As} et des concentrations en entrée $[A]_e$ et $[B]_e$.

Simplifier ces relations dans le cas où les réactifs sont introduits en quantité stœchiométrique.

2) Exprimer le rapport entre q_{Vs} et q_{Ve} en fonction des températures et des pressions d'entrée et de sortie, et de α_{As} . Commenter l'influence de ces paramètres.

réponses : 1)
$$\begin{cases} q_{Vs} [A]_s = q_{Ve} [A]_e (1 - \alpha_{As}) \\ q_{Vs} [B]_s = q_{Ve} \left\{ [B]_e - \frac{1}{2} \alpha_{As} [A]_e \right\} \\ q_{Vs} [C]_s = \frac{1}{2} \alpha_{As} q_{Ve} [A]_e \end{cases} \quad 2) \quad \frac{q_{Vs}}{q_{Ve}} = \underbrace{\frac{p_e T_s}{p_s T_e}}_{\text{physique}} \cdot \underbrace{\left[1 - \frac{2}{3} \alpha_{As} \right]}_{\text{chimie}}$$

3. Cinétique dans un réacteur ouvert

On étudie la cinétique de la réaction $2A(\text{aq}) \rightarrow B(\text{aq}) + C(\text{aq})$ en se plaçant en régime stationnaire à la sortie d'un R.P.A. de volume V_0 . On a en entrée $[A]_e = 1,000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et un débit volumique q_{Ve} .

On suppose que la loi de vitesse est de la forme $v_s = k(T_s) [A]_s^n$.

1) Définir le temps de passage τ dans le réacteur.

On mesure (par une méthode physique ou chimique) la concentration $[A]_s$ en sortie :

τ (min)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$[A]_s$ (mmol · L ⁻¹)	242	180	147	130	115	112	102	93	89	85

2) Exprimer le taux de conversion α_{As} de A en sortie de réacteur en fonction de $[A]_e$ et $[A]_s$.

3) Exprimer la vitesse molaire volumique de la réaction en fonction de $[A]_e$, $[A]_s$ et τ .

4) Montrer que les résultats sont compatibles avec une cinétique d'ordre 2 et en déduire la valeur numérique de $k(T_s)$.

réponses : 2) $\alpha_{As} = 1 - \frac{[A]_s}{[A]_e}$ 3) $v_s = v = \frac{[A]_e - [A]_s}{2\tau}$ 4) Utiliser une régression linéaire, $k(T_s) = e^{1,892} = 6,63 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$

4. R.P.A / R.P

La réaction étudiée est $A(\text{aq}) + B(\text{aq}) \rightarrow C(\text{aq})$. Elle est d'ordre 1 par rapport à chaque réactif. La marche est isotherme et, à la température de travail, la constante de vitesse est $k = 5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. Le débit volumique dans les réacteurs étudiés est $q_V = 10 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$.

On a en entrée $[A]_e = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[B]_e = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On cherche dans tous les cas à obtenir en sortie du système le taux de conversion en A $\alpha = \alpha_{As} = 90\%$. Il faut pour cela dimensionner correctement les réacteurs, c'est-à-dire à calculer leur volume.

1) Un seul R.P.A

— Relier le volume V_0 du réacteur à α , q_V , $[A]_e$ et la vitesse molaire volumique de réaction v .

— En faisant un bilan de la réaction chimique, exprimer les concentrations de A et B en sortie de réacteur. En déduire la valeur numérique de V_0 .

2) **Deux R.P.A en série.** On note V_1 et V_2 les volumes des deux réacteurs, $[A]_1$ et $[B]_1$ les concentrations en sortie du premier réacteur ; $[A]_2$ et $[B]_2$ en sortie du deuxième.

— Donner l'expression de V_1 en fonction de q_V , $[A]_e$, $[B]_e$, k et α_1 , taux de conversion en A dans le premier réacteur, à ce stade inconnu.

— Relier la vitesse v_2 dans le deuxième réacteur aux concentrations $[A]_1$ et $[A]_2$, à q_V et V_2 . En effectuant le bilan de la réaction chimique entre l'entrée du premier réacteur et la sortie du deuxième réacteur, exprimer V_2 en fonction de q_V , $[A]_e$, $[B]_e$, k , α et α_1 .

— On impose que les deux réacteurs soient de même taille. Montrer que α_1 est solution d'une équation polynômiale du troisième ordre dont on donnera la solution numérique.

— En déduire les valeurs numériques de V_1 et V_2 . Conclure sur l'intérêt de travailler avec deux R.P.A en série.

3) **R.P de section constante.** Une section quelconque est repérée par sa distance x à la section d'entrée. On note $v(x)$ et $\alpha_A(x)$ respectivement la vitesse molaire volumique et le taux de conversion en A dans cette section.

— Exprimer le volume dV de la tranche comprise entre x et $x + dx$ en fonction de q_V , $[A]_e$, $[B]_e$, k , α_A et $d\alpha_A$.

— En déduire le volume V_0 du R.P à l'aide d'une intégrale sur α_A . Calculer cette intégrale et donner la valeur numérique de V_0 . Comparer aux deux systèmes précédents.

réponses : 1) $V_0 = \frac{q_V \alpha [A]_e}{v} = \frac{q_V \alpha}{k(1-\alpha)([B]_e - \alpha[A]_e)} = 164 \text{ L}$ 2) $V_2 = \frac{q_V (\alpha - \alpha_1)}{k(1-\alpha)([B]_e - \alpha[A]_e)}$ $\alpha_1 = 0,70$ et $V_1 = V_2 = 36 \text{ L}$

3) $dV = \frac{q_V}{k} \frac{d\alpha_A}{(1-\alpha_A)([B]_e - \alpha_A[A]_e)}$ et $V_0 = \frac{q_V}{k([B]_e - [A]_e)} \ln \left(\frac{[B]_e - \alpha[A]_e}{[B]_e(1-\alpha)} \right) = 34 \text{ L}$