

Équilibres chimiques

Extrait du programme de TSI2

Les transformations chimiques de la matière ont été abordées en classe de TSI1 et le critère d'évolution spontanée d'un système chimique en transformation y a été présenté sans être démontré. En TSI2, la fonction enthalpie libre et le potentiel chimique sont introduits dans la partie 1.2 « Expression différentielle des principes thermodynamiques » et exploités dans cette partie dont le but est d'appliquer les deux principes de la thermodynamique à la transformation physico-chimique afin, d'une part d'aborder les transferts thermiques, et, d'autre part d'établir puis exploiter le critère d'évolution spontanée d'un système.

Seules des transformations physico-chimiques monobares sont envisagées. Pour le calcul des grandeurs standard de réaction, les enthalpies et entropies standard de réaction sont supposées indépendantes de la température en dehors des changements d'états. Les grandeurs standard de réaction permettent la détermination, à une température donnée, de la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre caractéristique d'une réaction, valeur qui était systématiquement donnée en première année. C'est ainsi l'occasion de revenir sur la détermination de la composition d'un système physico-chimique en fin d'évolution.

La notion d'affinité chimique n'est pas utilisée, le sens d'évolution spontanée d'un système hors d'équilibre, à température et pression fixées, est déterminé par le signe de l'enthalpie libre de réaction.

Enfin, l'étude de la modification d'un paramètre (pression, température ou composition) sur l'évolution d'un système chimique et son état d'équilibre permet d'aborder la problématique de l'optimisation d'un procédé chimique.

Les illustrations et applications sont choisies dans le domaine industriel, dans la vie courante et au niveau du laboratoire.

Notions et contenus	Capacités exigibles
5.1. Thermodynamique d'un système siège d'une réaction chimique.	
Grandeur de réaction. État standard. Enthalpie standard de réaction et entropie standard de réaction. Enthalpie standard de formation, état standard de référence d'un élément, entropie molaire standard absolue. Loi de Hess.	Relier entre elles les enthalpie, entropie et enthalpie libre de réaction. Déterminer l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction à l'aide de tables de données thermodynamiques. Associer le signe de l'enthalpie standard de réaction au caractère endothermique ou exothermique de la réaction. Justifier qualitativement ou prévoir le signe de l'entropie standard de réaction.
Effets thermiques pour une transformation monobare : transfert thermique associé à une transformation physico-chimique monobare et monotherme ; variation de température associée à une transformation physico-chimique monobare et adiabatique.	Évaluer la température atteinte par un système siège d'une transformation physico-chimique supposé monobare et adiabatique. Déterminer une enthalpie standard de réaction.
Critère d'évolution, critère d'équilibre dans le cas d'un système chimique dont l'évolution spontanée est modélisée par une seule réaction isotherme et isobare.	Relier l'enthalpie libre de réaction à la constante thermodynamique d'équilibre et au quotient réactionnel. Prévoir le sens d'évolution d'un système chimique à partir de l'enthalpie libre de réaction.
Enthalpie libre standard de réaction. Relation de van 't Hoff.	Déterminer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre à une température quelconque. Exploiter la relation de van 't Hoff fournie dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.

	Déterminer l'évolution de la valeur d'une constante thermodynamique d'équilibre en fonction de la température.
Constante d'équilibre : $K^\circ(T) = Q_{r, \text{eq}}$ Relation de Van't Hoff.	Déterminer la valeur d'une constante d'équilibre thermodynamique d'une réaction par combinaison de constantes d'équilibres thermodynamiques d'autres réactions. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique à une température quelconque. Déterminer le signe de l'enthalpie standard de réaction à partir de la loi de variation de $K^\circ(T)$ avec la température, la relation de Van't Hoff étant fournie. Mettre en œuvre une démarche expérimentale pour déterminer la valeur d'une constante d'équilibre en solution aqueuse.
Optimisation d'un procédé chimique : par modification de la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre ; par modification de la valeur du quotient réactionnel.	Identifier les paramètres d'influence et leur contrôle pour optimiser une synthèse ou minimiser la formation d'un produit secondaire indésirable. <u>Capacité numérique</u> : tracer, à l'aide d'un langage de programmation, le taux d'avancement à l'équilibre en fonction de la température pour un système siège d'une transformation chimique modélisée par une seule réaction.

Mesures et capacités expérimentales

Nature et méthodes	Capacités exigibles
5. Chimie	
Effectuer des bilans d'énergie	Mettre en œuvre une technique de calorimétrie.

Sommaire

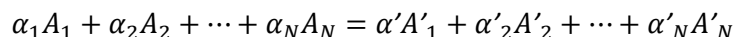
EXTRAIT DU PROGRAMME DE TS12	1
MESURES ET CAPACITES EXPERIMENTALES	2
SOMMAIRE	3
1 GRANDEURS DE REACTION	4
1.1 REACTION CHIMIQUE ETUDIEE	4
1.2 GRANDEURS DE REACTION	5
1.3 ETAT STANDARD	7
1.4 ETAT STANDARD DE REFERENCE	10
2 EFFETS THERMIQUES POUR UNE TRANSFORMATION MONOBARE	12
2.1 TRANSFORMATION PHYSICO-CHIMIQUE MONOBARE ET MONOTHERME	12
2.2 TRANSFORMATION CHIMIQUE MONOBARE ET ADIABATIQUE	12
2.3 TP : DETERMINATION D'UNE ENTHALPIE STANDARD DE REACTION	13
3 EQUILIBRES CHIMIQUES	14
3.1 RAPPELS	14
3.2 EQUILIBRE ET ENTHALPIE LIBRE DE REACTION	14
3.3 EVOLUTION DE LA CONSTANCE D'EQUILIBRE AVEC LA TEMPERATURE	14
3.4 OPTIMISATION D'UN PROCEDE CHIMIQUE	16
4 QUESTIONS DE COURS	18
5 EXERCICES D'APPLICATION	19
5.1 CALCUL D'ENTHALPIE LIBRE DE REACTION	19
5.2 EQUILIBRE DE BOUDOUARD	19
5.3 DU CALCAIRE A LA CHAUX VIVE	19
5.4 AVANCEMENT FINAL DE REACTION	19
5.5 A PROPOS DE L'ACIDE SULFURIQUE : LOI DE HESS ET TEMPERATURE DE FLAMME	19
5.6 DIVERSES EXPRESSIONS DE K_0	20
5.7 SYNTHSE DU METHANOL	20
5.8 PREVISION DU SENS D'EVOLUTION D'UN SYSTEME	20
5.9 EQUILIBRE DE DEACON	20
5.10 VARIATION DE LA CONSTANCE D'EQUILIBRE AVEC LA TEMPERATURE	21
5.11 DISSOCIATION DU PENTACHLORURE DE PHOSPHORE	21
6 EXERCICE TYPE ECRIT : SYNTHSE DE L'AMMONIAC	22
6.1 PRODUCTION DE DIHYDROGENE	22
6.2 PRODUCTION D'AMMONIAC	23
7 EXERCICES TYPE ORAL	24
7.1 TEMPERATURE INITIALE ET TEMPERATURE DE FLAMME	24
7.2 DECOMPOSITION DE L'HYDRAZINE (E3A MP 2015)	24
7.3 CONVERSION DU METHANE	24
8 DM	25
8.1 DM3 POUR LE 25/09/2023	25
8.2 DM4 POUR LE 02/10/2023	27

1 Grandeurs de réaction

1.1 Réaction chimique étudiée

Notre système : mélange de N constituants (appelés A_1 à A_N) de quantité de matière $n_{i,i=1..N}$

Il va subir une transformation chimique donnée par la réaction chimique suivante :



Avec $\alpha_{i,i=1..N}$: coefficients stœchiométriques des réactifs, $\alpha'_{i,i=1..N}$: coefficients stœchiométriques des produits, $A'_{i,i=1..N}$: les produits

1.1.1 Coefficients stœchiométriques algébriques

On peut réécrire la réaction chimique sous la forme suivante :

Avec $\nu_{i,i=1..N}$: coefficients stœchiométriques algébriques (positifs pour les produits, négatifs pour les réactifs)

1.1.2 Avancement et quantité de matière

On peut dresser un tableau d'avancement nous permettant de suivre l'évolution de la transformation donnée par la réaction chimique.

Constituant	A_i	Si réactif	Si produit	Avec coefficient stœchiométrique algébrique
Etat initial				
A l'instant t				

L'avancement de la réaction (en mol) est donc défini par :

Remarques :

C'est une grandeur algébrique.

Toute évolution élémentaire se traduit donc par une variation élémentaire des quantités de matières :

$$dn_i(t) = \nu_i d\xi(t)$$

On va pouvoir faire appel à des grandeurs relatives à l'avancement de la réaction pour étudier ces transformations, et ainsi utiliser une grandeur de réaction, là où on utilisait N grandeurs molaires partielles précédemment. Les nouvelles variables utilisées seront (T, P, ξ) (variables de De Donder). Pour une grandeur extensive, on peut écrire :

1.2 Grandeurs de réaction

1.2.1 Enthalpie de réaction

On cherche à suivre l'évolution de la grandeur extensive, enthalpie H , au cours d'une transformation chimique à température et pression fixées. D'après l'identité d'Euler, on a :

On trouve donc la variation de l'enthalpie $\Delta H(t)$ au cours de la réaction :

Définition : **Enthalpie de réaction** ($J \cdot mol^{-1}$)

Remarques :

Δ_r est appelée opérateur de Lewis, le « r » veut dire réaction.

L'enthalpie de réaction est une grandeur molaire, elle est donc intensive.

L'enthalpie de réaction doit s'accompagner de l'écriture de l'équation de réaction correspondante puisqu'elle dépend de la valeur des coefficients stœchiométriques.

Elle représente la variation d'enthalpie par unité d'avancement d'une transformation chimique à pression et à températures constantes.

On peut calculer l'enthalpie de réaction à l'aide des enthalpies molaires partielles fournies.

Exemple :

Soit la réaction suivante, à 25°C sous 1 bar : $2H_{2(g)} + O_{2(g)} = 2H_2O_{(l)}$

L'enthalpie de réaction est donnée par :

Attention : Ne pas confondre les notations Δ et Δ_r !!!

- ΔH correspond à la variation de la grandeur extensive entre les deux états d'équilibre

- $\Delta_r H$ correspond à la pente de la tangente à la courbe $H(\xi)$ à T et P constantes en un point

1.2.2 Entropie de réaction

On définit l'entropie de réaction de manière analogue.

Définition : **Entropie de réaction** ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)

Remarque :

On peut calculer l'entropie de réaction à l'aide des entropies molaires partielles fournies.

Exemple :

On étudie la réaction de formation du dioxyde de carbone : $CO_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$

Son entropie de réaction s'écrit alors :

1.2.3 Enthalpie libre de réaction

Définition : **Enthalpie libre de réaction** ($J \cdot mol^{-1}$)

1.2.4 Relations entre grandeurs

Par définition : $G = H - T \cdot S$

En dérivant par rapport à l'avancement, à température constante et pression constante :

Remarques :

On peut donc calculer l'enthalpie libre de réaction après avoir calculer l'enthalpie et l'entropie d'une réaction.

Si on dérive l'enthalpie libre de réaction par rapport à T, on retrouve l'opposé de l'entropie de réaction :

1.3 Etat standard

Les tables de données thermodynamiques ne peuvent pas rassembler les données pour toutes les températures et toutes les pressions possibles. Pour pouvoir étudier les différentes transformations chimiques se passant sous les conditions de température T et de pression P , il suffit de rapporter tout constituant physico-chimique à un état particulier, dit **standard**.

1.3.1 Définition

Définition : **Etat standard** d'un constituant à la température T

<i>Etat réel du constituant dans les conditions (P, T)</i>	<i>Etat standard du constituant dans les conditions (P^0, T)</i>
Constituant gazeux pur	
Constituant liquide (ou solide)	
Constituant en solution aqueuse : Solvant (= eau)	
Constituant en solution aqueuse : Soluté	

Remarques :

L'état standard correspond à une pression standard : $P^0 = 1\text{bar} = 10^5\text{Pa}$

Il n'y a pas de température standard.

C'est sous cet état standard que l'on retrouve le constituant dans les tables de données thermodynamiques.

L'état standard dépend de l'état physique du constituant étudié.

On parle d'état hypothétique car : le constituant pur peut ne pas exister à l'état gaz, solide ou liquide sous la pression P^0 à la température T .

Dans l'état hypothétique du soluté à la concentration $c^0 = 1\text{mol.L}^{-1}$, les interactions entre particules sont supposées nulles comme si la dilution était infinie.

Exemples :

<i>Etat réel</i>	<i>Etat standard</i>	<i>Etat réel ou hypothétique</i>
Vapeur d'eau présente dans l'air à 20°C		
Dioxygène présent dans l'air à 20°C		
Mélange eau-méthanol liquide à 20°C		
Eau sous forme de glace à 50°C		

1.3.2 Grandeurs standard de réaction

Les grandeurs standard de réaction sont les valeurs des grandeurs de réaction associées à la réaction chimique où tous les constituants sont pris dans leur état standard, donc sous une pression P^0 .

Définition : Enthalpie standard de réaction ($J \cdot mol^{-1}$)

Remarque :

Nous verrons en partie 2 que le signe de l'enthalpie standard de réaction est lié au signe du transfert thermique, Q .

Définition : Entropie standard de réaction ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)

Remarque :

L'entropie molaire standard d'un corps pur peut être connue de manière absolue à partir de l'entropie du corps pur cristallisé à 0 K qui est nulle.

On retrouve alors les ordres de grandeur des entropies molaires standard des corps purs suivants :

En effet, l'état gazeux est plus désorganisé que l'état solide, d'où une entropie molaire plus importante.

Il est alors possible de prévoir le signe et, même l'ordre de grandeur, de l'entropie standard d'une réaction à partir de la somme des nombres stœchiométriques algébriques des espèces gazeuses, $\sum_i \nu_{i,gaz}$.

$\sum_i \nu_{i,gaz}$	$\Delta_r S^0$	Exemple
$\sum_i \nu_{i,gaz} = 0$		
$\sum_i \nu_{i,gaz} > 0$		
$\sum_i \nu_{i,gaz} < 0$		

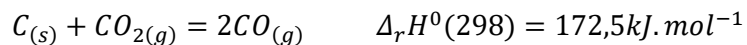
Définition : Enthalpie libre standard de réaction ($J \cdot mol^{-1}$)

1.3.3 Approximation d'Ellingham

Les tables thermodynamiques sont fournies à 25°C. Se pose alors le problème du calcul de l'enthalpie et de l'entropie standard de réaction à une température T quelconque.

Exemple :

Déterminons $\Delta_r H^0(T)$ de la réaction suivante :



Pour $T = 500 \text{ K}$: $\Delta_r H^0(500) = 175 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ soit un écart relation de 1,5 %.

Approximation d'Ellingham :

Remarque :

On se placera dorénavant systématiquement dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.

Voir : Exercice 5.1

1.4 Etat standard de référence

1.4.1 Définition

Définition : **Etat standard de référence** (ESR) d'un constituant à la température T

Remarques :

L'état standard de référence est défini pour une température donnée, et varie selon la température.

L'état standard de référence ne peut être que réel.

Exemples :

<i>Etat réel</i>	<i>Etat standard de référence</i>	<i>Etat réel ou hypothétique</i>
Vapeur d'eau présente dans l'air à 20°C		
Eau sous forme de glace à 50°C		

Cas particuliers :

<i>Constituant</i>	<i>Etat standard de référence</i>
Carbone	
Corps simples dont la température d'ébullition est inférieure à 25°C (O_2 , N_2 , H_2 , Cl_2 ,...)	

Quand pour le même élément à l'état gazeux, il existe plusieurs corps simples (O_3 , O_2), l'état standard de référence est le corps simple de plus faible atomicité. Pour l'oxygène, on prend O_2 .

1.4.2 Réaction standard de formation

Définition : **Réaction standard de formation** d'une espèce chimique, à une température T , dans un état physique donné

Réaction au cours de laquelle une mole de ce corps, dans son état standard, est formée à partir des corps simples correspondant aux éléments qui le constituent, chacun de ces corps simples étant dans son état standard de référence à la température T

Exemple :

- Réaction standard de formation du dioxyde de carbone à T :

- Réaction standard de formation de l'hydroxyde de fer (II) à T :

- Réaction standard de formation de l'oxyde d'aluminium en fonction de la température :

1.4.3 Enthalpie standard de formation

Définition : Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^0$ d'un composé

Remarques :

L'enthalpie standard de formation d'un corps simple dans son état standard de référence est nulle à toute température :

Par convention, à toute température : $\Delta_f H^0(H_{(aq)}^+) = 0$

Les enthalpies standard de formation se déduisent des mesures de chaleurs de réaction, soit directement, soit indirectement, lorsque la réaction standard de formation ne peut être réalisée.

Les tables de données thermodynamiques fournissent généralement $\Delta_f H^0$ à 298 K.

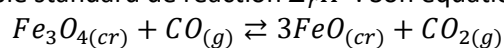
1.4.4 Calculs d'enthalpie standard de réaction

Propriété :

L'enthalpie standard de toute réaction est égale à la somme des enthalpies standards de formation de chaque constituant, affectées du coefficient stœchiométrique algébrique correspondant. Cette relation est aussi connue sous le nom de première **loi de Hess** :

Exemple :

Soit la réaction de réduction de l'oxyde de fer (III), Fe_2O_3 , en oxyde de fer (II), FeO , par le monoxyde de carbone CO . On cherche à déterminer son enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$. Son équation-bilan s'écrit :



Ecrire les équations-bilans des réactions standards de formation des réactifs et des produits participant à la réaction à 298 K :

Réaction standard de formation	Enthalpie standard de formation
	$\Delta_f H^0(Fe_3O_4) = -1118,8 kJ.mol^{-1}$
	$\Delta_f H^0(CO) = -110,5 kJ.mol^{-1}$
	$\Delta_f H^0(FeO) = -272,1 kJ.mol^{-1}$
	$\Delta_f H^0(CO_2) = -393,5 kJ.mol^{-1}$

Enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$:

Voir : Exercice 5.2, 5.3

2.3 TP : Détermination d'une enthalpie standard de réaction

Le compte rendu de TP est à compléter sur Capytale :

<https://capytale2.ac-paris.fr/web/c/7ae5-657337/atr>



2.3.1 Objectif

Le but de ce TP est de mesurer une enthalpie standard de réaction, en utilisant un réacteur adiabatique monobare, c'est-à-dire un calorimètre.

2.3.2 Matériel à disposition

Un calorimètre à vase Dewar

Un thermomètre (-10 à 50°C)

Une éprouvette graduée de 50 mL

Acide chlorhydrique à $C_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

Soude à $C_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

2.3.3 Réaction acido-basique

On s'intéresse à la réaction acide-base :

$$H_3O^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \rightarrow 2H_2O_{(l)}$$

2.3.3.1 Etude théorique

Préciser son caractère exo- ou endothermique. Comment évoluera la température à l'intérieur du calorimètre ?

Effectuer un bilan enthalpique.

Donner l'expression de l'enthalpie standard de réaction à température ambiante $\Delta_r H^0$ en fonction de l'avancement de la réaction ξ_f , de la masse en eau m , de la masse volumique de l'eau μ , de la concentration C_0 , de la capacité thermique massique de l'eau c_{eau} , de la température initiale T_i et de la température finale T_f . On suppose que $H_3O^+_{(aq)}$ et $HO^-_{(aq)}$ sont introduits en proportions stœchiométriques.

On ne tiendra pas compte dans un premier temps de la capacité thermique du calorimètre.

2.3.3.2 Etude expérimentale

Attention : Vous manipulez des acides et des bases concentrées, gants lunettes et blouses sont obligatoires. Il faut de plus être rapide pour limiter les pertes thermiques du calorimètre.

Proposer un protocole pour déterminer l'enthalpie standard de la réaction étudiée.

Appel professeur : Appelez le professeur et présentez votre protocole avant toute réalisation.

Donner la valeur de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0_{mes}$ à température ambiante trouvée expérimentalement.

2.3.3.3 Exploitation des mesures

Commenter les résultats obtenus précédemment en faisant une étude des incertitudes.

On commencera par identifier les grandeurs d'influence.

Puis, on procèdera à une évaluation de type B pour estimer l'incertitude sur ces grandeurs.

Enfin, on pourra propager ces incertitudes pour évaluer l'incertitude-type $u(\Delta_r H^0_{mes})$ sur $\Delta_r H^0_{mes}$. On donnera une incertitude-type avec deux chiffres significatifs.

Une valeur de référence de l'enthalpie standard de réaction nous est donnée, $\Delta_r H^0_{ref}$. Comparer les deux valeurs à l'aide de leur écart normalisé.

Conclure.

On a fait le choix de négliger la capacité thermique du calorimètre. Est-ce une erreur ?

2.3.3.4 Pour aller plus loin

La mesure des volumes de $H_3O^+_{(aq)}$ et $HO^-_{(aq)}$ introduits, que l'on appellera V_1 et V_2 n'apparaît pas dans la formule qui nous a permis de trouver $\Delta_r H^0_{mes}$. Cependant, une erreur de mesure sur ces valeurs peut-elle influencer grandement le résultat ?

Données :

- Capacité thermique massique de l'eau : $c_{eau} = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$
- Enthalpie standard de la réaction acido-basique à 298 K : $\Delta_r H^0_{ref} = -57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Masse volumique de l'eau : $\mu = 1 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$

3.3.2 Détermination de constantes d'équilibres en solution aqueuse

Le compte rendu de TP est à compléter sur Capytale :

<https://capytale2.ac-paris.fr/web/c/3c74-686211/atr>



3.3.2.1 Objectif

Le but de ce TP est de mesurer une constante d'équilibre tout en faisant varier la température du mélange.

3.3.2.2 Matériel à disposition

bécher de 100 mL	solution d'acide éthanóïque CH_3COOH de concentration $C_A = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$
éprouvette graduée de 50 mL	Ph-mètre étalonné
conductimètre étalonné	Plaque chauffante + casserole + thermomètre

3.3.2.3 Etude de la solution d'acide éthanóïque

Cette étude comporte des questions pour vous aider à définir votre protocole et à déterminer la valeur de la constante d'équilibre recherchée. Vous ne devez donc pas y répondre dans votre compte-rendu tel quel mais utiliser vos réponses pour construire un compte rendu cohérent.

Nous avons à notre disposition une solution d'acide éthanóïque CH_3COOH de concentration $C_A = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

Ecrire la réaction entre l'acide éthanóïque CH_3COOH avec l'eau H_2O . A quel type de réaction avons-nous affaire ?

Réaliser un tableau d'avancement de la réaction.

Exprimer la constante d'acidité K_A en fonction de la concentration de chacune des espèces présentes à l'équilibre.

Ecrire la relation reliant la constante d'acidité K_A à ξ_f , C et V , volume de la solution.

3.3.2.4 Mesure de la constante d'équilibre par conductimétrie

Quels sont les ions présents lors de l'équilibre chimique ?

En déduire l'expression de la conductivité σ .

A l'état d'équilibre, écrire l'expression entre l'avancement ξ_f et $\lambda_{CH_3COO^-}$, $\lambda_{H_3O^+}$, σ et le volume V .

Ecrire la relation reliant la constante d'acidité K_A à σ , C , $\lambda_{CH_3COO^-}$ et $\lambda_{H_3O^+}$.

Verser un volume d'environ $V = 50,0 \text{ mL}$ de cette solution dans un bécher.

Relever la température T_0 de la solution. Mesurer la conductivité de la solution. Préciser son incertitude-type.

En passant par une méthode conductimétrique que l'on précisera, mesurer la constante d'équilibre de la solution $K_{A,mes}(T_0)$. On précisera l'incertitude-type associée trouvée en propageant l'incertitude sur la conductivité par une simulation de Monte Carlo.

Comparer la mesure de $K_{A,mes}(T_0)$ à la valeur de référence, $K_{A,ref}$.

Données :

- Conductivités molaires ioniques : $\lambda_{CH_3COO^-} = 4,09 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
 $\lambda_{H_3O^+} = 35,0 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

- Constante d'acidité du couple $(CH_3COOH_{(aq)}/CH_3COO^-_{(aq)})$ à 298 K : $K_{A,ref} = 1,8 \cdot 10^{-5}$

3.3.2.5 Evolution de la constante d'équilibre avec la température

On place maintenant la même solution dans deux bains thermostatés l'un à $T_1 = 35^\circ\text{C}$ et l'autre à $T_2 = 50^\circ\text{C}$.

Relever la conductivité de chacune des solutions.

En déduire les valeurs de la constante d'équilibre $K_{A,mes}(T_1)$ et $K_{A,mes}(T_2)$.

Comparer les valeurs $K_{A,mes}(T_0)$, $K_{A,mes}(T_1)$ et $K_{A,mes}(T_2)$ entre elles.

En déduire dans un premier temps le signe de l'enthalpie standard de cette réaction $\Delta_r H^0$.

Puis, déterminer sa valeur à partir de vos mesures de deux manières différentes.

Chaque mesure devra être accompagnée de son incertitude.

Conclure.

3.3.2.6 Pour aller plus loin

Il est aussi possible de trouver l'entropie standard de cette réaction $\Delta_r S^0$. Expliquer.

3.3.2.7 Rappels

3.3.2.7.1 Réactions acido-basiques

Un acide fort est un acide totalement dissocié en solution aqueuse. La réaction entre l'acide fort et l'eau est totale.

Un acide faible est un acide dont la réaction avec l'eau est limitée.

La constante d'acidité K_A d'un couple acido-basique est définie comme la constante d'équilibre associée à l'équation

de réaction entre l'acide du couple et l'eau : $HA + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$ $K_A = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]}$ $pK_A = -\log K_A$

Le pH est défini à partir de l'activité des ions H_3O^+ , soit en solution diluée : $pH = -\log[H_3O^+]$

3.3.2.7.2 Conductimétrie

Une solution ionique (composée d'ions), aussi appelée électrolyte, est conductrice de l'électricité. La mesure conductimétrique permet de mesurer les propriétés conductrices d'une telle solution.

En pratique, on détermine la conductance G d'un volume d'une solution à l'aide d'une cellule de mesure constituée de deux plaques parallèles de surface immergée S et séparées d'une distance l telle que : $G = \frac{\sigma S}{l}$ avec σ conductivité de la solution.

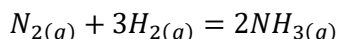
La valeur de la conductivité σ peut être calculée à partir des conductivités molaires ioniques λ_i des ions qui composent cette solution, ainsi que de leur concentration $[X_i]$: $\sigma = \sum_i \lambda_i [X_i]$.

3.4.1 Capacité numérique

But : tracer le taux d'avancement à l'équilibre en fonction de la température pour un système siège d'une transformation chimique modélisée par une seule réaction.

Exemple : Synthèse de l'ammoniac

On étudie la réaction suivante :



On prendra les hypothèses suivantes :

- Composition initiale : $n_0(N_{2(g)}) = 1 \text{ mol}$, $n_0(H_{2(g)}) = 3 \text{ mol}$ (proportions stœchiométriques)
- Pression P_{tot} du système constante
- Température T du système variable sur la plage $[300 \text{ K}, 1200 \text{ K}]$
- Approximation d'Ellingham

Données thermodynamiques à 298 K :

Espèce chimique	$\Delta_f H_i^0 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	$S_{m,i}^0 \text{ (J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}\text{)}$
$N_{2(g)}$		192
$H_{2(g)}$		131
$NH_{3(g)}$	-45,9	193

- 1) Déterminer l'enthalpie et l'entropie standard de la réaction $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ respectivement. On justifiera les valeurs de $\Delta_f H_{N_{2(g)}}^0$ et $\Delta_f H_{H_{2(g)}}^0$.
- 2) Que vaut alors l'enthalpie libre standard de la réaction, $\Delta_r G^0$? La relier à la constante d'équilibre de la réaction, $K^0(T)$.
- 3) Faire un tableau d'avancement de la réaction. On fera apparaître ξ , l'avancement de la réaction à un instant t et ξ_{eq} , l'avancement à l'équilibre.
- 4) Donner l'expression de la constante d'équilibre $K^0(T)$ en fonction des pressions partielles des gaz dans un premier temps, puis en fonction des quantités de matières des gaz. On notera :
 - $P(A_i)$: la pression partielle de l'espèce chimique A_i , $P_{eq}(A_i)$ à l'équilibre
 - $n(A_i)$: la quantité de matière de l'espèce chimique A_i à un instant t , $n_{eq}(A_i)$ à l'équilibre
 - n_{tot} : la quantité de matière totale gazeuse
- 5) On définit le taux d'avancement de la réaction par : $\tau = \frac{\xi}{\xi_{max}}$. Exprimer $K^0(T)$ en fonction de τ_{eq} , P_{tot} et P^0 .
- 6) Comment peut-on alors déterminer le taux d'avancement à l'équilibre τ_{eq} ?
- 7) Pour une pression P_{tot} donnée, il est possible de déterminer le taux d'avancement sur la plage de température considérée par dichotomie. Un programme est fourni au lien suivant :

<https://capytale2.ac-paris.fr/web/c/4d49-688740/atr>

Compléter le programme et l'enregistrer.

- 8) Pourquoi dans la fonction `zero_DrG(T,P)` l'initialisation des variables gauche et droite est :

gauche = 0.0001

droite = 0.9999

- 9) Il est possible d'utiliser la fonction `scipy.optimize.bisect` pour réaliser cette recherche par dichotomie. Proposer dans le même fichier une résolution l'utilisant dans le cas où la température $T = 800 \text{ K}$ et la pression $P_{tot} = 125 \text{ bar}$. Comparer les résultats des deux méthodes.
- 10) Comment varie le taux d'avancement à l'équilibre en fonction de la température ? en fonction de la pression ? Commenter.

Pour vous aider, cette capacité numérique s'appuie sur la capacité numérique « Déterminer l'état final d'un système » vu en TSI1 et que vous pouvez retrouver sur Moodle au lien suivant :

<https://lgt-jules-ferry-06414-moodle.atrrium-sud.fr/mod/folder/view.php?id=12584>

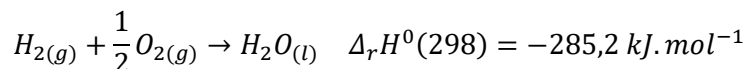
4 Questions de cours

- 1) Définir l'enthalpie, l'entropie et l'enthalpie libre de réaction en fonction des grandeurs molaires et en fonction de l'avancement.
- 2) Comment peut-on relier l'enthalpie, l'entropie et l'enthalpie libre de réaction ?
- 3) Définir l'état standard d'un constituant chimique. En déduire les expressions de l'enthalpie, l'entropie et l'enthalpie libre standard de réaction.
- 4) Comment peut-on prévoir le signe de l'entropie standard de réaction ?
- 5) Définir l'état standard de référence d'un constituant chimique. Définir l'enthalpie standard de formation. Donner la valeur de l'enthalpie standard de formation de corps simples.
- 6) Donner la loi de Hess. Qu'est-ce que l'approximation d'Ellingham ?
- 7) Comment peut-on relier le transfert thermique qui s'effectue lors d'une réaction chimique à l'enthalpie standard de réaction lors d'une transformation monotherme et monobare ? Que peut-on dire si la transformation est adiabatique et isobare ? Comment qualifier une réaction chimique en fonction du signe de son enthalpie standard de réaction ?
- 8) Comment peut-on prévoir le sens d'évolution d'une réaction chimique à partir de l'enthalpie libre si cette dernière est isotherme et isobare ? Relier l'enthalpie libre de réaction à la constante d'équilibre et au quotient réactionnel. Que vaut-elle à l'équilibre ?
- 9) Donner la relation entre enthalpie libre standard de réaction et constante d'équilibre. Donner la relation isobare de Van't Hoff. Si l'enthalpie standard de réaction est constante, l'intégrer entre deux températures T_1 et T_2 . Qu'appelle-t-on température d'inversion ?
- 10) Donner la loi de Van't Hoff et l'expliquer.
- 11) Donner la loi de Le Chatelier et l'expliquer.

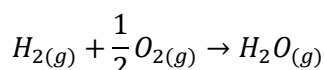
5 Exercices d'application

5.1 Calcul d'enthalpie libre de réaction

On considère la réaction d'équation-bilan :



- 1) Déterminer l'entropie standard de réaction à 298 K. Pouvait-on prévoir son signe ?
- 2) Déterminer l'enthalpie libre standard de cette réaction à 298K.
- 3) Déterminer l'enthalpie libre standard de cette réaction à 1000K. On se placera dans le cadre de l'approximation d'Ellingham et on supposera qu'enthalpie et entropie standard de réaction sont indépendants de la température.
- 4) A 100°C, l'eau se vaporise : $\Delta_{vap} H^0 = 43,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Quelle erreur fait-on à la question précédente ? Calculer la valeur de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0(373)$ après vaporisation de l'eau qui correspond donc à la réaction suivante :

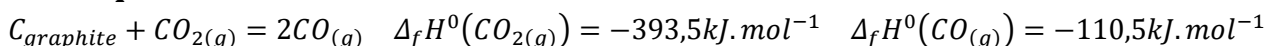


- 5) Tracer le graphe $\Delta_r H^0 = f(T)$ pour $T \in [25^\circ\text{C}, 200^\circ\text{C}]$.

Données : à 25°C (en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

	$O_{2(g)}$	$H_{2(g)}$	$H_2O_{(l)}$
Entropie molaire standard S_m^0	205,0	130,6	188,7

5.2 Equilibre de Boudouard

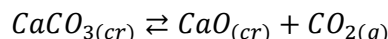


Calculer pour l'équilibre de Boudouard (sens 1) l'enthalpie standard de réaction : $\Delta_r H^0$

Préciser son caractère exo ou endothermique.

5.3 Du calcaire à la chaux vive

Le calcaire est principalement constitué de carbonate de calcium $CaCO_{3(cr)}$; par chauffage, il conduit à l'oxyde de calcium ou chaux vive $CaO_{(cr)}$ selon l'équation-bilan :



Déterminer l'enthalpie $\Delta_r H^0$, l'entropie $\Delta_r S^0$ et l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^0$ de réaction à 298 K.

Données : à 298 K

	$CO_{2(g)}$	$CaO_{(cr)}$	$CaCO_{3(cr)}$
$\Delta_f H^0 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-394	-634	-1207
$S_m^0 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	214	40	90

5.4 Avancement final de réaction

Soit la synthèse de l'eau : $2H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2H_2O_{(g)}$

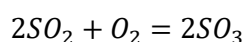
Cette réaction est quasi-totale à 25°C.

- 1) On part à l'état initial d'un mélange équimolaire de 1 mole de dihydrogène et de dioxygène. En déduire l'avancement final de réaction ξ_f .
- 2) Même question si l'on part d'un mélange équimolaire de dihydrogène et d'air.
- 3) Quelle est l'énergie thermique libérée lors de la formation d'un kg d'eau à une température constante, sous pression atmosphérique ?

Donnée : $M(H_2O) = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r H^0(298\text{K}) = -570,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

5.5 A propos de l'acide sulfurique : loi de Hess et température de flamme

Une étape importante de synthèse industrielle de l'acide sulfurique est l'oxydation du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre par le dioxygène de l'air. Cette réaction démarre à $T = 700 \text{ K}$ sous une pression de 1 bar :



Données à 298 K:

	$SO_{2(g)}$	$O_{2(g)}$	$SO_{3(g)}$	$N_{2(g)}$
Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^0$ en kJ.mol^{-1}	-297	0	-396	0
Capacité thermique molaire standard $C_{p,m}^0$ en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	39,9	29,4	50,7	29,1

1) Calculer à 298 K l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0(298)$.

Pour les questions suivantes, on se place dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.

2) On part de 10 moles de SO_2 , 10 moles de O_2 , 40 moles de N_2 . On obtient à l'équilibre 9 moles de SO_3 . Donner l'avancement de la réaction et la composition du système à l'équilibre.

3) En supposant que la réaction se déroule dans un réacteur monobare adiabatique, déterminer la température finale du système.

5.6 Diverses expressions de K^0

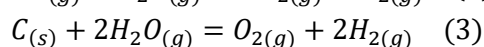
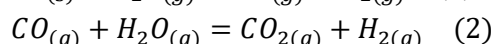
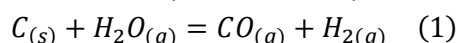
1) Soit la réaction d'équation-bilan : $2SO_{2(g)} + O_{2(g)} = 2SO_{3(g)}$ Donner l'expression de sa constante d'équilibre en fonction des pressions partielles des gaz, puis en fonctions des quantités de matières des gaz. On notera P , la pression totale du mélange et n la quantité totale de matière gazeuse.2) Soit la réaction d'équation-bilan : $FeO_{(cr)} + CO_{(g)} = Fe_{(cr)} + CO_{2(g)}$

Donner l'expression de sa constante d'équilibre en explicitant toutes les hypothèses.

3) Soit la réaction d'équation-bilan : $CH_3COOH_{(aq)} + H_2O = CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

Donner l'expression de sa constante d'équilibre en explicitant toutes les hypothèses.

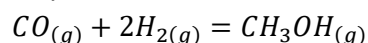
4) Soit un système siège de plusieurs réactions chimiques dont les équations-bilans sont linéairement dépendantes :



Exprimer la constante d'équilibre de la réaction (3) en fonction des deux autres.

5.7 Synthèse du méthanol

Soit la réaction, en phase gazeuse, de synthèse du méthanol :

La réaction se fait à $T = 309^\circ\text{C}$, sous $P = 167\text{bar}$, à partir d'une mole de CO et de deux moles de dihydrogène. Etablir l'expression donnant la constante d'équilibre si $\xi_{eq} = 0,50\text{ mol}$.

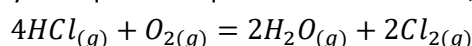
5.8 Préviation du sens d'évolution d'un système

Soit l'équilibre hétérogène : $4CuO_{(s)} = 2Cu_2O_{(s)} + O_{2(g)}$ On donne K^0 supposé indépendant de T : $K^0 = 0,1218$ Dans un récipient de volume $V = 10\text{L}$, maintenu à $T = 1273\text{K}$, on place : 0,1 mol de CuO , 0,01 mol de Cu_2O et n mol de O_2 .1) Calculer numériquement le quotient réactionnel initial Q_r dans les 2 cas suivants : $n = 0,01$ et $n = 0,02$.

Prévoir dans chaque cas le sens d'évolution. Calculer l'enthalpie libre de réaction pour les 2 cas de figure. Commenter.

2) Déterminer dans les deux cas ξ_f puis les quantités des trois constituants à l'équilibre.

5.9 Equilibre de Deacon

Calculer, à 298 K, la constante thermodynamique de l'équilibre K^0 de Deacon, d'équation-bilan :Données : à 25°C

	$HCl_{(g)}$	$O_{2(g)}$	$H_2O_{(g)}$	$Cl_{2(g)}$
$\Delta_f H^0 (\text{kJ.mol}^{-1})$	-92,3	0	-241,8	0

$S_m^0 \text{ (J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$	186,8	205,0	188,7	223,0
--	-------	-------	-------	-------

5.10 Variation de la constante d'équilibre avec la température

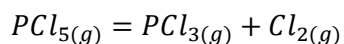
On a l'équilibre : $N_2O_{4(g)} = 2NO_{2(g)}$ $K^0(320K) = 0,674$

Sur l'intervalle $[300K; 320K]$, l'enthalpie standard de cette réaction est égale à : $\Delta_r H^0 = 57,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$

- 1) Déterminer $K^0(300K)$. Comparer à la valeur à 320 K. Pouvaient-on prévoir cette évolution ?
- 2) En déduire l'entropie standard de cette réaction $\Delta_r S^0$ constante sur l'intervalle $[300 \text{ K} ; 320 \text{ K}]$.

5.11 Dissociation du pentachlorure de phosphore

On considère la dissociation du pentachlorure de phosphore PCl_5 , selon l'équation-bilan :



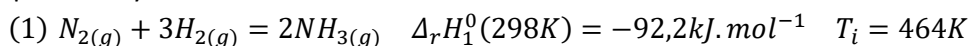
A 190°C , $K^0 = 0,240$ pour cet équilibre. A 190°C , 1 mole de pentachlorure de phosphore est introduit pur dans une enceinte, dont la pression P est maintenue constante et égale à 1,00 bar.

- 1) Déterminer la pression partielle de chacun des gaz à l'équilibre.
- 2) Y a-t-il un intérêt à augmenter la pression P à 2 bar ?

6 Exercice type écrit : Synthèse de l'ammoniac

L'azote est un élément essentiel à l'industrie des engrais. Malheureusement, il n'existe pratiquement pas de composés azotés sous forme de gisements économiquement exploitables et il est donc nécessaire de recourir à une synthèse industrielle. Pour des raisons de coût, les composés azotés recherchés sont synthétisés à partir d'ammoniac, dont 75% de la production annuelle mondiale, qui dépasse les 100 millions de tonnes, est consommée par l'industrie des engrais.

On prendra l'exemple de la synthèse d'ammoniac selon la réaction :



On appelle T_i la température d'inversion telle que : $K_1^0(T_i) = 1$.

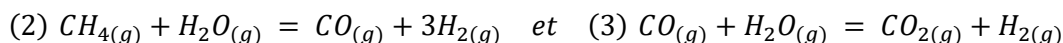
Données :

	$\text{N}_{2(g)}$	$\text{H}_{2(g)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{NH}_{3(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{CO}_{(g)}$	$\text{CO}_{2(g)}$	$\text{CH}_{4(g)}$	$\text{C}_{(s)}$
$\Delta_f H^0 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0	0	0	-46,3	-241,8	-110,5	-393,5	-74,8	0
$S_m^0 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	191,5	130,6	205	192,5	188,7	197,9	213,6	186,2	5,7

6.1 Production de dihydrogène

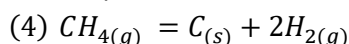
La production de dihydrogène nécessaire à la synthèse de l'ammoniac s'effectue par reformage du méthane en deux étapes :

- reformage primaire où se déroulent principalement les réactions :



La figure 1 donne l'évolution des constantes d'équilibre de chacune de ces réactions en fonction de la température.

Une réaction parasite endothermique peut aussi de produire, selon :



En pratique, on travaille à une pression de 25-30 bars. A la fin du reformage primaire, environ 90% du méthane est converti.

- reformage secondaire avec la réaction : (5) $\text{CH}_{4(g)} + \text{O}_{2(g)} = \text{CO}_{(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$

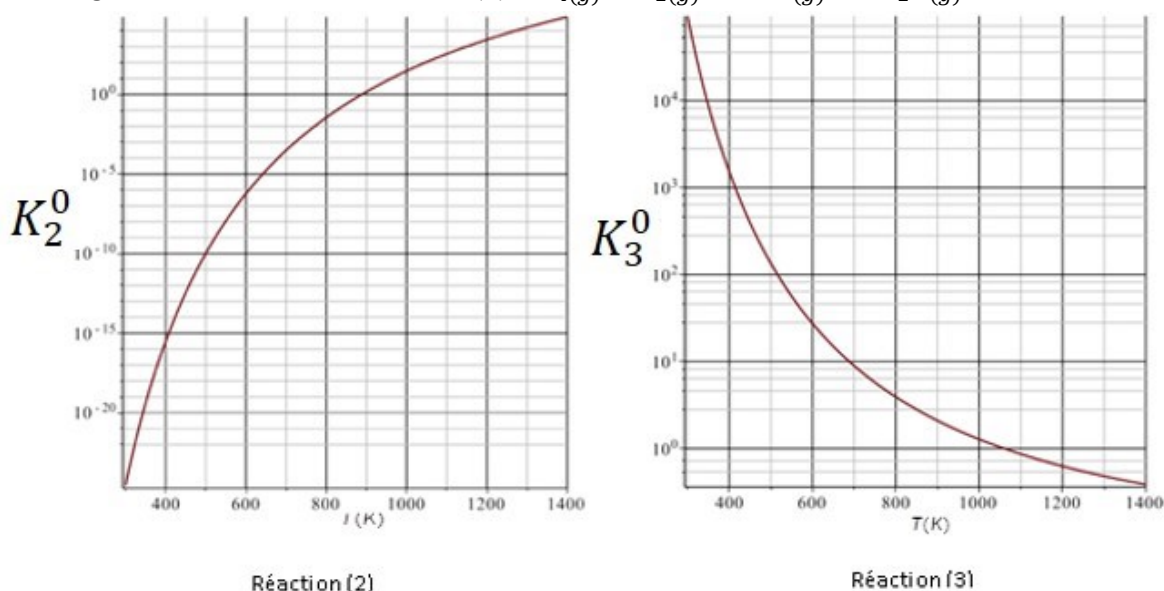
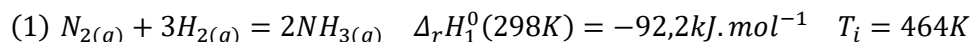


Figure 1. Evolution des constantes d'équilibre des réactions (2) et (3) en fonction de la température

- 1) Vérifier qualitativement l'évolution des constantes d'équilibres K_2^0 et K_3^0 avec la température.
- 2) Déterminer la température pour laquelle la réaction parasite (4) devient problématique.
- 3) Proposer, en le justifiant, un ordre de grandeur pour la température de fonctionnement du reformage primaire. Commenter le choix de la pression de travail.

6.2 Production d'ammoniac

On rappelle que la synthèse d'ammoniac se fait selon la réaction :



On suppose que les réactifs sont introduits en proportion stœchiométriques.

Le tableau 1 donne des valeurs du taux de conversion relatif à la réaction (1) en fonction de la température et de la pression.

On opère à des pressions élevées (200 à 300 bars) et une température de l'ordre de 500°C, cette température étant une température de compromis.

	P = 10 bar	P = 100 bar	P = 200 bar	P = 300 bar
T = 200°C	70,8	90,4	93,1	94,4
T = 400°C	13,3	51,5	63,5	69,5
T = 500°C	5,2	31,2	44,3	52,0
T = 700°C	1,2	10,7	18,6	24,6

Tableau 1. Taux d'avancement τ_{eq} théorique (en %) de la synthèse de NH_3 pour une transformation se faisant dans les proportions stœchiométriques à P et T.

Sur les graphes suivants (figure 2 et 3), on peut visualiser le compromis de température choisi et l'intérêt de travailler à haute pression.

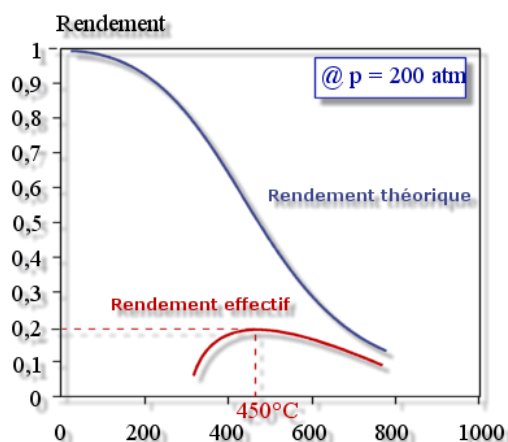


Figure2

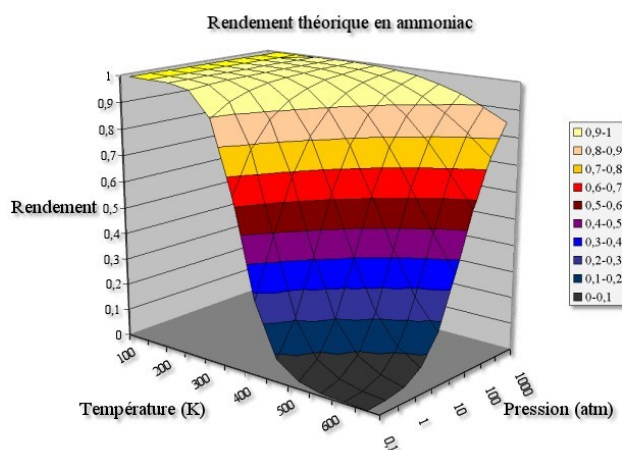


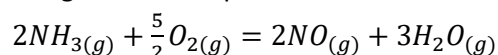
Figure3

- 4) Expliquer qualitativement l'évolution du rendement théorique avec la température à pression constante.
- 5) Retrouver la valeur de température d'inversion T_i . Commenter la température choisie pour la synthèse.
- 6) Expliquer la démarche permettant l'obtention du tableau 1 ci-dessus. On pourra relier le taux d'avancement à l'équilibre τ_{eq} à T et P en utilisant la constante d'équilibre de la réaction.
- 7) Commenter l'ordre de grandeur de pression choisi pour la synthèse.
- 8) On peut améliorer le rendement par un recyclage du diazote et du dihydrogène, mais aussi en limitant la présence de gaz inertes dans le réacteur. Expliquer.

7 Exercices type oral

7.1 Température initiale et température de flamme

On considère la réaction en phase gazeuse sous pression constante de 10^5 Pa :



On fait cette réaction dans une enceinte adiabatique. La réaction est supposée totale. On donne son enthalpie standard à 300 K : $\Delta_r H^0(300\text{K}) = -460,2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

On introduit à la température $T_1 < 300\text{ K}$, 2 moles d'ammoniac, 2,5 moles de dioxygène et 10 moles de diazote.

Calculer T_1 pour que la température finale soit de 1300 K. On supposera que la réaction rapide a lieu à 300 K.

Données :

Capacité thermique molaire à pression constante	$\text{O}_{2(g)}, \text{N}_{2(g)}, \text{NO}_{(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{NH}_{3(g)}$
$C_{p,m}$ en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	27,2	34,3	28

7.2 Décomposition de l'hydrazine (e3a MP 2015)

Aujourd'hui, l'hydrazine est généralement utilisée seule comme monergol dans les moteurs à faible poussée (mais grande précision) permettant le positionnement sur orbite des satellites. La poussée est alors assurée par décomposition catalytique de l'hydrazine et non par combustion.

L'énergie chimique est fournie par les réactions de décomposition de l'hydrazine liquide en ammoniac et diazote gazeux : $3\text{N}_2\text{H}_{4(l)} \rightarrow 4\text{NH}_{3(g)} + \text{N}_{2(g)}$

1) Justifier que l'enthalpie standard de formation du diazote gazeux est nulle.

2) Déterminer l'enthalpie standard de la réaction $\Delta_r H^0$ de décomposition de l'hydrazine liquide en ammoniac et diazote gazeux.

3) La réaction est-elle endothermique ou exothermique ?

On considère que la variation d'enthalpie ΔH due à la décomposition de l'hydrazine est totalement utilisée pour la propulsion d'un satellite.

4) Déterminer l'enthalpie ΔH_0 libérée à température constante par la décomposition d'un volume V_0 d'hydrazine en fonction de $M_{\text{N}_2\text{H}_4}$, $\rho_{\text{N}_2\text{H}_4}$, V_0 et $\Delta_r H^0$. Effectuer l'application numérique pour $V_0 = 1\text{ L}$.

5) En déduire le volume d'hydrazine à embarquer pour assurer le positionnement (nécessitant une énergie $E = 24\text{ MJ}$) d'un satellite sur son orbite.

Données : à 298 K

	$\text{NH}_{3(g)}$	$\text{N}_2\text{H}_{4(g)}$
Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^0$ en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-46,2	50,6
Masse molaire en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$		32
Masse volumique en $\text{kg}\cdot\text{L}^{-1}$		1

7.3 Conversion du méthane

On étudie la réaction de conversion du méthane : $\text{CH}_{4(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} = \text{CO}_{(g)} + 3\text{H}_{2(g)}$

On détermine, par une étude expérimentale, la constante d'équilibre pour différentes températures :

$T(\text{K})$	700	800	900	1000	1200
K^0	0,003	0,03	0,77	12,2	760

1) En faisant une hypothèse raisonnable, déterminer que l'enthalpie standard de la réaction est égale à $\Delta_r H^0 = 205,9\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Niveau Centrale : s'aider de la calculatrice graphique ou de Python et faire une régression linéaire

Niveau CCP : s'appuyer sur la 2^{ème} et 4^{ème} valeur du tableau.

Calculer la température d'inversion.

2) On appelle taux de conversion α du méthane la proportion de méthane transformé à l'équilibre. Etablir la relation entre α , T et P si l'on part d'un mélange équimolaire de méthane et d'eau.

Application numérique à $T = 1000\text{ K}$ et $P = 10\text{ bar}$

8 DM

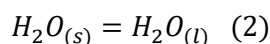
8.1 DM3 pour le 25/09/2023

8.1.1 Proportion de saccharose dans le sirop d'érable

Pour déterminer la proportion de saccharose dans le sirop d'érable, il est possible d'estimer la masse molaire moyenne des sucres présents, définie comme le rapport de la masse totale de sucre sur la quantité de matière totale de sucre, en mesurant l'abaissement cryoscopique d'une solution diluée de sirop d'érable. On considère une solution aqueuse formée d'une masse m_{eau} d'eau liquide de masse molaire M_{eau} et d'une masse m_{sucre} de sirop d'érable supposée constituée exclusivement d'un mélange de sucres de masse molaire moyenne M_{sucre} . On suppose que :

- la quantité de matière des sucres est négligeable devant celle de l'eau en phase liquide ;
- la phase liquide est idéale ;
- la phase solide est constituée d'eau pure.

On se place en premier lieu dans l'eau pure, sous la pression P^0 , à la température $T = T_{fus}$, on considère l'équilibre entre phases condensées liquide et solide :



On note respectivement $\mu_{eau}^{pur,liq}(T)$ et $\mu_{eau}^{pur,sol}(T)$ les potentiels chimiques de l'eau pure en phase liquide et en phase solide, à une température T donnée.

- 1) Que vaut dG , différentielle de l'enthalpie libre, à l'équilibre chimique ? En utilisant l'identité d'Euler, en déduire que :

$$\mu_{eau}^{pur,liq}(T_{fus}) = \mu_{eau}^{pur,sol}(T_{fus})$$

En présence de sucre, la température de fusion du liquide est modifiée et devient T'_{fus} . A pression fixée, le potentiel chimique $\mu_{eau}^{mel,liq}(T)$ d'un constituant en phase condensée dans le mélange {eau + sucre} est donné par :

$$\mu_{eau}^{mel,liq}(T) = \mu_{eau}^{pur,liq}(T) + RT \ln x_{eau}$$

- 2) Exprimer la fraction molaire x_{eau} de l'eau dans la phase liquide, en fonction de m_{eau} , m_{sucre} , M_{eau} et M_{sucre} . En déduire que :

$$\mu_{eau}^{pur,sol}(T'_{fus}) = \mu_{eau}^{pur,liq}(T'_{fus}) + RT'_{fus} \ln(x_{eau})$$

La relation de Gibbs-Duhem donne la variation élémentaire du potentiel chimique de l'eau pure sous l'effet d'une variation de température dT , à pression fixée :

$$d\mu_{eau}^{pur,liq} = -S_{eau}^{pur,liq} dT \quad \text{et} \quad d\mu_{eau}^{pur,sol} = -S_{eau}^{pur,sol} dT$$

où $S_{eau}^{pur,liq}$ et $S_{eau}^{pur,sol}$ désignent respectivement les entropies molaires de l'eau pure en phase liquide et en phase solide, supposées indépendantes de la température.

- 3) En intégrant les relations de Gibbs-Duhem entre T_{fus} et T'_{fus} , montrer que :

$$(T'_{fus} - T_{fus})\Delta_{fus}H = RT_{fus}T'_{fus} \ln x_{eau}$$

Où $\Delta_{fus}H$ désigne l'enthalpie molaire de fusion de l'eau pure.

- 4) On note $x_{sucre} = 1 - x_{eau}$ la fraction molaire des sucres dans la phase liquide. En supposant la température T'_{fus} peu éloignée de T_{fus} , ainsi que $x_{sucre} \ll 1$, en notant K la constante cryoscopique, démontrer que :

$$T_{fus} - T'_{fus} = Kx_{sucre} \quad \text{avec} \quad K = \frac{RT_{fus}^2}{\Delta_{fus}H}$$

On prépare une solution à 15% en masse de sirop d'érable. La température de solidification de l'eau baisse de 1,5°C.

- 5) En déduire la valeur numérique de x_{sucrose} , puis celle de M_{sucrose} .
- 6) Le sirop d'érable est composé d'un mélange de saccharose, glucose et fructose obtenu à partir de saccharose pur. Calculer la proportion molaire x_{sac} en saccharose du sirop d'érable.

8.1.2 Masse de saccharose correspondant à un effort physique pour une personne

- 7) **(Résolution de problème)** En s'aidant des documents 20, 21 et 22, déterminer la masse de saccharose que doit consommer le joueur de tennis pour régénérer le sucre qu'il a « brûlé » au cours d'un effort de deux heures. On précisera bien les hypothèses et approximations effectuées.

On appelle valeur énergétique d'un aliment, l'énergie thermique fournie par la combustion complète d'une masse $m = 1,00 \text{ g}$ de cet aliment dans du dioxygène pur. Elle s'exprime en kilojoules par gramme d'aliment ($\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$).

Capacité thermique massique du cuivre à pression constante : $c_{\text{Cu}} = 0,389 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Capacité thermique massique de l'eau à pression constante : $c_{\text{eau}} = 4,18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Enthalpie standard de formation de l'eau liquide : $\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = -285,80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Enthalpie standard de formation du dioxyde de carbone gazeux : $\Delta_f H^0(\text{CO}_{2(g)}) = -393,51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Enthalpie standard de formation du saccharose solide : $\Delta_f H^0(\text{sac}_{(s)}) = -2221,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Masse molaires atomiques ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) : H : 1,0 C : 12,0 O : 16,0

Document 20. Définitions et données numériques

On fait brûler 2,00 g de saccharose dans un calorimètre (enceinte adiabatique) en cuivre de masse 1 150 g. Ce calorimètre contient également 2 200 g d'eau liquide. On observe que l'élévation de la température (mesurée avec précision) est de 3,42°C. Il est précisé que la combustion complète du saccharose conduit uniquement à du dioxyde de carbone et à de l'eau

Document 21. Compte-rendu (adapté et simplifié) d'une expérience

La personne considérée ici est un homme de 40 ans, d'une taille de 1,75 m et de masse 65 kg, jouant au tennis « en simple ». Ce joueur de tennis consomme environ 2100 kJ pendant une heure d'activité.

On suppose que cette énergie « brûlée » peut être restituée par l'énergie thermique dégagée par la combustion du saccharose ingéré par ce même sportif (même si en réalité c'est le glucose, issu par exemple de « l'inversion du saccharose », qui sert de « carburant » pour les cellules de ce sportif).

Document 22. Modélisation des aspects énergétiques liés à un effort physique

8.2 DM4 pour le 02/10/2023

Capacité numérique : Taux d'avancement en fonction de la température

Partie 3.4.4 Capacité numérique