

Contrôle terminal de thermodynamique chimique (2h) Chim 2A

Calculatrice autorisée.

Il sera tenu compte de la rédaction et de la présentation. Toute réponse doit être convenablement justifiée.

Données

Enthalpies molaires standard de formation à 298 K :

composé	NO _{2(g)}	H ₂ O _(liq)	HNO _{3(aq)}	NO _(g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	33,8	- 285,8	- 207,4	90,4

Entropies molaires standard absolues à 298 K :

composé	NO _{2(g)}	H ₂ O _(liq)	HNO _{3(aq)}	NO _(g)
S_m° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	211,2	69,9	146,5	210,6

Capacités thermiques molaires standard à pression constante :

composé	NO _{2(g)}	H ₂ O _(liq)	H ₂ O _(g)	HNO _{3(aq)}	NO _(g)
C_p° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	37,9	75,2	33,6	86,6	29,7

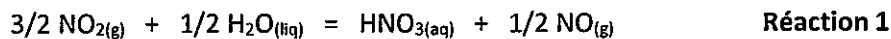
Masse molaire de l'eau : M = 18 g.mol⁻¹

Constante des gaz parfaits : R = 8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹

Pression standard : P° = 10⁵ Pa

Synthèse de l'acide nitrique

La production industrielle de l'acide nitrique est réalisée par le procédé Ostwald. La dernière étape de ce procédé correspond à la **Réaction 1** représentée par l'équation-bilan suivant :



- 1) a) Donner le nombre et la nature des phases présentes dans ce système.
b) S'agit-il d'un système homogène ou hétérogène ?
c) Montrer, par la détermination des nombres d'oxydation, qu'il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction.
- 2) Enoncer la loi de Le Chatelier.
- 3) a) Calculer la valeur de la variation d'enthalpie molaire standard à 298K, $\Delta_r H^\circ_{298}$.
b) Discuter le signe de cette grandeur.
c) Le facteur enthalpique est-il favorable ou défavorable à la réaction ?
d) Le système décrit par la réaction 1 étant à l'équilibre à 298 K et 10⁵ Pa, dans quel sens se déplace-t-il lorsqu'il subit une augmentation de la température ?

- 4) a) Calculer la valeur de la variation d'entropie molaire standard à 298K, $\Delta_r S^\circ_{298}$.
b) Discuter le signe de cette grandeur.
c) Le facteur entropique est-il favorable ou défavorable à la réaction ?
d) Le système décrit par la réaction 1 étant à l'équilibre à 298 K et 10^5 Pa, dans quel sens se déplace-t-il lorsqu'il subit une diminution de la pression ?
- 5) a) Calculer la variation d'enthalpie libre molaire standard à 298K, $\Delta_r G^\circ_{298}$.
b) Conclure sur la spontanéité de la réaction 1 à 298K.
c) Vérifier que la constante d'équilibre K à cette température vaut $1,1 \times 10^7$
d) Que peut-on en conclure sur la réaction 1 à 298 K ?
- 6) a) Donner la définition de la température d'inversion.
b) En considérant $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ indépendantes de la température, existe-t-il une telle température pour la réaction 1 ? Vous pourrez vous aider d'un graphique pour répondre à cette question.
c) Si oui, calculer sa valeur.
- 7) On effectue la synthèse d'acide nitrique à partir d'une mole de dioxyde d'azote et d'un excès d'eau à 298K et 10^5 Pa.
a) Réaliser un tableau d'avancement en faisant apparaître les nombres de mol à l'instant initial, à un avancement intermédiaire x et à l'avancement maximum x_{\max} dont on déterminera la valeur. On considèrera que la réaction 1 est totale.
b) Calculer la température finale du monoxyde d'azote produiten considérant que la chaleur de réaction chauffe uniquement ce gaz (on prendra l'enthalpie molaire standard de réaction indépendante de la température).
c) En réalité, l'excès d'eau absorbe également de la chaleur. Calculer la température du système en considérant la présence de 1 kg d'eau.
d) Calculer la valeur de la variation d'entropie molaire standard $\Delta_r S^\circ_T$ à la température T trouvée en c).
e) Calculer la valeur de constante K_T à cette température également, en supposant que la variation d'enthalpie molaire standard $\Delta_r H^\circ$ est indépendante de la température.
f) Que peut-on en conclure sur l'avancement de la réaction à cette température, comparé à l'avancement à 298 K ? Ce résultat vous paraît-il conforme à la réponse de la question 3)d) ?