

**Contrôle continu de Thermodynamique (2h)****Chim 2A**

Calculatrice autorisée

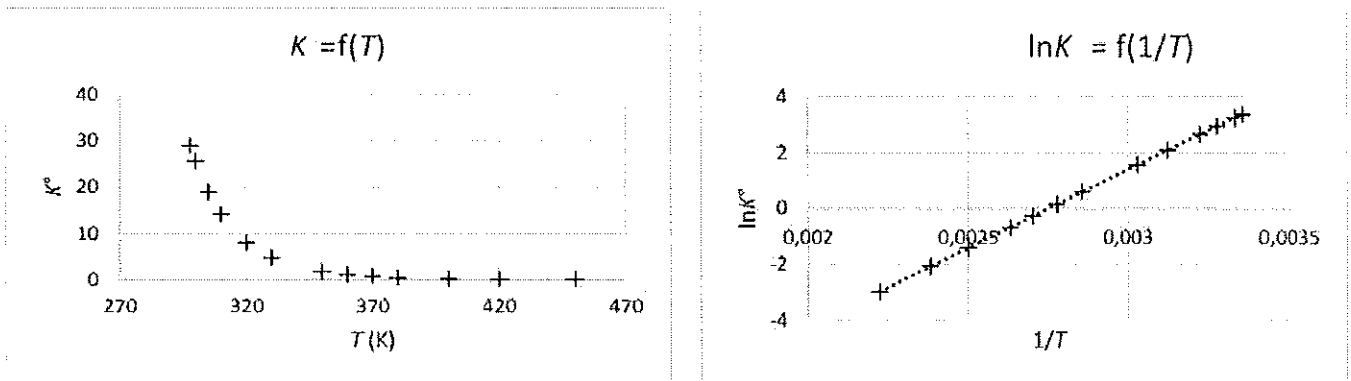
Il sera tenu compte de la rédaction et de la présentation.

Toute réponse doit être convenablement justifiée.

**Données :**Enthalpie standard molaire de vaporisation de l'eau à 373 K :  $\Delta_{\text{vaporisation}}H^\circ_{373} = 45 \text{ kJ.mol}^{-1}$ Entropies standard molaires absolues à 298 K ( $S^\circ_{298}$  en  $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ) : $\text{CO}_{2(\text{g})} = 214$  ;  $\text{CH}_{4(\text{g})} = 215$  ;  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})} = 70$  ;  $\text{O}_{2(\text{g})} = 205$ Capacités thermiques molaires à pression constante ( $C^\circ_p$  en  $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ) : $\text{O}_{2(\text{g})} = 29$  ;  $\text{CO}_{2(\text{g})} = 37$  ;  $\text{CH}_{4(\text{g})} = 55$  ;  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})} = 76$  ;  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} = 33$ 1 bar =  $10^5$  PaConstante des gaz parfait :  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

## Question de cours :

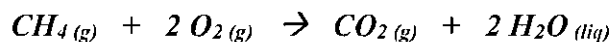
Ci-dessous des graphiques représentant diverses fonctions donnant l'évolution de la constante  $K$  d'un équilibre en fonction de la température.



- 1) Rappeler l'expression de la loi de Van't Hoff.
- 2) Expliquer pourquoi  $K = f(T)$  n'est pas une droite et pourquoi  $\ln K = f(1/T)$  est une droite.
- 3) Sans effectuer de calculs, expliquer comment déterminer une valeur moyenne de la variation d'enthalpie molaire standard et de la variation d'entropie molaire standard de la réaction étudiée.
- 4) Les facteurs enthalpique et entropique seront-ils favorables à la spontanéité de la réaction dans le sens direct ?

## Problème :

On s'intéresse à la combustion du gaz naturel (assimilé à du méthane pur) dans le dioxygène à 298 K à la pression  $P^\circ$  :



- 1) Réaliser le calcul de la variation d'entropie molaire standard notée  $\Delta_r S^\circ_{298}$  de la réaction à 298 K.  
Discuter le signe de  $\Delta_r S^\circ_{298}$ .
- 2) La valeur de l'enthalpie molaire standard notée  $\Delta_r H^\circ_{298}$  de la réaction de combustion du méthane vaut  $-889 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  à 298 K.
  - a) Calculer la valeur de l'enthalpie libre standard molaire de la réaction de combustion du méthane à 298 K, notée  $\Delta_r G^\circ_{298}$ .
  - b) Cette réaction est-elle spontanée dans ces conditions de température et de pression ?

La réaction de combustion du gaz naturel (assimilé à du méthane pur) est maintenant réalisée à la température de 393 K.

- 3) Ecrire l'équation-bilan de la réaction de combustion du gaz naturel à 393 K.
- 4) Construire un cycle thermodynamique permettant de calculer la valeur de l'enthalpie standard molaire de la réaction de combustion du méthane à cette température, notée  $\Delta_r H^\circ_{393}$ .
- 5) Calculer la valeur de l'enthalpie standard molaire de la réaction  $\Delta_r H^\circ_{393}$ .
- 6) Expliquer pourquoi les valeurs de  $\Delta_r H^\circ_{393}$  et  $\Delta_r H^\circ_{298}$  ne sont pas quasi-identiques.

On considère maintenant que la réaction de combustion du gaz naturel (assimilé à du méthane pur) est un équilibre à une certaine température notée  $T$  et à la pression  $P^\circ$  avec  $T > 393$  K.

- 7) a) Donner l'expression de la constante d'équilibre  $K_{T\text{direct}}$  dans le sens direct à la température  $T$  en fonction des activités des composés.
- b) Exprimer cette constante d'équilibre  $K_{T\text{direct}}$  en fonction des pressions partielles des composés. Préciser les unités de chaque terme.
- c) On réalise un mélange d'une mole de  $\text{CH}_4(\text{g})$  et deux moles de  $\text{O}_2(\text{g})$  à la température  $T$  et à la pression  $P^\circ$ . Réaliser un tableau d'avancement faisant apparaître les quantités de matière des composés à l'instant initial et à l'équilibre ainsi que les pressions partielles des composés gazeux à l'équilibre.
- d) La valeur de la constante d'équilibre  $K_{T\text{direct}}$  dans le sens direct à la température  $T$  vaut  $9,7 \cdot 10^5$ . Calculer la valeur de la constante d'équilibre  $K_{T\text{indirect}}$  dans le sens indirect à la température  $T$ . La réaction est-elle quasi-totale dans le sens direct ou dans le sens indirect ?
- e) Exprimer la constante de réaction  $K_{T\text{direct}}$  en fonction de l'avancement final  $x_f$ .
- f) Calculer la valeur de l'avancement final de la réaction dans le sens direct. La valeur trouvée est-elle en accord avec votre réponse à la question d) ?

On réalise maintenant une expérience à la température  $T$  en mélangeant initialement du méthane, du dioxygène, du dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau. Les pressions initiales dans le mélange ont les valeurs suivantes :

$$P_i(\text{CH}_4(\text{g})) = 0,1 \text{ bar} ; P_i(\text{O}_2(\text{g})) = 0,1 \text{ bar} ; P_i(\text{CO}_2(\text{g})) = 2 \text{ bar} ; P_i(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = 2 \text{ bar}$$

- 8) a) Donner l'expression du quotient de réaction initial noté  $Q_{rT}$  à la température  $T$ . Calculer sa valeur.

- b) Comparer les valeurs de  $Q_{\text{RT}}$  et  $K_{\text{Tdirect}}$ . La réaction aura-t-elle lieu spontanément dans le sens direct ou dans le sens indirect ?
- c) Faut-il augmenter ou diminuer la pression en  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$  pour que la réaction soit favorisée dans le sens indirect ?
- d) Faut-il augmenter ou diminuer la température pour que la réaction soit favorisée dans le sens indirect ?
- e) Faut-il augmenter ou diminuer la pression totale pour que la réaction soit favorisée dans le sens indirect ?