

## Contrôle terminal de thermodynamique chimique (1h30)

### Chim 2A

Calculatrice autorisée.

Les 3 parties du sujet sont indépendantes.

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

#### Données à 298 K :

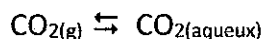
Tous les gaz sont supposés parfaits.

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

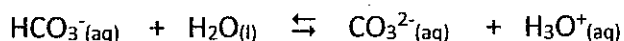
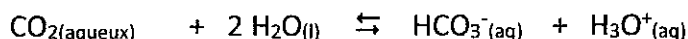
Grandeurs thermodynamiques :

Espèce	$\text{C}_{(\text{graphite})}$	$\text{CO}_{(\text{g})}$	$\text{CO}_{2(\text{g})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ}.\text{mol}^{-1})$	0	-110,4	-393,1	-241,8
$S^\circ (\text{J}.\text{K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	5,7	197,6	213,7	188,5

Equilibre de dissolution du dioxyde de carbone :



Equilibres acidobasiques :



#### Partie I

##### Questions de cours

I.1. Ecrire la loi de Kirchhoff appliquée entre 2 températures notées  $T_1$  et  $T_2$  :

I.1.a. Pour la variation d'enthalpie molaire standard d'une transformation chimique.

I.1.b. Pour la variation d'entropie molaire standard d'une transformation chimique.

I.2. Préciser la(les) condition(s) permettant d'écrire que  $\Delta_r H^\circ(T_1) \sim \Delta_r H^\circ(T_2)$  et  $\Delta_r S^\circ(T_1) \sim \Delta_r S^\circ(T_2)$ .

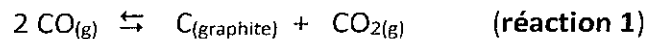
I.3. Préciser ce que sont les variations d'enthalpie libre molaire et d'enthalpie libre molaire standard d'une transformation chimique. Donner la relation entre ces 2 grandeurs à une température T.

I.4. Quelle relation existe-t-il entre les variations d'enthalpie libre molaire standard, d'enthalpie molaire standard et d'entropie molaire standard d'une transformation chimique effectuée à une température T ?

## Partie II

### Le carbone et ses oxydes

On envisage la réaction de dismutation du monoxyde de carbone :



**II.1.** A l'aide des données de l'énoncé, calculer la valeur de la variation d'enthalpie molaire standard à 298 K ainsi que la valeur de la variation d'entropie molaire standard à 298 K de la **réaction 1**. Discuter les signes de ces grandeurs thermodynamiques et préciser si ce sont des critères favorables pour que la **réaction 1** soit spontanée à 298 K.

**II.2.** En considérant que les variations d'enthalpie molaire standard et d'entropie molaire standard sont indépendantes de la température, trouver la relation reliant la variation d'enthalpie libre molaire standard de la **réaction 1** et une température T proche de 298 K.

**II.3.** Calculer la valeur de la température d'inversion  $T_i$  de la **réaction 1**. La réaction est-elle spontanée au-delà ou en-deça de la température d'inversion  $T_i$  ? Expliquer votre raisonnement à l'aide d'un graphique.

**II.4.** On étudie cette réaction de dismutation du monoxyde de carbone à la température de 500 K et sous une pression de 1 bar.

**II.4.a.** A partir de la relation établie question **II.2.**, calculer la valeur de la variation d'enthalpie libre molaire standard de la **réaction 1** à 500 K.

**II.4.b.** En déduire la valeur de la constante d'équilibre de la **réaction 1** dans le sens direct puis la valeur de la constante d'équilibre de la **réaction 1** dans le sens indirect à 500 K. Conclure.

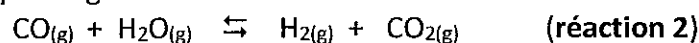
**II.4.c.** Pour favoriser la **réaction 1** dans le sens indirect, faut-il augmenter ou abaisser la pression du milieu réactionnel ? Expliquer votre raisonnement.

## Partie III

### Élimination du monoxyde de carbone des effluents gazeux

Le monoxyde de carbone est un gaz invisible, inodore mais très toxique, pouvant provoquer la mort par asphyxie des différents organes chez l'homme. Il convient donc de contrôler le taux des rejets et, le cas échéant, de l'éliminer.

On envisage l'équilibre en phase gazeuse :



La température est fixée à 1500 K et la pression totale est 1 bar. La constante d'équilibre de la **réaction 2** dans le sens direct vaut alors 0,379. Soit un mélange initial (rejets d'une industrie) contenant 10 moles de  $\text{CO}_{(g)}$  et 30 moles de  $\text{CO}_{2(g)}$ . Afin d'éliminer le monoxyde de carbone dans les rejets industriels, on injecte de l'eau gazeuse dans le système. On notera n la quantité de matière de  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$  injectée.

**III.1.** Exprimer à 1500 K la constante d'équilibre de la **réaction 2** dans le sens direct en fonction des activités des composés.

**III.2.** Réaliser un tableau d'avancement de la réaction étudiée faisant apparaître les quantités de matière initiales, les quantités de matière ainsi que les pressions partielles des composés à l'équilibre.

**III.3.** Quelle quantité de matière n d'eau gazeuse doit-on ajouter pour qu'il ne reste plus que 1% du  $\text{CO}_{(g)}$  initial dans le mélange ? A quel volume d'eau gazeuse cela correspond-il dans les conditions expérimentales ? Ce procédé paraît-il rentable ?

**III.4.** Un deuxième procédé consiste à « piéger » le dioxyde de carbone gazeux  $\text{CO}_{2(g)}$  en le faisant barboter dans une solution aqueuse : on obtient alors du dioxyde de carbone dissout  $\text{CO}_{2(\text{aqueux})}$ . Est-il préférable que cette solution aqueuse soit acide ou basique ? Expliquer votre réponse en vous basant sur les 'déplacements' des équilibres donnés dans l'énoncé.