

## Contrôle continu final de thermochimie (2h00) Chim2A

Calculatrice autorisée

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

### Données :

Enthalpie standard molaire de réaction à 298 K :  $\Delta_r H^\circ_{298}$  (kJ.mol<sup>-1</sup>) :

|            |   |                                                                                              |         |
|------------|---|----------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| Réaction 1 | : | $C_{(gr)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)}$                                           | - 393,5 |
| Réaction 2 | : | $C_{(gr)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} + N_{2(g)} + 2 H_{2(g)} \rightleftharpoons CO(NH_2)_{2(s)}$ | - 333,2 |
| Réaction 3 | : | $\frac{1}{2} N_{2(g)} + \frac{3}{2} H_{2(g)} \rightleftharpoons NH_{3(g)}$                   | - 46,2  |
| Réaction 4 | : | $H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightleftharpoons H_2O_{(liq)}$                            | - 285,8 |

Entropie absolue standard molaire à 298 K :  $S^\circ_{298}$  (J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>) :

|                       |                     |                     |                           |
|-----------------------|---------------------|---------------------|---------------------------|
| $H_2O_{(liq)} = 69,9$ | $NH_{3(g)} = 192,5$ | $CO_{2(g)} = 213,7$ | $CO(NH_2)_{2(s)} = 104,6$ |
|-----------------------|---------------------|---------------------|---------------------------|

Capacité thermique standard molaire ( $C_p^\circ$  en J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>) :

|                       |                    |                          |
|-----------------------|--------------------|--------------------------|
| $H_2O_{(liq)} = 75,3$ | $CO_{2(g)} = 37,1$ | $CO(NH_2)_{2(s)} = 93,0$ |
|-----------------------|--------------------|--------------------------|

$$NH_{3(g)} = 24,7 + 37,4 \cdot 10^{-3} T$$

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

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

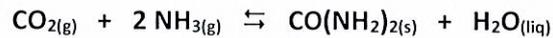
### Questions de cours

- 1) Démontrer la relation entre la variation d'énergie interne  $\Delta U$  et la variation d'enthalpie  $\Delta H$  d'une transformation thermomécanique :  $\Delta U = \Delta H - P\Delta V$
- 2) Qu'est-ce qu'une réaction de formation à la pression  $P^\circ$  et la température  $T$  ? Donner un exemple.
- 3) Donner la relation, à la température  $T$ , entre l'enthalpie libre  $\Delta_r G_T$  et l'enthalpie libre standard  $\Delta_r G_T^\circ$  d'une réaction. Que devient cette expression quand le système est à l'équilibre ?
- 4) Ecrire la relation existant entre  $K_{P/P^\circ}$  et  $K_{C/C^\circ}$ . Préciser les unités de chaque terme ainsi que les valeurs numériques des constantes
- 5) Énoncer la loi de Le Chatelier dans le cas général d'une contrainte imposée quelconque.

## Problème

L'urée, ou carbonyl diamide, est le composé de formule semi-développée  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ . L'urée est largement utilisée en agriculture comme engrais azoté. C'est également une importante matière première pour la synthèse de plastiques thermodurcissables.

L'urée est fabriquée industriellement à partir d'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) et de dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) selon la réaction suivante :



- 1) Indiquer la nature de cet équilibre. Préciser le nombre de phases présentes ainsi que le nombre de constituants dans chaque phase.
- 2) Donner l'expression de la constante d'équilibre  $K_{p/p^\circ}$ .
- 3) Calculer l'enthalpie standard molaire  $\Delta_r H^\circ_{298}$  de cette réaction à 298 K. Discuter le signe et préciser si le terme enthalpique est favorable ou pas à la spontanéité de la réaction.
- 4) Calculer l'entropie standard molaire  $\Delta_r S^\circ_{298}$  de cette réaction à 298 K. Pouvaient-on prévoir le signe de cette grandeur ? Préciser si le terme entropique est favorable ou pas à la spontanéité de la réaction.
- 5) Calculer l'enthalpie libre standard molaire  $\Delta_r G^\circ_{298}$  de cette réaction à 298 K. En déduire si la réaction est spontanée ou non à cette température.

Cette réaction est réalisée à une température de 323 K.

- 6) Calculer les nouvelles valeurs d'enthalpie  $\Delta_r H^\circ_{323}$  et d'entropie  $\Delta_r S^\circ_{323}$  standard molaires à cette température. Que pouvez-vous conclure en comparant les valeurs de ces grandeurs à 298 K et 323 K ?
- 7) En déduire l'enthalpie libre standard molaire  $\Delta_r G^\circ_{323}$  à 323 K et conclure sur la spontanéité de la réaction à cette température.
- 8) Calculer la température d'inversion. Sur quel intervalle de température la réaction est-elle spontanée ? ( $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  sont supposés indépendantes de la température)
- 9) Montrer que la constante d'équilibre  $K_{p/p^\circ}$  vaut 0,234 à 323 K. Que pouvez-vous en conclure sur l'avancement de la réaction ?
- 10) Proposer des solutions pour favoriser la réaction de synthèse de l'urée.

On mélange, à 323 K, 5 moles d'ammoniaque ( $\text{NH}_{3(\text{g})}$ ) avec 2 moles de dioxyde de carbone ( $\text{CO}_{2(\text{g})}$ ).

- 11) Réaliser un tableau d'avancement en faisant apparaître les quantités de matière (en mol) à l'état initial, les quantités de matière (en mol) et les pressions partielles (en bar) à l'état final.
- 12) Exprimer la constante d'équilibre  $K_{p/p^\circ}$  en fonction de l'avancement ( $x$  en mol) et de la pression totale ( $P$  en bar).
- 13) Quelle est la valeur de  $x$  lorsque le rendement de la réaction est de 100 % ?
- 14) Calculer la pression totale nécessaire pour avoir un rendement de 90 %.