

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⁻¹) :

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°_{298} (J.K⁻¹.mol⁻¹) :

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

Capacité thermique standard molaire (C_p° en J.K⁻¹.mol⁻¹) :

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

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

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

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

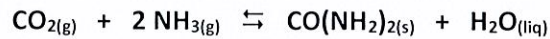
Questions de cours

- 1) Démontrer la relation entre la variation d'énergie interne ΔU et la variation d'enthalpie ΔH d'une transformation thermomécanique : $\Delta U = \Delta H - P\Delta V$
- 2) Qu'est-ce qu'une réaction de formation à la pression P° 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° et K_{C/C° . 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 (NH_3) et de dioxyde de carbone (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° .
- 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° 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° 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 %.