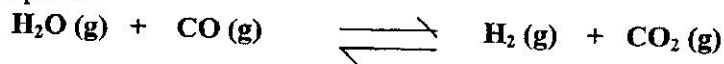


Epreuve "Thermochimie Equilibre chimique".
Session Février 2016 Filière SMPC S1

A- Thermochimie:

On considère l'équilibre suivant, réalisé entre des gaz supposés parfaits, sous une pression constante d'une atmosphère.



- 1) Calculer la variation de l'enthalpie libre ΔG_r^0 relative à cet équilibre à $T = 298 \text{ K}$ et déduire dans quel sens la réaction évolue dans ces conditions de température et de pression.
- 2) Calculer les variations de l'enthalpie ΔH_{298}^0 et de l'entropie ΔS_{298}^0 . Que peut-on déduire à partir de ces valeurs numériques ?

On considère que les grandeurs ΔH_r^0 et ΔS_r^0 sont constantes et n'évoluent pas en fonction de la température.

- 3) Donner l'expression de la variation de l'enthalpie libre $\Delta G_r^0(T)$ en fonction de la température et déterminer la valeur de la température T_{eq} pour laquelle la réaction évolue vers un état d'équilibre.
- 4) Déduire l'intervalle de température pour lequel la réaction évolue sous une pression de 1 atm. dans le sens (1) de même l'intervalle pour lequel la réaction évolue dans le sens (2).

Données thermodynamiques sous la pression d'une atmosphère à la température $T = 298 \text{ K}$

	$\text{H}_2\text{O (g)}$	CO (g)	$\text{H}_2 \text{ (g)}$	$\text{CO}_2 \text{ (g)}$
$\Delta G_f^0 \text{ (kJ mol}^{-1} \text{)}$	- 228,59	- 137,27	0,00	- 394,38
$\Delta H_f^0 \text{ (kJ mol}^{-1} \text{)}$	- 241,83	- 110,52	0,00	- 393,51
$S^0 \text{ (J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{)}$	150,86	235,62	130,46	213,60

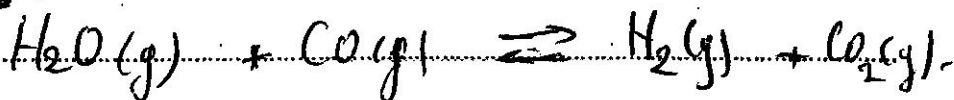
B- Equilibre chimique:

Cette réaction de conversion de H_2O vapeur en H_2 gaz a été réalisée à $T = 673 \text{ K}$ dans une enceinte fermée de volume $V = 2,76 \text{ litres}$. On introduit dans cette enceinte n_0 moles d'un mélange gazeux composé de 40 % en H_2O vapeur et de 60 % en CO gaz avec une pression totale de $P_t = 1 \text{ atm}$.

- 1) Décrire l'influence de la pression totale du mélange sur l'évolution de l'équilibre étudié.
- 2) Calculer la variance de ce système
- 3) Calculer le nombre initial de moles du mélange n_0 , et déduire le nombre initial de moles pour chacun des réactifs H_2O et CO .
- 4) Lorsque l'équilibre est atteint, calculer le nombre final de moles du mélange n_{eq} .
- 5) Sachant qu'à l'équilibre et à cette température $T = 673 \text{ K}$, 87% de H_2O vapeur a été transformé en H_2 et CO_2 . Calculer la valeur de x_{eq} .
- 6) , Donner l'expression de la constante d'équilibre K_p en fonction de x_{eq} , et calculer sa valeur..

$$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mole}^{-1} = 0,082 \text{ atm. L. K}^{-1}.\text{mole}^{-1}.$$

Session Février 2016

④ Thermochimie :

① $\Delta G_r^\circ = \Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) + \Delta G_f^\circ(\text{CO}_2) - \Delta G_f^\circ(\text{CO}) - \Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O})$

$$= -394,38 + 0,00 + 137,27 + 228,57 = -28,52 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$\Delta G_r^\circ < 0 \Rightarrow$ réaction évolue ds le sens ① à P=101 kPa

② $\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + \Delta H_f^\circ(\text{H}_2) - \Delta H_f^\circ(\text{CO}) - \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})$

$$= -393,51 + 0,00 + 110,52 + 241,83 = -44,16 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$\Delta H_r^\circ < 0 \Rightarrow$ réaction exothermique

③ $\Delta S_r^\circ = S^\circ(\text{CO}_2) + S^\circ(\text{H}_2) - S^\circ(\text{CO}) - S^\circ(\text{H}_2\text{O})$

$$= 213,6 + 130,68 - 235,62 - 188,83 = -49,09 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$\Delta S_r^\circ < 0 \Rightarrow$ le désordre diminue.

④ ③ $\Delta G_r^\circ(T) = \Delta H_r^\circ - T \Delta S_r^\circ$

$$= -44,16 + 0,04909 T \text{ kJ mol}^{-1}$$

① à l'éq. $\Delta G_r^\circ(T) = 0 \Rightarrow T_{eq} = \frac{44,16}{0,04909} = 900 \text{ K}$

② ④ Pour toute $T < T_{eq} \Rightarrow \Delta G_r^\circ < 0$
 \Rightarrow réaction totale possible sans ①

Pour $T > T_{eq} \Rightarrow \Delta G_r^\circ > 0$

② réaction impossible pour de conversion

B. Equilibre chimique

(2)

(1) ① $\Delta n = 0 \rightarrow$ Pas d'influence de la pression sur l'évolution de h .

(1) ② $V = 4 - 1 + 1 - 1 = 3$ C.G.
 $V = 4 - 1 - 1 + 1 - 1 = 2$ conditions problème

(1) ③ $n_0 = \frac{PV}{RT} = \frac{1 \times 276}{0,082 \times 673} = 9,05 \text{ mole}$

(0,5) 40% $H_2O \rightarrow 9,05 \times 0,4 = 0,080 \text{ mole}$

(0,5) 60% $CO \rightarrow 9,05 \times 0,6 = 0,03 \text{ mole}$

(1) ④ $H_2O(g) + CO(g) \rightleftharpoons H_2(g) + CO_2(g)$ n_t
 $t=0$ 0,02 0,03 0 0 $n_0 = 9,05$
 $t=t_{eq}$ $0,02 - x_{eq}$ $0,03 - x_{eq}$ x_{eq} x_{eq} $n_{eq} = 9,05$

\rightarrow donc $n_{eq} = n_0$

(0,5) ⑤ $x_{eq} = 0,02 \times 0,87 = 0,0174$ - clo

(1) ⑥
$$K_p = \frac{P_{H_2} \times P_{CO_2}}{P_{H_2O} \times P_{CO}} = \frac{x_{eq}^2 \times P_t^2}{(0,02 - x_{eq})(0,03 - x_{eq}) P_t^2}$$
$$= \frac{x_{eq}^2}{(0,02 - x_{eq})(0,03 - x_{eq})}$$

A.N

(1)
$$K_p = \frac{(0,0174)^2}{(0,02 - 0,0174)(0,03 - 0,0174)} = 9,24$$