

TEST FACULTATIF K

8 NOVEMBRE 2010

CORRIGÉ**Consignes importantes**

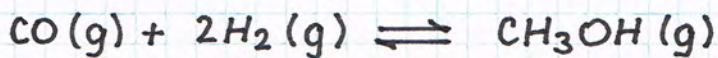
- La durée globale de l'épreuve est de **45 min**.
- Le recueil de feuilles de réponses doit être **signé au bas de la page 6**.
- En dehors du matériel d'écriture normal et de feuilles de brouillon vierges, seul l'usage d'un **formulaire de 2 côtés de page A4 au maximum** et d'une **calculatrice scientifique** (sans aucun fichier alphanumérique stocké ni possibilité de communication) est autorisé. Un tableau périodique est fourni à la fin de la donnée de l'épreuve.
- Toutes les réponses seront inscrites **à l'encre** sur les pages suivantes, dans les **cadres** prévus à cet effet (au besoin, utiliser le verso de la feuille en indiquant clairement "**voir verso**" dans le cadre correspondant).
- Les réponses devront donner suffisamment d'indications pour que le correcteur puisse apprécier le raisonnement qui a permis de les obtenir.
- Les feuilles de **brouillon ne seront pas récoltées** à la fin de l'épreuve et ne pourront donc pas être prises en compte.
- Les **résultats numériques** devront être livrés avec leurs **unités**.
- **Les surveillants ne répondront à aucune question relative à la donnée.**
- Si au cours de l'épreuve, une erreur apparente d'énoncé devait être repérée, on le signalera par écrit sur la copie et poursuivra en expliquant les initiatives qu'on serait amené à prendre.

**Problème 1**

La synthèse industrielle du méthanol  $\text{CH}_3\text{OH}$  (g) s'opère par réaction du monoxyde de carbone  $\text{CO}$  (g) et de l'hydrogène  $\text{H}_2$  (g) à haute pression.

Données :	Composé	$\Delta H_f^\circ$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	$S^\circ$ [J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]	$C_p$ [J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]
à $T = 25^\circ\text{C}$	$\text{CO}$ (g)	- 110,5	+ 197,5	
	$\text{H}_2$ (g)		+ 130,7	
	$\text{CH}_3\text{OH}$ (g)	- 200,7	+ 239,8	79,5
	$\text{H}_2\text{O}$ (l)	- 285,8	+ 69,9	75,3
Masse volumique de $\text{H}_2\text{O}$ (l) : $\rho = 997,13 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ . $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$				

a) Ecrire l'équation (réversible) de la réaction.



b) Calculer l'enthalpie molaire standard de la réaction de synthèse du méthanol à  $25^\circ\text{C}$ . La réaction est-elle endo- ou exothermique ?

Loi de Hess :

$$\Delta H_r^\circ = \sum_i n_i \Delta H_f^\circ (\text{produit})_i - \sum_j n_j \Delta H_f^\circ (\text{réactif})_j$$

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ (\text{CH}_3\text{OH}) - \Delta H_f^\circ (\text{CO}) - 2 \cdot \Delta H_f^\circ (\text{H}_2)$$

$$\Delta H_r^\circ = -200,7 + 110,5 - 0 = \underline{\underline{-90,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}}$$

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

c) Dans un procédé industriel à pression constante, produisant 100 kg de méthanol par heure, on maintient la température du réacteur dans lequel la réaction est menée à  $T = 25^\circ\text{C}$  en faisant passer de l'eau sur son pourtour. Quel débit minimum d'eau  $D$  [l·min<sup>-1</sup>] est nécessaire si on impose que la température de l'eau utilisée ne doit pas varier de plus de  $20^\circ\text{C}$  entre l'entrée et la sortie de l'installation ?

Par minute, on produit  $m = \frac{100 \text{ kg/h}}{60 \text{ min/h}} = 1,67 \text{ kg}$

de  $\text{CH}_3\text{OH}$ , soit:  $n = \frac{m}{M} = \frac{1,67 \cdot 10^3 \text{ g}}{32,05 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 52,0 \text{ mol}$

La quantité de chaleur dégagée par la réaction par minute est donc :

$$q = n \cdot \Delta H_r^\circ = 52.0 \text{ mol} \cdot (-90.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -4'690.6 \text{ kJ}$$

Pour que la température du réacteur soit stable, cette chaleur doit être absorbée par l'eau de refroidissement :

$$|q| = m_{\text{eau}} \cdot |\Delta T| \cdot C_p, \text{ avec } |\Delta T| < 20 \text{ K}$$

$$C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{L}) = 75.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, M(\text{H}_2\text{O}) = 18.01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{L}) = \frac{75.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}{18.01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 4.18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow m_{\text{eau}} = \frac{|q|}{|\Delta T| \cdot C_p} = \frac{4690.6}{20 \cdot 4.18 \cdot 10^{-3}} = 56.1 \text{ kg}$$

$$V_{\text{eau}} = m_{\text{eau}} / \rho = 56.1 \text{ kg} / 997.13 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \\ = 0.0563 \text{ m}^3 = 56.3 \text{ L}$$

$$\Rightarrow D \geq \underline{56.3 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}}$$

c) Calculer l'entropie molaire standard de la réaction à  $T = 298 \text{ K}$ . Est-ce que le signe de  $\Delta S_r^\circ$  était prédictible et pourquoi ?

Loi de Hess appliquée à l'entropie :

$$\Delta S_r^\circ = \sum_i \bar{z}_i n_i S^\circ(\text{produit})_i - \sum_j \bar{z}_j n_j S^\circ(\text{réactif})_j$$

$$\Delta S_r^\circ = S^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) - S^\circ(\text{CO}) - 2 \cdot S^\circ(\text{H}_2)$$

$$\Delta S_r^\circ = 239.8 - 197.5 - 2 \cdot (130.7) = \underline{-219.1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$$

Lors de la réaction, le nombre de mol de gaz passe de 3 à 1 : on pourrait donc bien s'attendre à une diminution ( $\Delta S_r^\circ < 0$ ) de l'entropie du système.

(d) Calculer l'enthalpie libre molaire standard à  $T = 298 \text{ K}$ . Dans quel sens la réaction est-elle spontanée à cette température dans les conditions standard ?

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \cdot \Delta S_r^\circ =$$

$$\Delta G_r^\circ = -90,2 - 298 \cdot (-219,1 \cdot 10^{-3}) = \underline{-24,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$\Delta G_r^\circ < 0 \Rightarrow$  La réaction de synthèse du méthanol (sens de gauche à droite) est spontanée à  $T = 298 \text{ K}$ .

e) On admet que  $\Delta H_r^\circ$  et  $\Delta G_r^\circ$  ne dépendent pas de la température. Dans quel domaine de température la réaction de synthèse du méthanol est-elle spontanée à  $P = 1 \text{ atm}$  ?

Critère de spontanéité pour la réaction:

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \cdot \Delta S_r^\circ < 0 \Rightarrow T \cdot \Delta S_r^\circ > \Delta H_r^\circ \quad || : \Delta S_r^\circ$$

Comme  $\Delta S_r^\circ < 0$ , la division par ce terme renverse le signe d'inégalité:

$$T < \frac{\Delta H_r^\circ}{\Delta S_r^\circ} \quad T < \frac{-90,2 \cdot 10^3}{-219,1}$$

$$T < \frac{-90,2 \cdot 10^3}{-219,1} \Rightarrow \underline{T < 412 \text{ K}} \Rightarrow \underline{T < 139^\circ \text{C}}$$

f) Déterminer les constantes d'équilibre  $K$  et  $K_p$  de la réaction à  $T = 298 \text{ K}$ .

$$\Delta G_r^\circ = -RT \cdot \ln K \Rightarrow \ln K = \frac{\Delta G_r^\circ}{-RT} = \frac{-24,9 \cdot 10^3}{-8,314 \cdot 298}$$

$$\ln K = 10,05 \Rightarrow \underline{K = 2,32 \cdot 10^4}$$

$$K_p = \frac{P(\text{CH}_3\text{OH})}{P(\text{CO}) \cdot P(\text{H}_2)^2} [\text{atm}^{-2}] = \frac{K}{p_0^2} = \underline{2,32 \cdot 10^4 \text{ atm}^{-2}}$$

- g) Calculer les valeurs de la constante d'équilibre  $K$  et de l'enthalpie libre molaire standard  $\Delta G_r^\circ$ , de la réaction à  $T = 250^\circ\text{C}$ .

$$T = 250^\circ\text{C} = 523 \text{ K}$$

$$\Delta G_r^\circ (523 \text{ K}) = \Delta H_r^\circ - T \cdot \Delta S_r^\circ = -90,2 - 523 \cdot (-219,1 \cdot 10^{-3})$$

$$\Delta G_r^\circ (523 \text{ K}) = \underline{+ 24,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

Comme le prévoyait le résultat de la partie (e), la réaction n'est pas spontanée à  $250^\circ\text{C}$  dans les conditions standard.

$$\ln K = \frac{\Delta G_r^\circ}{-RT} = \frac{24,4 \cdot 10^3}{-8,314 \cdot 523} = -5,61 \Rightarrow \underline{K = 3,7 \cdot 10^{-3}}$$

Autre méthode:

$$\text{van't Hoff: } \ln K(523 \text{ K}) = \ln K(298 \text{ K}) + \frac{\Delta H_r^\circ}{R} \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{523} \right)$$

$$\ln K(523 \text{ K}) = 10,05 - \frac{90,2 \cdot 10^3}{8,314} \cdot 1,91 \cdot 10^{-3} = -5,61$$

$$\Rightarrow K(523 \text{ K}) = 3,7 \cdot 10^{-3} \Rightarrow \Delta G_r^\circ (523 \text{ K}) = -RT \cdot \ln K$$

$$\Delta G_r^\circ (523 \text{ K}) = -8,314 \cdot 523 \cdot (-5,61) = + 2,44 \cdot 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- h) Dans un récipient fermé, on mélange 1 mol de  $\text{CO}$  (g), 2 mol de  $\text{H}_2$  (g) et 1 mol de  $\text{CH}_3\text{OH}$  (g). La pression totale à  $T = 250^\circ\text{C}$  est  $P = 500 \text{ atm}$ . Est-ce que le système est à l'équilibre sitôt après le mélange ? Si non, dans quel sens la réaction évoluera-t-elle ? Justifier votre réponse.

$$\text{Nombre total de mol de gaz: } n_{\text{tot}} = 1 + 2 + 1 = 4 \text{ mol}$$

Fractions molaires des constituants du mélange:

$$x(\text{CO}) = \frac{n(\text{CO})}{n_{\text{tot}}} = \frac{1}{4} = 0,25$$

$$x(\text{H}_2) = \frac{n(\text{H}_2)}{n_{\text{tot}}} = \frac{2}{4} = 0,50$$

$$x(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{n(\text{CH}_3\text{OH})}{n_{\text{tot}}} = \frac{1}{4} = 0,25$$

Loi de Dalton des pressions partielles des constituants du mélange gazeux :

$$P(\text{CO}) = x(\text{CO}) \cdot P = 0,25 \cdot 500 = 125 \text{ atm}$$

$$P(\text{H}_2) = x(\text{H}_2) \cdot P = 0,5 \cdot 500 = 250 \text{ atm}$$

$$P(\text{CH}_3\text{OH}) = x(\text{CH}_3\text{OH}) \cdot P = 0,25 \cdot 500 = 125 \text{ atm}$$

Quotient réactionnel du mélange:

$$Q = \frac{a(\text{CH}_3\text{OH})}{a(\text{CO}) \cdot a(\text{H}_2)^2} = \frac{P(\text{CH}_3\text{OH}) / P^\circ}{[P(\text{CO}) / P^\circ] \cdot [P(\text{H}_2) / P^\circ]^2}$$

$$Q = \frac{125}{125 \cdot (250)^2} = \frac{1,6 \cdot 10^{-5}}{\text{-----}}$$

A une température  $T = 523 \text{ K}$ , on a calculé auparavant une valeur de la constante d'équilibre  $K = 3,7 \cdot 10^{-3}$ . On a donc  $Q < K$ . Ceci implique que le mélange n'est pas à l'équilibre. La réaction évoluera de gauche à droite en produisant du méthanol jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint pour  $Q = K$ .

### Problème 2

La molécule  $\text{N}_2\text{O}_4$  (g) est relativement instable et tend à se dissocier en deux molécules de  $\text{NO}_2$  (g). On place dans un récipient dont l'une des parois est mobile du  $\text{N}_2\text{O}_4$  (g) pur à une température  $T = 27^\circ\text{C}$  et sous une pression  $P = 1 \text{ atm}$ . Lorsque l'équilibre est atteint dans les mêmes conditions de température et de pression, on observe que 25 % du  $\text{N}_2\text{O}_4$  (g) s'est dissocié.

Calculer la constante d'équilibre  $K_p$  pour la réaction de dissociation de  $\text{N}_2\text{O}_4$ .



$$K_p = \frac{P(\text{NO}_2)^2}{P(\text{N}_2\text{O}_4)} = \frac{x(\text{NO}_2)^2 \cdot P^2}{x(\text{N}_2\text{O}_4) \cdot P} = \frac{x(\text{NO}_2)^2 \cdot P}{x(\text{N}_2\text{O}_4)}$$

La constante d'équilibre ne dépend que de la fraction molaire des constituants et de la pression. Le nb. absolu de mol de gaz dans le volume n'est donc pas nécessaire.

Imaginons que nous ayons une mole de  $N_2O_4$  pur au départ :

	$N_2O_4$	$\rightleftharpoons$	$2NO_2$	$\Sigma$
$n_i$	1		0	
$\Delta n$	-0,25	$\rightarrow$	+0,50	
$n_{\text{éq.}}$	0,75		0,50	$\rightarrow$ 1,25
$x_{\text{éq.}}$	0,60		0,40	1

$$K_P = \frac{x(NO_2)^2 \cdot P}{x(N_2O_4)} = \frac{(0,40)^2 \cdot 1 \text{ atm}}{0,60} = \underline{\underline{0,267 \text{ atm}}}$$