

INTERROGATION DE CHIMIE 2

(Durée 1 h 30)

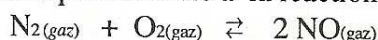
Toutes les données numériques figurent en fin d'énoncé.

Dans tous les cas, l'air sera supposé être composé respectivement de 80 et 20 % (en moles) de diazote et dioxygène

I. Pollution atmosphérique. (4,5 points)

Le monoxyde d'azote NO est un polluant atmosphérique.

1°) A partir de la valeur de la constante d'équilibre, calculer, à 25 °C, la fraction molaire de NO_(gaz) dans l'air (pression = 1 bar) à l'équilibre suite à la réaction :

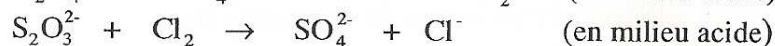
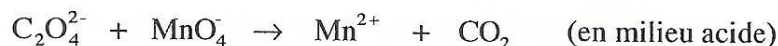


Comparer votre résultat à l'objectif recherché par l'Organisation Mondiale de la Santé (teneur en NO dans l'air inférieure à 30 µg.m⁻³).

2°) Quelle est l'influence d'une élévation de température sur la teneur en NO dans l'air ?

II. Oxydoréduction (3 points)

Equilibrer les réactions suivantes en précisant les nombres (ou degrés) d'oxydation des éléments oxydés et réduits.



III. Synthèse de SO₃ en phase gazeuse. (12,5 points)

La partie B est presque totalement indépendante de la partie A.

On étudie la réaction de synthèse : $2 \text{SO}_{2(\text{gaz})} + \text{O}_{2(\text{gaz})} \rightleftharpoons 2 \text{SO}_{3(\text{gaz})}$

A. Le mélange initial est constitué de 2 moles de SO₂ et de 1 mole de O₂. La pression totale est maintenue constante et égale à 1 bar. On obtient à l'équilibre à 800K, un rendement de 0,890.

1°) Déterminer dans ces conditions la variance de cet équilibre.

2°) Calculer la valeur de la constante d'équilibre K₈₀₀⁰ pour la réaction considérée.

3°) Quelle est l'incertitude sur K₈₀₀⁰ si le rendement est déterminé à ± 0,005 près ? Quelle est l'influence sur la valeur de K₈₀₀⁰ d'une erreur par excès sur le rendement ?

4°) Quelle incertitude sur K₈₀₀⁰ provoque une incertitude de 1 % sur la pression ?

B. Pour la réaction $2 \text{SO}_{2(\text{gaz})} + \text{O}_{2(\text{gaz})} \rightleftharpoons 2 \text{SO}_{3(\text{gaz})}$ on trouve dans la littérature la relation (1) $\ln K_T^0 = \frac{23000}{T} - 21,60$ (T en K) pour les températures de l'ordre de 800 K.

1°) Quelle est l'incertitude sur la valeur de K_{800}^0 calculée à partir de cette relation, si l'incertitude sur la température est de 2 K ? Les incertitudes expérimentales ayant les valeurs données précédemment, la valeur de K_{800}^0 obtenue dans la partie A est-elle compatible avec cette dernière?

Dans la suite de l'exercice, la relation(1) sera prise comme référence.

2°) Après avoir déterminé le signe de l'enthalpie de la réaction de synthèse de SO_3 , et en précisant les hypothèses utilisées, calculer à 298 K, l'enthalpie standard de formation et l'entropie standard de $\text{SO}_{3(\text{gaz})}$

3°) Un mélange constitué initialement de 2 moles de SO_2 , 1 mole de O_2 et 1 mole de SO_3 est porté à 800 K sous la pression constante de 1 bar. Dans quel sens va évoluer ce système pour atteindre l'équilibre (sens de synthèse ou de décomposition de SO_3) ? Justifier.

4°) Un mélange initial de SO_2 et O_2 conduit à l'équilibre à une température T' et sous une pression totale de 0,1 bar à un système constitué de 3 moles de SO_2 , 1 mole de O_2 et 1 mole de SO_3 .

a) Déterminer T'.

b) Déterminer la composition initiale du mélange.

c) Quel est le rendement de la réaction de synthèse à l'équilibre ?

d) Quelle quantité de SO_2 faut-il ajouter pour obtenir un rendement de synthèse égal à 0,500 ?

5°) La synthèse est ensuite effectuée dans les mêmes conditions de stoechiométrie, de température et de pression qu'au A, mais en utilisant de l'air au lieu du dioxygène pur.

a) Comment, selon vous, varie le rendement à l'équilibre ?

b) Sous quelle pression, à 800 K, faudrait-il travailler dans ce cas pour obtenir un rendement de 0,890 ? Ce résultat confirme-t-il votre réponse au B 5°) a)? Justifier.

Données :

$$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$T_0 = 273 \text{ K}$$

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

$$\text{Masses molaires : N} = 14 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\text{O} = 16 \text{ g.mol}^{-1}$$

	Etat	$\Delta_f H_{298}^0$ (kJ.mol ⁻¹)	S_{298}^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
NO	gazeux	90,2	210,7
N ₂	gazeux		191,6
O ₂	gazeux		205,1
SO ₂	gazeux	- 296,8	248,2

Interrogation de Chimie 2 du 21 décembre 2006

I. NO

1°) $\Delta_f H^\circ_{298} = 180,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $\Delta_f S^\circ_{298} = 24,7 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$

$\Delta_f G^\circ_{298} = 173039 \text{ J.mol}^{-1} \Rightarrow K = 4,665.10^{31}$

	N ₂	O ₂	NO	Total
E initial	0,8	0,2	0	1
Equilibre	0,8-x	0,2-x	2x	1

2x = nb de mol de NO formées à partir d'une mole d'air

$K_{298} = \frac{4x^2 P^2}{(0,8-x)(0,2-x)P^2} = \frac{4x^2}{(0,8-x)(0,2-x)} = 4,665.10^{31}$

$(0,8-x)(0,2-x) < 1 \Rightarrow 4x^2 < 4,665.10^{31} \Rightarrow x^2 < \frac{4,665.10^{31}}{4} \Rightarrow x < 3,4.10^{-16}$

$\Rightarrow \frac{4x^2}{0,16} \approx 4,665.10^{31} \Rightarrow x = 1,366.10^{-16} \Rightarrow \text{fraction molaire NO} = 2,73.10^{-16}$

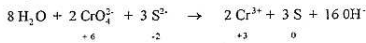
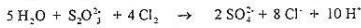
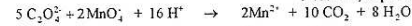
$P = 2,73.10^{-16} \text{ bar} \Rightarrow n = \frac{PV}{RT} = \frac{2,73.10^{-16}.10^5}{8,314.298} = 1,1.10^{-14} \text{ mol de NO/m}^3$

$M(\text{NO}) = 30 \Rightarrow 30 \mu\text{g/m}^3 = 10^{-6} \text{ mol/m}^3 \gg 1,1.10^{-14}$ ou autre méthode
objectif pas irréaliste mais nécessité pour l'homme de limiter la production de NO

2°) $\Delta_f H^\circ > 0 \Rightarrow$ élévation de la T favorise la réaction endo donc la synthèse de NO

II. Oxydoréduction

(exiger les degrés d'oxydation :
enlever 0,25 par degré faux ou manquant)



III. SO₂-SO₃

A) 1°) $v = (3-1-1) + 0 - 1 = 0$ $P(\text{SO}_2) = 2 P(\text{O}_2)$ T et P fixées

2°) r = rendement

	SO ₂	O ₂	SO ₃	Total
E initial	2	1	0	3
l(Equilibre)	2(1-r)	1-r	2r	3-r

$K_{298} = \frac{P_{\text{SO}_3}^2}{P_{\text{SO}_2}^2 P_{\text{O}_2}} = \frac{4r^2(3-r)}{(1-r)^2(1-r)^2 P} = \frac{0,89^2.2,11}{0,11^3.1} = 1256$

3°) $\ln K = 2 \ln r + \ln(3-r) - 3 \ln(1-r) - \ln P$

$\frac{dK}{K} = \frac{2dr}{r} - \frac{dr}{1-r} + \frac{3dr}{1-r} = dr \left(\frac{2}{r} - \frac{1}{1-r} + \frac{3}{1-r} \right) = dr \left(\frac{2}{0,89} - \frac{1}{0,11} + \frac{3}{0,11} \right) = 29 dr = 0,145$

$\Delta K_{298} = 0,145 K = 182$ $K_{298} = 1256 \pm 182$

D'après $dK/K = 29 dr$, si r par excès, K est majoré

4°) $\frac{dK}{K} = -\frac{dP}{P}$ $\frac{\Delta K}{K} = 1\%$ $\Delta K = 12,6$

B) 1°) $\ln K_{298} = \frac{23000}{T} - 21,60 \Rightarrow K = 1274$

$\frac{dK}{K} = -\frac{23000 dT}{T^2} \Rightarrow \Delta K = \frac{23000 K \Delta T}{T^2} = 91,6 = 92 \Rightarrow K = 1274 \pm 92$

Donc valeur compatible.

2°)

$\ln K_T^\circ = \frac{-\Delta_f H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_f S^\circ}{R} = \frac{23000}{T} - 21,60 \Rightarrow \Delta_f H^\circ < 0$ et $\Delta_f H^\circ = -191,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$\Rightarrow \Delta_f H^\circ_{298}(\text{SO}_3) = -392,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$\Delta_f S^\circ_{298} = -21,68,314 = -179,61 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1} \Rightarrow S^\circ_{298}(\text{SO}_3) = 261 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$

Hypothèse : influence des Cp négligeable sur ΔH et ΔS quand la température varie.

3°)

	SO ₂	O ₂	SO ₃	Total
E initial	2	1	1	4

$\Delta_f G^\circ_T = \Delta_f G^\circ + R T \ln Q = -RT \ln \frac{K_T^\circ}{Q} = RT \ln \frac{Q}{K_T^\circ}$

$Q = \frac{\left(\frac{1}{4}\right)^2}{\left(\frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{4}\right)P} = \frac{1}{1} < K = 1274 \Rightarrow \Delta_f G^\circ_T < 0 \Rightarrow$ sans synthèse

4°) a)

	SO ₂	O ₂	SO ₃	Total
E équilibre	3	1	1	5
E initial	3+1	1+0,5	0	5,5

$\ln K_T^\circ = \frac{23000}{T} - 21,60 = \ln \frac{\left(\frac{1}{5}\right)^2}{\left(\frac{3}{5}\right)\left(\frac{1}{5}\right)P} = \ln \frac{5}{0,9} \Rightarrow T = 986,5 \text{ K}$

b) Initialement : 4 mol de SO₂ et 1,5 mol de O₂.

c) C'est par rapport au réactif déficitaire que le rendement est calculé, donc par rapport à O₂.

Le rendement est donc égal à 1/3.

d) L'ajout de SO₂ augmentera encore le déficit en O₂. Le rendement sera donc toujours calculé par rapport à O₂.

Soit x le nb de mol de SO₂ ajouté.

	SO ₂	O ₂	SO ₃	Total
Nouvel état initial	4+x	1,5	0	4,5
ou	3+x	1	1	
E équilibre	2,5+x	0,75	1,5	4,75+x

$K_T^\circ = \frac{5}{0,9} = \frac{(1,5)^2(4,75+x)}{0,75(2,5+x)^2.0,1} \Rightarrow 3,75x^2 - 1,5x - 72,75 = 0 \Rightarrow x = 4,61$

5°)

a) La pression des réactants est donc diminuée par rapport au cas de A, donc l'équilibre sera déplacé vers la réaction augmentant la P des réactants, donc sens 2 (dissociation de SO₃)

b) b)

	SO ₂	O ₂	SO ₃	N ₂	Total
E initial	2	1	0	4	7
E équil	2(1-x)	1-x	2x	4	7-x

$1274 = K_{298}^\circ = \frac{P_{\text{SO}_3}^2}{P_{\text{SO}_2}^2 P_{\text{O}_2}} = \frac{x^2(7-x)}{(1-x)^2 P} = \frac{0,89^2(7-0,89)}{(1-0,89)^2 P} \Rightarrow P = 2,85 \text{ bar}$

Accord car en augmentant P totale on augmente les P_i des réactants et la réaction de synthèse sera favorisée.