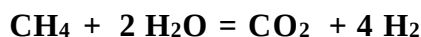


Le dihydrogène peut être obtenu par électrolyse de l'eau, mais sa production la plus importante en tonnage est issue du vaporéformage du méthane. Cette transformation, réalisée à 800°C sous une pression de 35 bar, peut être décrite par l'équation de réaction suivante :



Dans les conditions opératoires, tous les constituants sont sous forme gazeuse. On donne les enthalpies standard de formation suivantes à 298 K :

	$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-74	-242	-393	0

1- Pourquoi l'enthalpie standard de formation du dihydrogène est-elle nulle ?

2- Calculer à $T = 298 \text{ K}$ la valeur de l'enthalpie standard attachée à l'équation de vaporéformage. Quelle approximation faut-il faire pour considérer que sa valeur ne dépend pas de la température ?

Pour évaluer les besoins énergétiques associés au vaporéformage, on pose les hypothèses suivantes :

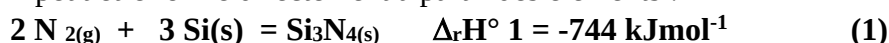
- ♦ la transformation est effectuée dans une enceinte fermée parfaitement adiabatique, à pression constante $P = 35 \text{ bar}$, le méthane et la vapeur d'eau étant introduits en proportions stoechiométriques,
- ♦ on suppose que la transformation est totale et que l'effet thermique dû à celle-ci se traduit uniquement par une baisse de la température des produits.

Pour simplifier les calculs, les capacités thermiques molaires isobares $C_{pm}(\text{CO}_2)$ et $C_{pm}(\text{H}_2)$ sont prises constantes dans l'intervalle de température considéré.

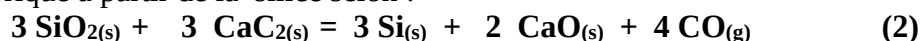
On prendra : $C_{pm}(\text{CO}_2) = 45 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et $C_{pm}(\text{H}_2) = 27 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

3- Exprimer puis évaluer la température finale du système dans le cadre de ces hypothèses. Commenter.

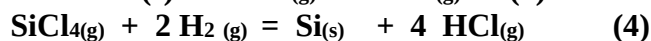
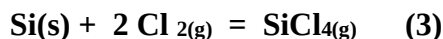
Le nitrure de silicium peut être formé directement à partir des éléments :



Le silicium est fabriqué à partir de la silice selon :



Le silicium obtenu de cette manière contient beaucoup d'impuretés. Il est purifié par voie chimique ; les réactions de purification sont entre autres :



1. calculer les enthalpies standard de réaction des réactions (2) , (3) , (4)

2. On réalise la réaction (1) à pression constante $P = P^\circ = 1 \text{ bar}$. Les réactifs sont pris dans les proportions stoechiométriques et la réaction est supposée adiabatique et totale. La température initiale des réactifs est de 300K.

Calculer la température finale du système. Justifier la méthode de calcul. Commenter le résultat .

3. En réalité , la réaction (1) est effectuée avec un courant d'azote pur sur du silicium pur et divisé. La réaction est amorcée au début puis continue, l'azote et le nitrure de silicium atteignant une température finale T_f . Pour simplifier, la température initiale des réactifs est prise à 300K.

La pression au cours de l'expérience est constante. Cette pression vaut $P^\circ = 1 \text{ bar}$. Dans ce système seulement 5% de l'azote est consommé . Calculer la température finale.

Données : Toutes les enthalpies de réaction et capacités thermiques standard sont données à 298 K et sont supposées être indépendantes de la température.

	SiO _{2(s)}	CO _(g)	CaC _{2(s)}	HCl _(g)	CaO _(s)	SiCl _{4(g)}
$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	-910	-110	-60	-92	-635	-605
	N _{2(g)}	SiN _{4(s)}				
c_p° (JK ⁻¹ mol ⁻¹)	30	95				

Préliminaires : Dans une inflammation, la réaction de combustion met en jeu un phénomène si rapide que l'on peut admettre que les échanges énergétiques avec l'extérieur n'ont pas le temps de se faire : le phénomène peut être considéré comme adiabatique et la chaleur dégagée sert à élever la température T des gaz de combustion .

Calculer la température maximale théorique de la combustion isobare (1 bar) du monoxyde de carbone dans les deux cas suivants :

- 1) avec la quantité théorique de dioxygène pur
- 2) avec la quantité théorique d'air.

Données :

	$\Delta_f H^\circ$ (kJmol ⁻¹) à 298K	C_p° (JK ⁻¹ mol ⁻¹)
CO (g))	- 110,4	26,97
N ₂ (g)		28,58
CO ₂ (g)	-393,32	44,22
O ₂ (g)		30,53

Le ciment Portland (catégorie la plus utilisée) est élaboré par réaction, dans un four chauffé à 1700 K, d'un mélange de calcaire (CaCO₃) et d'argile (constitué de SiO₂ et Al₂O₃). Le constituant principal de ce ciment non hydraté est le silicate de calcium Ca₃SiO₅ formé selon la réaction totale **(1)** :



1- Définir l'état standard pour les espèces Ca₃SiO_{5(s)} et CO_{2(g)} .

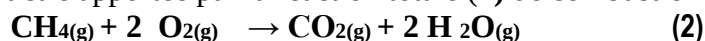
2- Calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H_1^\circ$ de la réaction (1) à 298 K. Quelle est la condition pour que $\Delta_r H_1^\circ$ soit indépendante de la température?

Quelle est la signification du signe de $\Delta_r H_1^\circ$?

On considère dans la suite que $\Delta_r H_1^\circ$ peut être considérée comme indépendante de la température.

3- On désigne par Q_p « la chaleur » (ou transfert thermique) à fournir pour transformer une tonne de CaCO_{3(s)} selon la réaction (1) effectuée à 1700 K sous la pression $P^\circ = 1 \text{ bar}$.
Exprimer puis évaluer Q_p

4- L'énergie précédente peut être apportée par la réaction totale **(2)** de combustion du méthane



L'enthalpie standard de cette réaction vaut $\Delta_r H_2^\circ = - 830 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à 298 K.

a-On étudie la combustion sous $P^\circ = 1$ bar, d'une mole de $\text{CH}_4(\text{g})$ avec la quantité stœchiométrique d'air (2 moles de $\text{O}_2(\text{g})$ et 8 moles de $\text{N}_2(\text{g})$), initialement à 298 K. Quels sont les constituants présents en fin de réaction et leurs nombres de moles respectifs ?

b-Effectuer une estimation de la valeur de la température T_f atteinte par ces constituants en fin de réaction en considérant les hypothèses suivantes :

- la chaleur libérée par la réaction (2) n'a pas le temps de s'évacuer vers le milieu extérieur.
- les capacités thermiques molaires isobares standard C_p° sont indépendantes de la température.

c-On veut utiliser pour effectuer la réaction (1) la quantité de chaleur fournie à pression constante par le retour à 1700 K des constituants obtenus à l'issue de la réaction (2). Quelle masse de méthane $\text{CH}_4(\text{g})$ faut-il brûler par la réaction (2) pour transformer une tonne de $\text{CaCO}_3(\text{s})$ selon la réaction (1) ?

Données :

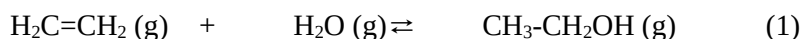
- Les gaz sont assimilables à des gaz parfaits ; les phases solides sont non miscibles.
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
- Enthalpies standard de formation $\Delta_f H^\circ$ à 298 K

Corps	$\text{CaCO}_3(\text{s})$	$\text{SiO}_2(\text{s})$	$\text{Ca}_3\text{SiO}_5(\text{s})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	-1206	- 910	- 2930	- 393

- Capacités thermiques (ou calorifiques) molaires standard à pression constante C_p° considérées indépendantes de la température:

corps	$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$C_p^\circ \text{ (J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}\text{)}$	35,3	29,4	29,1	37,1	33,6

L'éthanol est un réactif mais aussi un solvant couramment utilisé en chimie organique .Il est possible de fabriquer industriellement l'éthanol par hydratation de l'éthylène (ou éthène), issu du vapocraquage d'hydrocarbures, en présence d'un catalyseur acide (procédé Shell).



On introduit initialement, à une température fixée à 400 K et sous une pression maintenue à 1 bar, une mole d'éthylène gazeux et une mole d'eau gazeuse. On note α la fraction d'éthylène transformée à l'équilibre.

On donne, à 298 K, les enthalpies molaires standard de formation $\Delta_f H^\circ$ et les entropies molaires standard S_m° :

Composé	$\Delta_f H^\circ \text{ (en kJ.mol}^{-1}\text{)}$	$S_m^\circ \text{ (en J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}\text{)}$
Éthylène gazeux	52,3	220
Éthanol gazeux	-235,1	283
Eau gazeuse	-241,8	189

1-Ecrire l'équation bilan de la réaction de formation standard de l'éthylène gazeux .

2-Calculer, à partir des données, l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ de la réaction (1) à 298K.

Par la suite , on se place dans le cadre de l'approximation d' Ellingham

On souhaite évaluer la variation de température maximale, ΔT_{max} , pouvant être observée à l'intérieur d'un réacteur. Ce réacteur est supposé **adiabatique**, la pression totale étant maintenue constante à 1 bar. On introduit initialement, à 400 K, dans ce réacteur, une mole d'éthylène gazeux et une mole d'eau gazeuse.

On appelle taux d'avancement noté α , le nombre de moles d'éthanol formé par mole d'éthylène initial.

On suppose que la capacité thermique totale à pression constante du réacteur, $C_p^{(\text{réacteur})}$, vaut 500 J.K^{-1} , la capacité thermique molaire standard à pression constante de l'éthanol, $C_p^\circ(\text{éthanol})$, étant prise égale à $65 \text{ J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}$.

3- Quelle fonction d'état, U, H, F, G, S, reste constante au cours de la transformation ? Justifier votre réponse.

4-Exprimer littéralement la relation entre la variation de température, $\Delta T_{\max}$, l'enthalpie standard de réaction à 400 K et les capacités à pression constante du réacteur et de l'éthanol et du taux d'avancement α .

Calculer la variation maximale de température $\Delta T_{\max}$ pour $\alpha = 10\%$