PC* 2024 / 2025
Bellevue

Devoir à rendre le mercredi 27 Novembre

I- Cours sur l'osmose

II- Synthèse de l'eau

La résolution de certaines équations nécessite une méthode de résolution numérique , indiquer la méthode utilisée .

On se propose d'étudier la réaction de formation de l'eau vapeur à partir des gaz selon la réaction :

$$2H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftarrows 2\,H_2O_{(g)}$$

L'enthalpie libre standard de la réaction est donnée par la relation :

$$\Delta_r G°\,(T) = -\,495\,000 + 7{,}8\,T\ln T + 33{,}0\,T + 0{,}01T^2 \quad Jmol^{-1}$$

1. La température est-elle un facteur d'équilibre pour cette réaction ? Si oui préciser les conditions optimales de température à pression fixée .

2. La pression est -elle un facteur d'équilibre pour cette réaction ? Si oui préciser les conditions optimales de pression à température fixée .

3. Evaluer la constante d'équilibre de cette réaction à T = 1500 K et T = 3000K .

4. Un mélange contenant n_1 mole de H_2 , n_2 mole de O_2 et n_3 moles de H_2O est porté à la température T sous la pression totale P = 1 bar .

Cas n° 1 : $n_1 = n_2 = n_3 = 0{,}333$; T = 1500K
Cas n° 2 : $n_1 = n_2 = 0{,}05$ $n_3 = 0{,}90$; T = 1500K
Cas n°2 : $n_1 = 0{,}067$ $n_2 = 0{,}033$ et $n_3 = 0{,}90$; T = 3000 K

Déterminer dans chaque cas le sens d'évolution du système et donner la composition du système lorsque l'état d'équilibre est atteint .

5. Un mélange en équilibre, à T = 1500K et sous la pression totale de 1 bar, réalisé en présence d'air (de composition $O_2 + 4N_2$) est constitué de n_{1e} mole de H_2, n_{2e} mole de O_2, n_{3e} mole de H_2O et n_4 mole de N_2 (considéré comme inactif).
On introduit à ce mélange , à T et P constantes , une très petite quantité d'air , que l'on notera dn .
Déterminer le sens de déplacement de l'équilibre ; discuter en fonction de la fraction molaire en dioxygène dans le mélange à l'équilibre $x_{O2\,e}$.

Si on ne l'enflamme pas, un mélange de dihydrogène et de dioxygène gazeux peut ne pas réagir, même sous l'action de la lumière. De tels mélanges sont en équilibre métastable. Si les proportions des mélanges ne sont pas trop éloignées des proportions stœchiométriques, il est possible de rompre la métastabilité selon plusieurs procédés (étincelle, flamme, mousse de platine). Le comportement d'un mélange stœchiométrique (mélange tonnant) varie selon les conditions de température et de pression.

6. Aux basses pressions, l'explosion d'un mélange stoechiométrique est bien décrite par un mécanisme simplifié proposé par Hinshelwood (prix Nobel en 1956) :
• Étape d'initiation entre les molécules de dihydrogène et la paroi (notée *P)*

$$H_2 + P \xrightarrow{k_1} 2H^\bullet + P \qquad (1)$$

- **Étape de propagation**

$$H^\bullet + O_2 \xrightarrow{k_2} HO^\bullet + O \qquad (2)$$

$$O + H_2 \xrightarrow{k_3} HO^\bullet + H^\bullet \qquad (3)$$

$$HO^\bullet + H_2 \xrightarrow{k_4} H_2O + H^\bullet \qquad (4)$$

- **Étape de rupture en présence de la paroi**

$$H^\bullet + P \xrightarrow{k_5} \textit{fixation sur la paroi} \qquad (5)$$

$$HO^\bullet + P \xrightarrow{k_6} \textit{fixation sur la paroi} \qquad (6)$$

6a. Montrer que dans le modèle d'Hinshelwood la vitesse de formation de l'eau, définie se met sous la forme

$$v = \frac{\alpha[H_2]^n[O_2]^m}{\beta + \gamma[H_2] - \delta[H_2][O_2]}.$$

6b.Déterminer les entiers *n* et *m*, ainsi que les expressions des coefficients a, , b , g et d en fonction des constantes de vitesse k_i , *i* variant de 1 à 6.

Établir pour un mélange stœchiométrique et à une température *T* donnée, l'expression de la pression d'explosion correspondant à un emballement de la réaction.

La dissociation de l'eau pure ($n_1 = n_2 = 0$; $n_3 = 2$) est maintenant étudiée en fonction de la température T, la pression totale du système étant toujours égale à 1 bar.

7. Etablir la relation entre α, coefficient de dissociation de la vapeur d'eau, et la constante K_1 de l'équilibre de dissociation que l'on écrira : $2H_2O(g) = 2H_2(g) + O_2(g)$
Simplifier cette relation dans un domaine de température où $\alpha < 5.10^{-3}$

8. Calculer α à T = 1500K.

9. En réalité, la vapeur d'eau est le siège d'un second équilibre (2) de constante $K°_2$:

$2H_2O(g) = H_2(g) + 2OH(g)$ OH est le radical oxydrile neutre

L'enthalpie libre standard de la réaction est donnée par la relation :

$$\Delta_r G_2° (T) = 565000 - 7{,}9T\ln T - 65{,}0T - 0{,}015T^2 \ (Jmol^{-1})$$

9a. Calculer la variance du système, d'abord dans le cas général, puis dans le cas particulier de la dissociation de la vapeur d'eau.

9b. Etablir, à partir de l'état initial $n_3 = 2$ moles, $n_1 = n_2 = 0$, les deux équations reliant x, y, K_1, K_2 (x et 2y désignant les nombres de moles de O_2 et OH dans le mélange en équilibre) et la pression totale P.

Simplifier les deux équations précédentes, compte tenu des valeurs de K_1 et K_2, lorsque le système est maintenu à T = 1500K et P = 1bar.

Donner les valeurs approchées x' et y' en considérant les deux équilibres comme indépendants. Ces valeurs le sont-elles par excès ou par défaut?

Donner des valeurs plus précises.

Données :

Constante des gaz parfaits $R = 8{,}314\ JK^{-1}\ mol^{-1}$