

## Synthèse de l'eau

1. La température est un facteur d'équilibre si une modification de température entraîne une modification de la composition du système à l'équilibre. Autrement dit, la réponse à cette question renvoie à la variation de  $K^\circ$  en fonction de  $T$ . Ainsi, compte tenu du programme, cette question aurait dû renvoyer « normalement » à la relation de Van't Hoff, la température est un facteur d'équilibre si l'enthalpie standard de la réaction  $\Delta_r H^\circ$  n'est pas nulle ou du moins si elle a une valeur non négligeable ....

L'enthalpie libre standard et l'enthalpie standard de réaction sont liées par la relation :

$$\frac{d}{dT} \left( \frac{\Delta_r G^\circ}{T} \right) = - \frac{\Delta_r H^\circ}{T^2}$$

On en déduit pour la réaction de synthèse de l'eau :  $\Delta_r H^\circ = -49500 - 7,8 T - 0,01 T^2 \text{ Jmol}^{-1}$

Pour  $298 \text{ K} < T < 3000 \text{ K}$  : les valeurs de  $\Delta_r H^\circ$  ne sont pas négligeables :

**T est facteur d'équilibre**

Remarque : Dire que  $K^\circ$  est une fonction de  $T$  ne suffit pas : c'est vrai quelle que soit la réaction, par définition ...

Par ailleurs, quelle que soit la température  $\Delta_r H^\circ < 0$ .

Ainsi, d'après la relation de Van't Hoff  $\frac{d \ln K^\circ(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$ ,

**la formation de l'eau sera d'autant plus favorisée thermodynamiquement que la réaction sera réalisée à basse température.**

Remarque : l'expression de  $\Delta_r G^\circ$  n'est pas celle d'une fonction affine de  $T$  : il s'agit d'un exemple pour lequel l'approximation d'Ellingham n'est pas considérée ; il n'est pas possible de négliger les variations de  $\Delta_r H^\circ$  et de  $\Delta_r S^\circ$  avec la température.

2. Par analogie, la pression est un facteur d'équilibre si une modification de pression entraîne une modification du système chimique à l'équilibre. Ici il faut se référer au quotient réactionnel et regarder s'il dépend de la pression ou pas.

$$\text{On a } Q_r = \frac{P_{H_2O}^2}{P_{H_2}^2 P_{O_2}} = \frac{x_{H_2O}^2}{x_{H_2}^2 x_{O_2}} \frac{P^\circ}{P}$$

$Q_r$  dépend de la pression donc **P est un facteur d'équilibre**.

On peut aussi plus simplement justifier par :

La réaction s'accompagne d'une variation du nombre de moles de gaz, donc  $Q_r$  dépend de  $P$  et  $P$  est facteur d'équilibre.

Par ailleurs, une augmentation de pression s'accompagne d'une diminution du quotient réactionnel. La condition d'évolution dans le sens direct s'écrivant  $Q_r < K^\circ$ , on en déduit qu'

**une augmentation de pression favorise la formation de l'eau**

3. Valeurs données par le script Python en annexe :

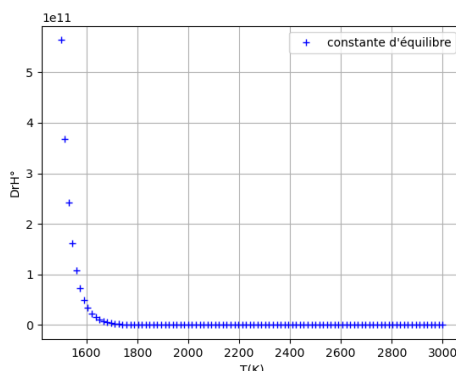
valeur de la constante d'équilibre à 1500K: 563593648940.2742

valeur de la constante d'équilibre à 3000K: 116.40510292133011

Ces valeurs confirment bien que la réaction est d'autant plus favorisée que la température est basse.

Cependant, elles illustrent aussi qu'à 1500K, la réaction reste thermodynamiquement favorisée ....mais elle l'est moins qu'à 298 K : valeur de la constante d'équilibre à 298K : 3.69832495106822e+82

On peut ajouter le graphe illustrant les variations de  $K^\circ$  en fonction de  $T$  :



4. La condition d'évolution s'écrit  $\Delta_r G d\xi < 0$  avec  $\Delta_r G = RT \ln (Q_r/K^\circ)$

Ainsi le sens d'évolution (donné par le sens de  $d\xi$ ) se déduit du signe de  $\Delta_r G$ , ou de la relation d'ordre entre  $Q_r$  et  $K^\circ$ .

**$Q_r < K^\circ$  : évolution dans le sens direct  $d\xi > 0$      $Q_r > K^\circ$  : évolution en sens inverse  $d\xi < 0$**

Pour cela il faut évaluer  $Q_r$  dans les trois cas.

La définition de  $Q_r$  conduit à l'expression générale :  $Q_r = \frac{x_{H_2O}^2}{x_{H_2}^2 x_{O_2}} \frac{P^\circ}{P} = \frac{n_{H_2O}^2 n_{tot} P^\circ}{n_{H_2}^2 n_{O_2} P}$

Soit :  $Q_{r \text{ initial}} = \frac{n_3^2 n_{tot} P^\circ}{n_1^2 n_2 P}$  ou  $Q_{r \text{ initial}} = \frac{n_3^2 (n_1 + n_2 + n_3) P^\circ}{n_1^2 n_2 P}$

On obtient alors :

|                      | T (K) | $n_1$          | $n_2$          | $n_3$ | $K^\circ$ (T)        | $Q_r$ initial | sens d'évolution                    |
|----------------------|-------|----------------|----------------|-------|----------------------|---------------|-------------------------------------|
| 1 <sup>er</sup> cas  | 1500  | 1/3            | 1/3            | 1/3   | $5,62 \cdot 10^{11}$ | <b>3</b>      | $d\xi > 0$<br>formation de $H_2O$   |
| 2 <sup>ème</sup> cas | 1500  | 0,05           | 0,05           | 0,90  | $5,63 \cdot 10^{11}$ | <b>6480</b>   | $d\xi > 0$<br>formation de $H_2O$   |
| 3 <sup>ème</sup> cas | 3000  | 0,067<br>=2/30 | 0,033<br>=1/30 | 0,90  | $1,16 \cdot 10^2$    | <b>5460</b>   | $d\xi < 0$<br>disparition de $H_2O$ |

Composition à l'équilibre : conformément à la méthode générale, on introduit l'avancement de réaction  $\xi_e$  à l'équilibre et on résout l'équation  $Q_{r \text{ eq}} = K^\circ(T)$

Le bilan de matière en fonction de  $\xi_e$  s'écrit :

|           | 2 $H_2$        | $O_2$         | 2 $H_2O$       | $n_{tot}$                             |
|-----------|----------------|---------------|----------------|---------------------------------------|
| initial   | $n_1$          | $n_2$         | $n_3$          | $n_1 + n_2 + n_3 = 1$                 |
| équilibre | $n_1 - 2\xi_e$ | $n_2 - \xi_e$ | $n_3 + 2\xi_e$ | $n_1 + n_2 + n_3 - \xi_e = 1 - \xi_e$ |

On en déduit l'équation vérifiée par  $x_e$  :

$$\frac{(n_3 + 2\xi_e)^2 (1 - \xi_e) P^\circ}{(n_1 - 2\xi_e)^2 (n_2 - \xi_e) P} = K^\circ(T)$$

Reste à résoudre cette équation ...

1) L'utilisation de la dichotomie ou du module bisect (basé sur la dichotomie) a du mal à donner la solution dans les deux premiers cas ; suite à la valeur très élevée de  $K^\circ$  ...

L'intervalle des valeurs est  $[0, n_1/2]$  pour les deux premiers cas ;  $[-n_3/2, 0]$  pour le 3<sup>ème</sup> cas (valeurs négatives liées à l'évolution en sens inverse)

**Résultat pour le 3<sup>ème</sup> cas : l'avancement à l'équilibre dans le 3<sup>ème</sup> cas est: -0.07566279138136449**

2) Dans les deux premiers cas , une résolution approchée consiste à considérer la réaction comme totale et la valeur de x est donnée par le réactif limitant

Soit  $\xi = n_1/2$  1<sup>er</sup> cas  $\xi = 0,333/2 = 0,166$  et 2<sup>ème</sup> cas  $\xi = 0,05/2 = 0,025$

A noter cependant que cette démarche conduit à proposer comme état final un état de rupture d'équilibre ( absence d'un des réactifs ) et non un état d'équilibre ...

Résolution MAPLE

1er cas

> solve (5.6\*1e11\*(0.333-2\*x)^2\*(0.333-x)=(0.333+2\*x)^2\*(1-x));  
.1664990044, .1665009956, .3330000000

2ème cas

> solve (5.6\*1e11\*(0.05-2\*x)^2\*(0.05-x)=(0.90+2\*x)^2\*(1-x), x);  
.02499603636, .02500396432, .04999999932

3ème cas

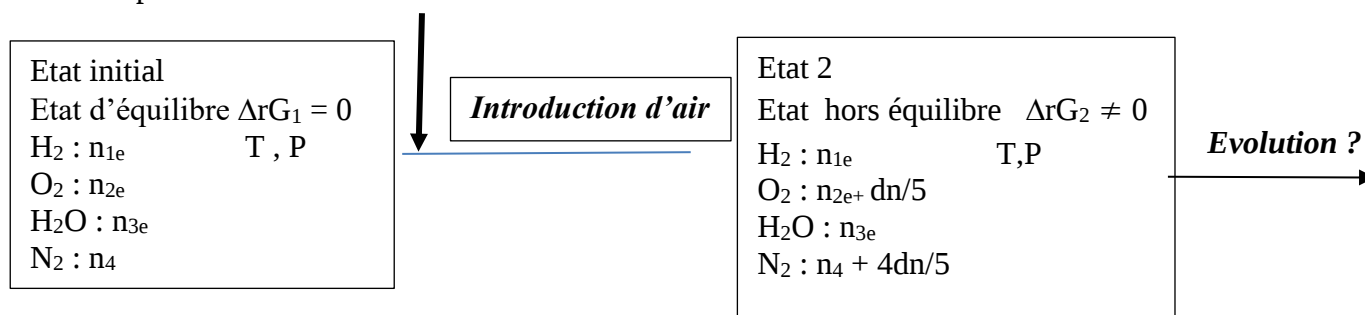
> solve (116.4\*(0.067-2\*x)^2\*(0.033-x)=(0.90+2\*x)^2\*(1-x), x);  
-.07566416404, .08783208202 - .1224064374 I, .08783208202 + .1224064374 I

Conclusion Les résultats obtenus sont indiqués ci-dessous :

|          | $\xi_e$  | $n_{1e}$ | $n_{2e}$ | $n_{3e}$ |
|----------|----------|----------|----------|----------|
| 1er cas  | 0,1665   | 0        | 0,1665   | 0,666    |
| 2ème cas | 0,025    | 0        | 0,025    | 0,95     |
| 3ème cas | - 0,0756 | 0,218    | 0,1086   | 0,749    |

5. Déplacement d'équilibre par ajout d'un constituant actif ( O<sub>2</sub> ) et constituant inerte ( N<sub>2</sub> ) .

Position du problème



Condition dévolution  $\Delta_r G_2 d\xi > 0$

Pour modéliser la variation élémentaire de  $\Delta_r G$  liée à l'introduction d'une quantité élémentaire d'air  $dn$ , on adopte pour l'enthalpie libre de réaction dans l'état 2 l'expression  $\Delta_r G_2 = \Delta_r G_1 + d\Delta_r G = d\Delta_r G$

$$d\Delta_r G = \left( \frac{\partial \Delta_r G}{\partial n_{O_2}} \right)_1 dn_{O_2} + \left( \frac{\partial \Delta_r G}{\partial n_{N_2}} \right)_1 dn_{N_2} = \left( \frac{\partial \Delta_r G}{\partial n_{O_2}} \right)_1 \frac{dn}{5} + \left( \frac{\partial \Delta_r G}{\partial n_{N_2}} \right)_1 \frac{4dn}{5} = \left( \frac{\partial \Delta_r G}{\partial n_2} \right)_1 \frac{dn}{5} + \left( \frac{\partial \Delta_r G}{\partial n_4} \right)_1 \frac{4dn}{5}$$

Or  $\Delta_r G = RT \ln ( Q_r/K^\circ )$  , et seul le quotient réactionnel dépend des quantités de matière .  
Ainsi

$$d\Delta_r G = RT \left[ \left( \frac{\partial \ln Q_r}{\partial n_2} \right)_1 \frac{dn}{5} + \left( \frac{\partial \ln Q_r}{\partial n_4} \right)_1 \frac{4dn}{5} \right]$$

En considérant l'expression de  $Q_r$  :  $Q_r = \frac{n_3^2(n_1+n_2+n_3+n_4)}{n_1^2 n_2} \frac{P^\circ}{P}$ , on obtient

$$\frac{\partial \ln Q_r}{\partial n_2} = \frac{\partial \ln(n_1 + n_2 + n_3 + n_4)}{\partial n_2} - \frac{\partial \ln(n_2)}{\partial n_2} = \frac{1}{(n_1 + n_2 + n_3 + n_4)} - \frac{1}{n_2}$$

Et

$$\frac{\partial \ln Q_r}{\partial n_4} = \frac{\partial \ln(n_1 + n_2 + n_3 + n_4)}{\partial n_4} = \frac{1}{(n_1 + n_2 + n_3 + n_4)}$$

On en déduit  $d\Delta_r G = RT \left[ \frac{1}{5(n_{1e}+n_{2e}+n_{3e}+n_4)} - \frac{1}{5n_{2e}} \right] dn + RT \frac{4}{5(n_1+n_2+n_3+n_4)} dn$

$$d\Delta_r G = RT \left[ \frac{1}{(n_{1e} + n_{2e} + n_{3e} + n_4)} - \frac{1}{5n_{2e}} \right] dn = \frac{RT}{(n_{1e} + n_{2e} + n_{3e} + n_4)} \left[ 1 - \frac{1}{5x_{O_2e}} \right] dn$$

**Conclusion :**

$\left[ 1 - \frac{1}{5x_{O_2e}} \right] > 0$  ou  $x_{O_2e} > \frac{1}{5}$   $\Delta_r G_2 > 0$  ; évolution en sens inverse , c'est-à-dire dans le sens de dissociation de l'eau

$\left[ 1 - \frac{1}{5x_{O_2e}} \right] < 0$  ou  $x_{O_2e} < \frac{1}{5}$   $\Delta_r G_2 < 0$  ; évolution en sens direct , c'est-à-dire dans le sens de formation de l'eau .

6. D'après le mécanisme proposé la vitesse de formation de l'eau s'exprime selon

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = v_4 = k_4[HO^\circ][H_2]$$

L'objectif est alors d'exprimer  $[HO^\circ]$  en fonction des concentrations des espèces présentes dans le milieu ; c'est pour cela qu'on applique l'AEQS

$$\frac{d[H^\circ]}{dt} = 2v_1 - v_2 + v_3 + v_4 - v_5 \quad ; \quad \frac{d[HO^\circ]}{dt} = v_2 + v_3 - v_4 - v_6 \quad \text{et} \quad \frac{d[O]}{dt} = v_2 - v_3$$

L'application de l'AEQS aux centres actifs O ,  $HO^\circ$  et  $H^\circ$  conduit alors à

$$v_2 = v_3$$

$$2v_1 + v_4 - v_5 = 0$$

$$2v_2 - v_4 - v_6 = 0$$

Les molécules de la paroi ne voyant pas varier significativement leur quantité , on peut leur appliquer la dégénérescence d'ordre et les constantes de vitesse  $k_1$  ,  $k_5$  et  $k_6$  sont des constantes de vitesses apparentes .

$$\text{Soit } 2k_2[H^\circ][O_2] - k_4[HO^\circ][H_2] - k_6[HO^\circ] = 0 \quad ;$$

$$2k_2[H^\circ][O_2] = (k_4[H_2] + k_6)[HO^\circ]$$

$$2k_1[H_2] + k_4[HO^\circ][H_2] - k_5[H^\circ] = 0$$

$$2k_1[H_2] + k_4[HO^\circ][H_2] - k'_5 \frac{k_4[H_2] + k_6}{2k_2[O_2]} [HO^\circ] = 0$$

$$[HO^\circ] = \frac{2k_1[H_2]}{-k_4[H_2] + k_5 \frac{k_4[H_2] + k_6}{2k_2[O_2]}}$$

Et finalement :

$$v = k_4[H_2] \frac{2k_1[H_2]}{-k_4[H_2] + k_5 \frac{k_4[H_2] + k_6}{2k_2[O_2]}} \quad \text{ou} \quad v = \frac{4k_1k_4k_2[H_2]^2[O_2]}{-2k_4k_2[O_2][H_2] + k_5(k_4[H_2] + k_6)}$$

On retrouve l'expression donnée dans l'énoncé en posant

$$\alpha = 4 k_1 k_2 k_4 \quad \beta = k_5 k_6 \quad \gamma = k_5 k_4 \quad \delta = 2 k_4 k_2 \quad n = 2 \quad \text{et} \quad m = 1$$

6b) Un emballement de la réaction se traduit par une vitesse très grande, infinie, il faut donc que dans l'expression de la vitesse le dénominateur tende vers 0.

D'autre part si les réactifs sont introduits en proportions stoechiométriques, on a  $[H_2] = 2 [O_2]$ , Le dénominateur se réécrit alors  $\beta + \gamma[H_2] - \delta [H_2]^2$

La concentration  $[H_2]$  vérifiant  $\beta + \gamma[H_2] - \delta [H_2]^2 = 0$  s'exprime selon  $[H_2] = \frac{\gamma + \sqrt{\gamma^2 + 4\beta\delta}}{2\delta}$

Reste à introduire la pression : si P est la pression initiale  $P = P(H_2) + P(O_2)$  et  $P(H_2) = 2 P(O_2)$

Soit  $P(H_2) = P/3$  et  $P(H_2) = [H_2] RT$

Ainsi l'emballement se produit pour  $[H_2]$

$$P = 3 RT \frac{\gamma + \sqrt{\gamma^2 + 4\beta\delta}}{2\delta}$$

7. Par définition le coefficient de dissociation de l'eau s'exprime selon :

$$\alpha = \frac{\text{quantité d'eau dissociée}}{\text{quantité initiale}} = \frac{n_3^{\text{initial}} - n_3}{n_3^{\text{initial}}}$$

On en déduit le bilan de matière

|           | 2 H <sub>2</sub> O              | O <sub>2</sub>           | 2 H <sub>2</sub>       | ntot                               |
|-----------|---------------------------------|--------------------------|------------------------|------------------------------------|
| initial   | n <sub>3</sub>                  | -                        | -                      | n <sub>3</sub>                     |
| équilibre | n <sub>3</sub> (1-α)<br>2 (1-α) | n <sub>3</sub> α /2<br>α | n <sub>3</sub> α<br>2α | n <sub>3</sub> (1 + α /2)<br>2 + α |

Par application de la loi d'action des masses, on obtient

$$K_1 = \frac{4\alpha^3}{4(1-\alpha)^2(2+\alpha)} \frac{P}{P^\circ} \quad \text{soit} \quad K_1 = \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2(2+\alpha)} \frac{P}{P^\circ}$$

Pour  $\alpha < 5.10^{-3}$ , on peut faire l'approximation  $\alpha \ll 1$  et  $\alpha \ll 2$ , d'où

$$K_1 \approx \frac{\alpha^3}{2} \frac{P}{P^\circ}$$

8. Pour  $T = 1500 \text{ K}$ , on a  $K^\circ_1 = 1/5.6.10^{11}$  et alors  $\alpha = 1,52.10^{-4}$

9. Pour le système considéré, on a :

- paramètres intensifs : T, P et 4 fractions molaires (H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> et HO)  $N = 6$
- relations à l'équilibre :  $\sum x_i = 1$ ,  $Q_{r1} = K_1$  et  $Q_{r2} = K_2$   $R = 3$

$$\text{Variance} = 6 - 3 = 3$$

Si on part de vapeur d'eau pure, on peut écrire qu'à tout instant :  $n(\text{H}_2) = 2 n(\text{O}_2) + \frac{(\text{HO})}{2}$  ; cette relation s'applique aux fractions molaires  $x(\text{H}_2) = 2 x(\text{O}_2) + \frac{x(\text{HO})}{2}$ , ce qui rajoute une relation.

$$\boxed{\text{Nombre de degrés de liberté} = 2}$$

Si  $x$  et  $y$  désignent les avancements de réaction respectifs des réactions 1 et 2, à l'équilibre, le bilan de matière s'écrit :

| $\text{H}_2\text{O}$ | $\text{H}_2$ | $\text{O}_2$ | $\text{HO}$ | n total     |
|----------------------|--------------|--------------|-------------|-------------|
| $2-2x-2y$            | $2x+y$       | $x$          | $2y$        | $2 + x + y$ |

On peut alors exprimer la loi d'actions des masses pour chacune des réactions ( il faut utiliser pour les deux constantes d'équilibre les moles présentes effectivement à l'équilibre ).

$$\boxed{K_1 = \frac{x(2x+y)^2}{(2+x+y)(2-2x-2y)^2} \frac{P}{P^\circ}} \quad \text{et} \quad \boxed{K_2 = \frac{(2x+y)(2y)^2}{(2-2x-2y)^2(2+x+y)} \frac{P}{P^\circ}}$$

On a  $K_1 (1500 \text{ K}) = 1/5,6 \cdot 10^{11}$

Par ailleurs, à partir de l'expression de  $\Delta_r G_2^\circ$  on peut évaluer  $K_2 (1500 \text{ K})$   $K_2 = 8,2 \cdot 10^{-13}$

Compte tenu des valeurs extrêmement faibles pour ces deux constantes, on peut faire l'approximation : avancement négligeable, c'est à dire  $2x$  et  $2y$  négligeables devant 2 ou  $x$  et  $y$  négligeables devant 1. Les expressions des constantes d'équilibre peuvent alors se réécrire :

$$\boxed{K_1 \approx \frac{x(2x+y)^2}{8} \frac{P}{P^\circ}} \quad \text{et} \quad \boxed{K_2 \approx \frac{(2x+y)y^2}{2} \frac{P}{P^\circ}}$$

**D4d.** Si on considère les équilibres indépendants, l'avancement de la première réaction s'identifie à celui évalué pour la réaction 1 seule, il s'agit alors de celui calculé à la question 8 :

on avait  $n_{\text{H}_2\text{O}} = 2(1-\alpha)$  avec  $\alpha = 1,52 \cdot 10^{-4}$  ; pour  $n_{\text{H}_2\text{O}} = 2-2x$ , on en déduit  $\boxed{x' = 1,52 \cdot 10^{-4}}$

En utilisant l'expression de  $K_1$ , on en déduit la valeur de  $y'$  : 
$$\boxed{y = \frac{1}{2} \left( x - \sqrt{\frac{8K_1}{x}} \right)}$$

Numériquement  $\boxed{y' = 7,7 \cdot 10^{-5}}$

Ces valeurs sont des valeurs par excès.

**Valeurs plus précises :**

On peut remarquer que :  $\frac{K_1}{K_2^2} = \frac{4x}{8y^4} \frac{P^\circ}{P} = \frac{x}{2y^4} \frac{P^\circ}{P}$  soit  $x = \frac{2K_1 y^4}{K_2^2} \frac{P}{P^\circ}$

On reporte alors cette expression dans l'expression approchée de  $K_1$  :  $K_1 \approx \frac{\frac{2K_1}{K_2^2} y^4 (2\frac{2K_1}{K_2^2} y^4 + y)^2}{8}$ , soit

$$\boxed{4K_2^2 = y^6 \left( \frac{4K_1}{K_2^2} y^3 + 1 \right)^2}$$

On a  $\frac{K_1}{K_2^2} = \frac{1,78 \cdot 10^{-12}}{(8,2 \cdot 10^{-13})^2} 8,2 \cdot 10^{12}$  ; on peut faire l'hypothèse  $\frac{4K_1}{K_2^2} y^3 \gg 1$ , d'où finalement

$$4K_2^2 = y^6 \left( \frac{16K_1^2}{K_2^4} y^6 \right) \quad \text{ou} \quad \boxed{\frac{K_2^6}{4K_1^2} = y^{12}}$$

Numériquement on obtient :  $\boxed{y = 7,33 \cdot 10^{-5}}$