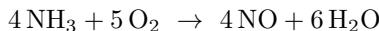


## CHAPITRE 8

# Chimie et électrochimie

### 8.1 Oxydation de l'ammoniac

★★★★ La réaction chimique d'oxydation de l'ammoniac s'écrit,



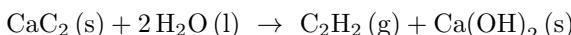
On considère que cette réaction a lieu initialement avec  $N_{\text{NH}_3}(0)$  moles de  $\text{NH}_3$  et  $N_{\text{O}_2}(0)$  moles de  $\text{O}_2$ . Déterminer la quantité de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}$  et  $\text{H}_2\text{O}$  à la fin de la réaction.

#### Application numérique

$N_{\text{NH}_3}(0) = 2 \text{ mol}$ ,  $N_{\text{O}_2}(0) = 2 \text{ mol}$ ,  $N_{\text{NO}}(0) = 0 \text{ mol}$  et  $N_{\text{H}_2\text{O}}(0) = 0 \text{ mol}$ .

### ✖ Lampe à acétylène

★★★★ L'acétylène ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) peut être produite par réaction chimique entre l'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) et le carbure de calcium ( $\text{CaC}_2$ ) :



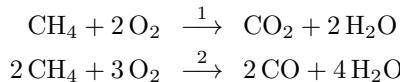
où (s) et (l) indique si la substance est solide ou liquide. Un spéléologue envisage d'utiliser une lampe à acétylène qui consomme le gaz produit par la lampe avec un débit de  $\dot{V}$  (aux conditions standard de température et de pression). Étant donné que l'expédition est sensée durer un temps  $t$ , déterminer la quantité de carbure de calcium dont l'explorateur aurait besoin s'il choisissait ce type de lampe. Déterminer le quantité d'eau utilisée par cette lampe durant ce temps.

#### Application numérique

$T = 0^\circ\text{C}$ ,  $p = 10^5 \text{ atm}$ ,  $\dot{V} = 10 \text{ l/h}$  et  $t = 8 \text{ h}$ .

## Réactions chimiques couplées

★★★ L'oxydation du méthane peut avoir lieu par une des deux réactions suivantes :



Lorsque les réactions s'arrêtent au temps  $t_f$  parce que tout le méthane a été brûlé, la masse totale des produits ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) est

$$m(t_f) = m_{\text{CO}_2}(t_f) + m_{\text{CO}}(t_f) + m_{\text{H}_2\text{O}}(t_f)$$

Déterminer les avancements finaux  $\xi_1(t_f)$  et  $\xi_2(t_f)$  des réactions chimiques couplées 1 et 2. En déduire la masse initiale de méthane  $m_{\text{CH}_4}(0)$  en termes de la masse totale  $m(t_f)$  des produits et de la masse d'eau  $m_{\text{H}_2\text{O}}(t_f)$ .

### Application numérique

$$m(t_f) = 24.8 \text{ g} \text{ et } m_{\text{H}_2\text{O}}(t_f) = 12.6 \text{ g}.$$

## 8.4 Variance

★★★ La variance  $v$  est le nombre de degrés de liberté d'un système constitué de  $r$  substances dans  $m$  phases qui participent à  $n$  réactions chimiques. La variance  $v$  est obtenue en soustrayant  $n$  contraintes du nombre de degrés de liberté  $f$  déterminé par la règle des phases de Gibbs (6.63),

$$v = f - n = r - m - n + 2$$

La pression  $p$  et la température  $T$  ne sont pas fixées. Sinon, il y a deux contraintes supplémentaires pour fixer  $p$  et  $T$ . Appliquer ce concept à la situation suivante.

- 1) Déterminer la variance du craquage du méthane décrit par la réaction chimique :

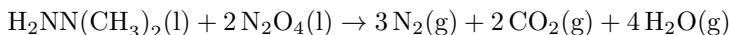


- 2) Un système est constitué de trois phases et il y a une réaction chimique entre les substances. La variance est deux. Déterminer le nombre  $r$  de substances dans le système.
- 3) Un système est à température fixée et il est constitué de trois phases. Sa variance est deux et il y a deux réactions chimiques entre les substances. Déterminer le nombre  $r$  de substances dans le système.

## ☒ Enthalpie de formation

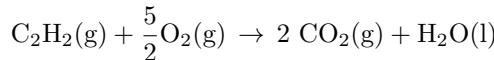


- 1) Il y a deux isomères du butane : le butane ( $C_4H_{10}$ ) et l'isobutane (methyl-propane) (iso- $C_4H_{10}$ ). Déterminer l'enthalpie standard  $\Delta h^\circ$  de la réaction d'isomérisation du butane en isobutane en termes des enthalpies of formation des deux isomères,  $h_{C_4H_{10}}$  et  $h_{\text{iso}-C_4H_{10}}$ .
- 2) Le module lunaire “Eagle” de la mission Apollo était propulsé en utilisant l'énergie libérée par la réaction :



Déterminer l'enthalpie molaire  $\Delta h^\circ$  de cette réaction exothermique en termes des enthalpies de formation des réactifs,  $h_{H_2NN(CH_3)_2(l)}$ ,  $h_{N_2O_4(l)}$  et des produits  $h_{N_2(g)}$ ,  $h_{CO_2(g)}$ ,  $h_{H_2O}$ .

- 3) La combustion de l'acétylène ( $C_2H_2$ ) est décrite par la réaction chimique :



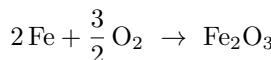
Déterminer l'enthalpie de formation  $h_{C_2H_2}$  de l'acétylène ( $C_2H_2$ ) en termes des enthalpies molaires  $h_{O_2(g)}$ ,  $h_{CO_2(g)}$ ,  $h_{H_2O(g)}$ , l'enthalpie molaire de la réaction  $\Delta h^\circ$  et l'enthalpie molaire de vaporisation de l'eau  $h_{\text{vap}}$ .

### Application numérique

- 1)  $h_{C_4H_{10}} = -2877 \text{ kJ/mol}$ ,  $h_{\text{iso}-C_4H_{10}} = -2869 \text{ kJ/mol}$ ,
- 2)  $h_{H_2O(g)} = -242 \text{ kJ/mol}$ ,  $h_{CO_2(g)} = -394 \text{ kJ/mol}$ ,  
 $h_{N_2(g)} = 0 \text{ kJ/mol}$ ,  $h_{N_2O_4(l)} = 10 \text{ kJ/mol}$ ,  $h_{H_2NN(CH_3)_2(l)} = 52 \text{ kJ/mol}$
- 3)  $\Delta h^\circ = -1300 \text{ kJ/mol}$ ,  $h_{\text{vap}} = 44 \text{ kJ/mol}$ ,  $h_{O_2(g)} = 0 \text{ kJ/mol}$ ,

## 8.6 Travail et chaleur d'une réaction chimique

⭐⭐⭐⭐ De la paille de fer est placée dans un cylindre rempli d'oxygène moléculaire  $O_2$ , considérée comme un gaz parfait. Un piston garantit une pression constante du gaz. La paille de fer réagit avec l'oxygène moléculaire pour former de l'oxyde de fer  $Fe_2O_3$ ,



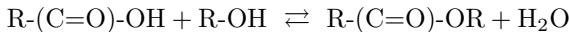
Cette réaction est lente, de sorte que le gaz reste à température ambiante  $T_0$ . Déterminer la chaleur  $Q_{if}$ , le travail  $W_{if}$  et la variation d'énergie interne  $\Delta U_{if}$  en termes de l'enthalpie de réaction  $\Delta H_{if}$  pour une réaction faisant intervenir deux moles de fer.

### Application numérique

$$\Delta H_{if} = -830 \text{ J}, T_0 = 25^\circ\text{C}.$$

## 8X Loi d'action de masse : estérification

★★★★★ La réaction d'estérification de Fischer est donnée par,



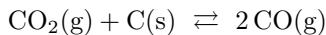
Déterminer la constante d'équilibre  $K$  de cette réaction en termes de la concentration des réactifs  $c_{\text{R}-(\text{C}=\text{O})-\text{OH}}$ ,  $c_{\text{R}-\text{OH}}$  et des produits  $c_{\text{R}-(\text{C}=\text{O})-\text{OR}}$  et  $c_{\text{H}_2\text{O}}$  à l'équilibre.

### Application numérique

$$c_{\text{R}-(\text{C}=\text{O})-\text{OH}} = 1/3, c_{\text{R}-\text{OH}} = 1/3, c_{\text{R}-(\text{C}=\text{O})-\text{OR}} = 2/3, c_{\text{H}_2\text{O}} = 2/3.$$

## 8.8 Loi d'action de masse : monoxyde de carbone

★★★★★ Dans un réacteur de volume  $V_0$ , initialement vide, du carbone solide est introduit en excès ainsi que  $N_{\text{CO}_2(\text{g})}(0)$  moles de dioxyde de carbone. Le réacteur est amené à la température  $T_0$  et le système atteint un équilibre chimique,



A l'équilibre, qui est complètement atteint au temps  $t_f$ , la densité des gaz relativement à l'air est  $\delta$ . Déterminer :

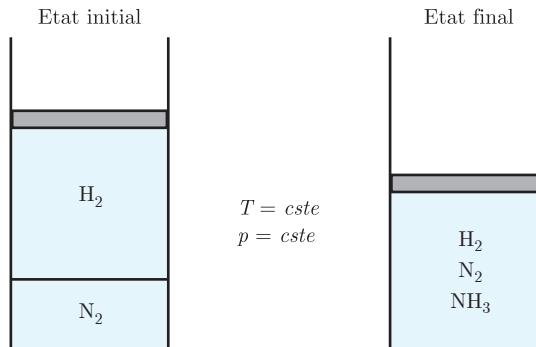
- 1) la pression  $p(t_f)$  dans le réacteur.
- 2) la constante d'équilibre  $K$ .
- 3) la variance  $v$  définie en exercice 8.4.

### Application numérique

$$V_0 = 11, T_0 = 1000^\circ\text{C}, N_{\text{CO}_2(\text{g})}(0) = 0.1 \text{ mol}, \delta = 1.24, M_{\text{air}} = 29 \text{ g/mol}.$$

## 8X Equilibre chimique

★★★★★ Dans un cylindre, on place  $N_{\text{N}_2}$  moles d'azote moléculaire  $\text{N}_2$  et  $N_{\text{H}_2}$  moles d'hydrogène moléculaire  $\text{H}_2$  qui peuvent être considérés comme des gaz parfaits. Le système est fermé par un piston dont le poids est négligeable. Les gaz parfaits sont initialement séparés par une paroi imperméable de masse négligeable (fig. 8.1). Ils sont maintenus à température constante  $T$  et à pression constante  $p$ . Lorsque la paroi est enlevée, une réaction chimique, notée  $a$ , a lieu grâce à un catalyseur que l'on peut ignorer dans l'analyse. La réaction chimique produit de l'ammoniac  $\text{NH}_3$ , qui peut être considéré comme un gaz parfait. On suppose que la température et la pression sont constantes lors de la réaction chimique.



**Fig. 8.1** Dans l'état initial, de l'hydrogène moléculaire  $H_2$  et de l'azote moléculaire  $N_2$  sont séparés par une paroi dans un cylindre fermé par un piston. Après avoir retiré la paroi, une réaction chimique produit de l'ammoniac  $NH_3$ .

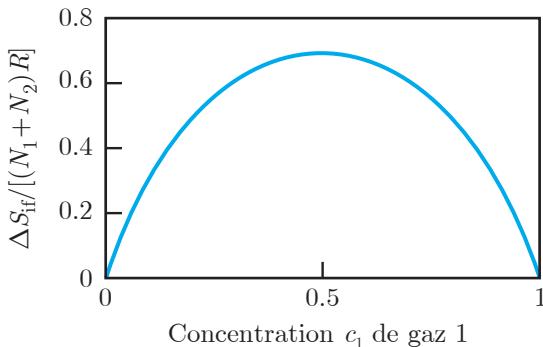
- 1) Définir la réaction chimique  $a$  et déterminer les coefficients stœchiométriques  $\nu_{aN_2}$ ,  $\nu_{aH_2}$  et  $\nu_{aNH_3}$ .
- 2) Dans le cas particulier où le système est constitué initialement de  $N$  moles d'azote moléculaire et de  $3N$  moles d'hydrogène moléculaire qui se transforment entièrement en ammoniac, déterminer le rapport des volumes  $V_{NH_3} / (V_{N_2} + V_{H_2})$ .
- 3) Déterminer la condition d'équilibre des potentiels chimiques.
- 4) Exprimer cette condition d'équilibre explicitement en fonction des concentrations d'azote moléculaire  $c_{N_2}$  et d'hydrogène moléculaire  $c_{H_2}$ .

## 8.10 Entropie de mélange

★★★★ Un récipient de volume  $V$  est divisé en deux compartiments par une paroi imperméable fixe. Un compartiment contient un gaz parfait 1, l'autre contient un gaz parfait 2. Les deux compartiments sont à la pression  $p$  et la température  $T$ . Si la paroi est enlevée, le système évolue vers l'équilibre. Durant ce processus, de l'état initial  $i$  à l'état final  $f$ , le système est maintenu à température constante  $T$ . Il n'y a ni réaction chimique ni interaction entre les deux gaz. Par conséquent, le mélange est également un gaz parfait.

- 1) Déterminer la variation d'énergie interne  $\Delta U_{if}$  durant ce processus.
- 2) Montrer que la variation totale d'entropie  $\Delta S_{if}$  s'écrit (fig. 8.2),

$$\Delta S_{if} = - (N_1 + N_2) R \sum_{A=1}^2 c_A \ln(c_A)$$



**Fig. 8.2** Entropie de mélange, comme fonction de la concentration  $c_1$  du gaz 1.

## 8X1 Mélange isotherme

★★★ Un système isolé de volume  $V$  est constitué de deux sous-systèmes simples de volumes  $V_1$  et  $V_2$  initialement séparés par une paroi diatherme fixe. La température  $T$  et la pression  $p$  sont constantes et les mêmes dans les deux sous-systèmes. Le volume total  $V$  est fixe. Initialement, il y a  $N_1$  moles d'un gaz parfait 1 dans un sous-système et  $N_2$  moles d'un gaz parfait 2 dans l'autre. On laisse les gaz parfaits diffuser et se mélangent enlevant la paroi.<sup>(1)</sup> Il n'y a pas de réaction chimique entre les gaz parfaits.

- 1) Déterminer la variation d'énergie interne  $\Delta U$  du système lors du mélange.
- 2) Déterminer la variation d'enthalpie  $\Delta H$  du système lors du mélange.
- 3) Déterminer la variation d'entropie  $\Delta S$  du système lors du mélange en fonction des concentrations  $c_1$  et  $c_2$  des gaz parfaits dans le mélange et montrer qu'elle est positive.
- 4) Déterminer la variation d'énergie libre de Gibbs  $\Delta G$  du système lors du mélange en fonction des concentrations  $c_1$  et  $c_2$  des gaz parfaits dans le mélange et montrer qu'elle est négative.

## 8X2 Loi de Raoult

★★★ Un récipient à pression  $p$  et à température  $T$  contient deux substances 1 et 2, présentes les deux en phases liquide et gazeuse. La loi de Raoult affirme qu'à l'équilibre chimique la pression partielle  $p_A$  de la substance  $A$  est le produit de sa pression de saturation  $p_A^\circ$  et de sa concentration  $c_A^{(\ell)}$  dans la phase liquide,

$$p_A = p_A^\circ c_A^{(\ell)}$$

<sup>(1)</sup> Howard Reiss Dover, *Methods of thermodynamics*, 1996, sections 5.39 et suivantes.

où la pression de saturation  $p_A^\circ$  est la pression qu'aurait la substance pure  $A$  dans une phase gazeuse en équilibre avec la phase liquide à température  $T$ . Etablir la loi de Raoult en supposant que les mélanges liquides et gazeux peuvent être traités comme des mélanges idéaux (sect. 8.5.2) et en considérant que le volume molaire  $v_A^{(\ell)}$  de la substance  $A$  dans la phase liquide est négligeable par rapport à son volume molaire  $v_A^{(g)}$  dans la phase gazeuse.

### ~~8~~3 Température d'évaporation de l'eau salée

★★★★★ On considère un mélange d'eau et de sel avec une faible concentration de sel. Utiliser la loi des mélange idéaux (8.68) pour évaluer le potentiel chimique de l'eau dans l'eau salée. D'après la relation (8.51), pour toute substance  $A$  dans n'importe quelle phase,  $\mu_A(T) = h_A - T s_A$ . Supposer que dans le voisinage de la température d'évaporation  $T_0$  de l'eau pure, l'enthalpie molaire  $h_A$  et l'entropie molaire  $s_A$  des phases liquide et gazeuse ne dépendent pas de la température. Déterminer la variation de la température d'évaporation  $T - T_0$  comme fonction de la concentration de sel  $c_A$ .

### ~~8~~4 Tension d'une pile

★★★★★ Appliquer la définition de la tension,

$$\Delta\varphi = - \frac{1}{zF_F} \sum_A \nu_{aA} \mu_A$$

aux bornes d'une pile Daniell (sect. 8.7.4) et montrer qu'elle permet d'obtenir la relation (8.108). Montrer que la tension de la pile peut être écrite comme,

$$\Delta\varphi = \frac{\mathcal{A}_a}{zF_F} = - \frac{\Delta_a G}{zF_F} = - \frac{\Delta_a H - T\Delta_a S}{zF_F}$$

où

$$\Delta_a H = \sum_A \nu_{aA} h_A \quad \text{et} \quad \Delta_a S = \sum_A \nu_{aA} s_A$$

### ~~8~~5 Cellule thermogalvanique

★★★★★ On considère une cellule électrochimique constituée de deux demi-cellules identiques excepté qu'elles sont maintenues à des températures différentes. C'est ce qu'on appelle une cellule thermogalvanique. Déterminer le coefficient thermogalvanique,

$$\alpha = \frac{\partial \Delta\varphi}{\partial T} = \frac{\Delta_a S}{zF_F}$$

en utilisant la définition de la tension aux bornes d'une pile introduite en exercice 8.14.

## 8.16 Dissipation d'un gaz parfait

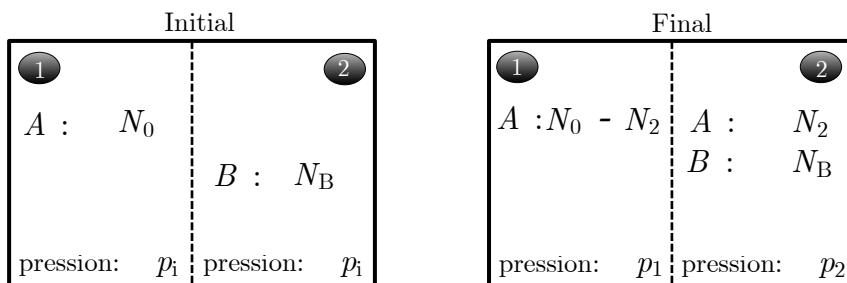
★★★ On considère un système isolé constitué de deux sous-systèmes libellés 1 et 2 contenant un gaz parfait. Les deux sous-systèmes sont séparés par une paroi diatherme, perméable et immobile (fig. 3.3). Le système est maintenu à une température constante  $T$ . On suppose que la pression  $p_2$  du sous-système 2 est très légèrement supérieure à la pression  $p_1$  du sous-système 1, i.e.  $\Delta p = p_2 - p_1 \ll p_2$ . Déterminer le taux de production d'entropie  $\Pi_S$  du système en fonction de  $\Delta p$ .

## 8.17 Osmose gazeuse

★★★ Un système isolé est constitué de deux sous-systèmes rigides de volumes  $V_1$  et  $V_2$  séparés par une membrane rigide et poreuse. L'hélium (He) peut diffuser à travers la membrane, mais pas l'oxygène (O<sub>2</sub>). On dénote l'hélium  $A$  et l'oxygène  $B$ . Le système est à l'équilibre thermique en tout temps. Chaque gaz peut être considéré comme un gaz parfait qui satisfait les équations d'état (5.46) et (5.47), c'est-à-dire,  $pV = NRT$  et  $U = cNRT$ . Le mélange de gaz obéit la relation des mélanges idéaux (8.68). Ainsi,

$$\begin{aligned}\mu_A(T, p, c_A) &= \mu_A(T, p) + RT \ln(c_A) \\ \mu_B(T, p, c_B) &= \mu_B(T, p) + RT \ln(c_B)\end{aligned}$$

où  $\mu_A(T, p)$  et  $\mu_B(T, p)$  sont les potentiels chimiques substances  $A$  et  $B$  pures,  $c_A$  et  $c_B$  sont les concentrations de  $A$  et  $B$ . Initialement, le système contient  $N_0$  moles d'hélium dans le sous-système 1, et  $N_B$  moles d'oxygène dans le sous-système 2 (fig. 8.3). Les nombres de moles  $N_0$  et  $N_B$  sont choisies de sorte que la pression initiale  $p_i$  soit la même dans les deux sous-systèmes. En tout temps, chaque sous-système est supposé être homogène. On note  $N_1$  et  $N_2$  le nombre de moles d'hélium dans les sous-systèmes 1 et 2, respectivement.



**Fig. 8.3** Un système est divisé en deux sous-systèmes par une membrane osmotique qui laisse diffuser la substance  $A$ , mais pas la substance  $B$ .

- 1) A l'équilibre, montrer que  $\mu_A(T, p_1) = \mu_A(T, p_2, c_A)$ .

- 2) Déduire du résultat précédent une relation entre les pressions  $p_1$  et  $p_2$  lorsque les deux sous-systèmes atteignent l'équilibre. Exprimer  $c_A$ ,  $p_1$  et  $p_2$  en termes de  $N_2$ . Déterminer  $p_1$  et  $p_2$  en termes de la pression initiale  $p_i$  sous la condition de volume égal, i.e.  $V_1 = V_2 = V_0$ .

## 8.6 Centrale osmotique

**★★★** Au niveau de la mer, l'eau d'un fleuve est détournée vers une centrale qui opère selon le principe de l'osmose. Une turbine est installée le long de la conduite qui amène l'eau du fleuve vers la membrane qui sépare l'eau douce du fleuve de l'eau salée de la mer. L'eau salée proche de la membrane est supposée avoir une faible concentration de sel  $c \ll 1$ . La pression de l'eau pure dans le fleuve et dans la mer est  $p_0$ . A cause de l'osmose, l'eau du fleuve passe à travers la turbine puis à travers la membrane osmotique dans la mer. Juste après la turbine et avant la membrane la pression est  $p_1 = p_0 - \Delta p$ . Déterminer la puissance mécanique de l'eau qui traverse la turbine,

$$P_W = \Delta p \dot{N} v$$

où  $v$  est le volume molaire de l'eau et  $\dot{N}$  est le nombre de moles d'eau qui traversent la membrane osmotique par unité de temps. L'hydrodynamique de la turbine est telle que l'on peut supposer que,

$$\Delta p = \frac{R_H \dot{N}}{v}$$

de sorte que  $P_W = R_H \dot{N}^2$ . On note que la puissance mécanique a une forme similaire à la puissance de Joule pour le chauffage électrique. Utiliser la relation pour un mélange idéal (8.68) et déterminer la puissance mécanique  $P_W$ . Comme la concentration de sel est suffisamment faible, on peut supposer à température ambiante que  $\Delta\mu \gg RTc$ . Monter que la puissance mécanique s'écrit,

$$P_W = \Delta\mu \dot{N}$$

où  $\Delta\mu$  est la chute de potentiel chimique entre le fleuve et l'eau de mer.