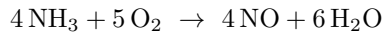


Chimie et électrochimie

8.1 Oxydation de l'ammoniac

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



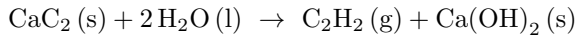
On considère que cette réaction a lieu initialement avec $N_{\text{NH}_3}(0)$ moles de NH_3 et $N_{\text{O}_2}(0)$ moles de O_2 . Déterminer la quantité de NH_3 , O_2 , NO et H_2O à la fin de la réaction.

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 $N_{\text{H}_2\text{O}}(0) = 0 \text{ mol}$.

~~8.2~~ Lampe à acétylène

☆☆☆☆ L'acétylène (C_2H_2) peut être produite par réaction chimique entre l'eau (H_2O) et le carbure de calcium (CaC_2) :



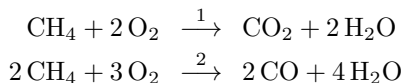
où (s) et (l) indique si la substance est solide ou liquide. Un spéléologue envisage d'utiliser une lampe à acétylène qui consomme le gaz produit par la lampe avec un débit de \dot{V} (aux conditions standard de température et de pression). Etant donné que l'expédition est sensée durer un temps t , déterminer 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 $t = 8 \text{ h}$.

~~3~~ 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 (CO_2 , CO , H_2O) 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

$m(t_f) = 24.8 \text{ g}$ 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 :

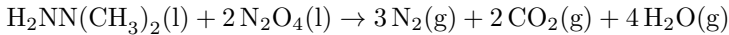


- 2) Un système est constitué de trois phases et il y a une réaction chimique entre les substances. La variance est deux. Déterminer le nombre r de substances dans le système.
- 3) Un système est à température fixée et il est constitué de trois phases. Sa variance est deux et il y a deux réactions chimiques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

~~8.6~~ Enthalpie de formation

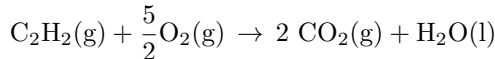


- 1) Il y a deux isomères du butane : le butane (C_4H_{10}) et l'isobutane (methylpropane) ($\text{iso-C}_4\text{H}_{10}$). Déterminer l'enthalpie standard Δh° de la réaction d'isomérisation du butane en isobutane en termes des enthalpies of formation des deux isomères, $h_{\text{C}_4\text{H}_{10}}$ et $h_{\text{iso-C}_4\text{H}_{10}}$.
- 2) Le module lunaire "Eagle" de la mission Apollo était propulsé en utilisant l'énergie libérée par la réaction :



Déterminer l'enthalpie molaire Δh° de cette réaction exothermique en termes des enthalpies de formation des réactifs, $h_{\text{H}_2\text{NN}(\text{CH}_3)_2(\text{l})}$, $h_{\text{N}_2\text{O}_4(\text{l})}$ et des produits $h_{\text{N}_2(\text{g})}$, $h_{\text{CO}_2(\text{g})}$, $h_{\text{H}_2\text{O}}$.

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



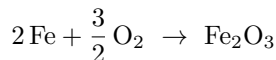
Déterminer l'enthalpie de formation $h_{\text{C}_2\text{H}_2}$ de l'acétylène (C_2H_2) en termes des enthalpies molaires $h_{\text{O}_2(\text{g})}$, $h_{\text{CO}_2(\text{g})}$, $h_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}$, l'enthalpie molaire de la réaction Δh° et l'enthalpie molaire de vaporisation de l'eau h_{vap} .

Application numérique

- 1) $h_{\text{C}_4\text{H}_{10}} = -2877 \text{ kJ/mol}$, $h_{\text{i-C}_4\text{H}_{10}} = -2869 \text{ kJ/mol}$,
- 2) $h_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})} = -242 \text{ kJ/mol}$, $h_{\text{CO}_2(\text{g})} = -394 \text{ kJ/mol}$,
 $h_{\text{N}_2(\text{g})} = 0 \text{ kJ/mol}$, $h_{\text{N}_2\text{O}_4(\text{l})} = 10 \text{ kJ/mol}$, $h_{\text{H}_2\text{NN}(\text{CH}_3)_2(\text{l})} = 52 \text{ kJ/mol}$
- 3) $\Delta h^\circ = -1300 \text{ kJ/mol}$, $h_{\text{vap}} = 44 \text{ kJ/mol}$, $h_{\text{O}_2(\text{g})} = 0 \text{ kJ/mol}$,

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 ,



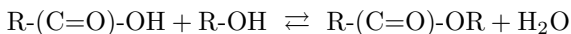
Cette réaction est lente, de sorte que le gaz reste à température ambiante T_0 . Déterminer la chaleur Q_{if} , le travail W_{if} et la variation d'énergie interne ΔU_{if} en termes de l'enthalpie de réaction ΔH_{if} pour une réaction faisant intervenir deux moles de fer.

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,



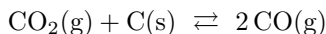
Déterminer la constante d'équilibre K de cette réaction en termes de la concentration des réactifs $c_{\text{R}-(\text{C}=\text{O})-\text{OH}}$, $c_{\text{R}-\text{OH}}$ et des produits $c_{\text{R}-(\text{C}=\text{O})-\text{OR}}$ et $c_{\text{H}_2\text{O}}$ à l'équilibre.

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 δ . 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

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

~~89~~ Equilibre chimique

☆☆☆☆ Dans un cylindre, on place N_{N_2} moles d'azote moléculaire N_2 et N_{H_2} moles d'hydrogène moléculaire 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 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.

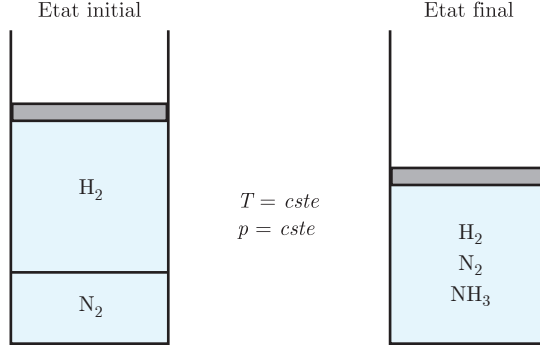


Fig. 8.1 Dans l'état initial, de l'hydrogène moléculaire H_2 et de l'azote moléculaire N_2 sont séparés par une paroi dans un cylindre fermé par un piston. Après avoir retiré la paroi, une réaction chimique produit de l'ammoniac NH_3 .

- 1) Définir la réaction chimique a et déterminer les coefficients stœchiométriques ν_{aN_2} , ν_{aH_2} et ν_{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 ΔU_{if} durant ce processus.
- 2) Montrer que la variation totale d'entropie ΔS_{if} s'écrit (fig. 8.2),

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

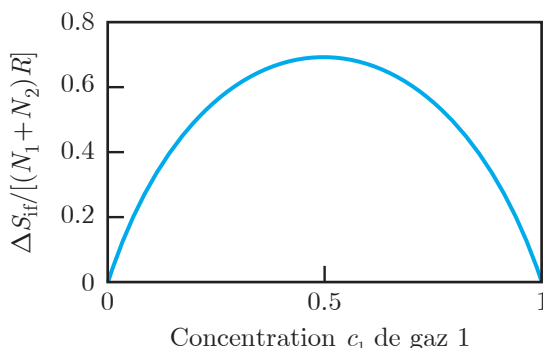


Fig. 8.2 Entropie de mélange, comme fonction de la concentration c_1 du gaz 1.

~~8.1~~ 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 mélanger en enlevant la paroi.⁽¹⁾ Il n'y a pas de réaction chimique entre les gaz parfaits.

- 1) Déterminer la variation d'énergie interne ΔU du système lors du mélange.
- 2) Déterminer la variation d'enthalpie ΔH du système lors du mélange.
- 3) Déterminer la variation d'entropie ΔS 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 ΔG 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.

~~8.2~~ 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° et de sa concentration $c_A^{(\ell)}$ dans la phase liquide,

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

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

où la pression de saturation p_A° 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 Π_S du système en fonction de Δp .

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_2). 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.

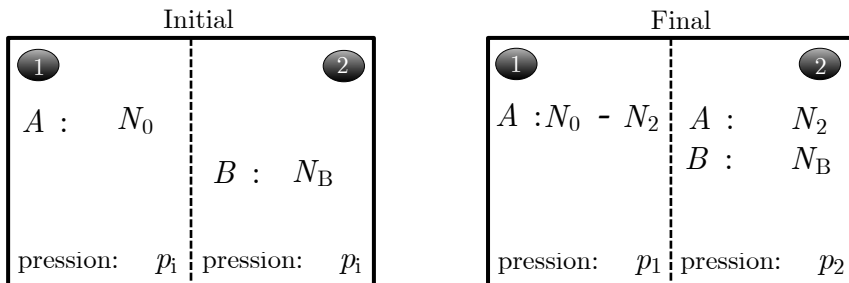


Fig. 8.3 Un système est divisé en deux sous-systèmes par une membrane osmotique qui laisse diffuser la substance A , mais pas la substance B .

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

- 2) Dédurre 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✕8 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 $\Delta\mu \gg RTc$. Montrer 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.