

Correction – TD – Thermodynamique des réactions chimiques

I Vrai-faux/qcm

★ | [●○○]

1 - Faux. Elle dépend de l'état du constituant.

Par exemple $\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) \neq \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) \neq \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}_{(s)})$.

2 - Ceux dont l'enthalpie standard de formation à 25°C est nulle sont ceux qui représentent l'état standard de référence de l'élément chimique en question : $\text{O}_{2(g)}$, $\text{H}_{2(g)}$, $\text{N}_{2(g)}$, $\text{Cl}_{2(g)}$, $\text{Fe}_{(\alpha)}$.

3 - On parle d'état standard pour une espèce chimique dans un état donné.

4 - On parle d'état standard de référence pour un élément chimique.

5 - Faux. Il est toujours à 1 bar, mais pas forcément à 25°C.

6 - Vrai, avec ξ l'avancement de la réaction en question.

7 - Vrai. On le montre en appliquant le premier principe version isobare ($p = p_{\text{ext}} = \text{cst}$) au système, qui s'écrit $\Delta H = Q_{\text{reçu}} = 0$.

II Calcul d'enthalpies standards de réaction à l'aide de la loi de Hess

1 - $\Delta_r H^0 = -442 \text{ kJ/mol}$

★ | [●○○]

V Température atteinte dans un réacteur adiabatique

★ | [●○○]

1 - $\Delta_r H^0(298 \text{ K}) = -456.6 \text{ kJ/mol}$

2.a -

$$T_2 = T_1 + \frac{-\Delta_r H^0(T_1)}{2 C_{p,m}^0(\text{NO}_{(g)}) + 3 C_{p,m}^0(\text{H}_2\text{O}_{(g)})} = 3.2 \times 10^3 \text{ K}$$

2.b - On écrit le tableau d'avancement de la réaction. Contrairement au cas précédent, il y a présence initialement de $x \times 2n_0$ moles de $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$.

À la fin de la réaction, il y a donc ces $2xn_0$ moles, plus les $3n_0$ moles créées par la réaction chimique.

	$2 \text{NH}_3_{(g)} +$	$\frac{5}{2} \text{O}_2_{(g)} =$	$2 \text{NO}_{(g)} +$	$3 \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	
E.I.	$2n_0$	$\frac{5}{2}n_0$	0	$x \times 2n_0$	$T_1 = 300 \text{ K}$
fictif	0	0	$2n_0$	$2xn_0 + 3n_0$	$T_1 = 300 \text{ K}$
E.F.	0	0	$2n_0$	$2xn_0 + 3n_0$	$T_2 = ?$

- Le calcul de ΔH_1 est le même qu'avant : cette variation d'enthalpie correspond à un avancement ξ_{max} de la transformation chimique, de façon isobare et isotherme. On a donc $\Delta H_1 = \xi_{\text{max}} \Delta_r H^0(T_1)$.

On détermine ξ_{max} en regardant qui est le réactif limitant. Ici ce sont les deux car les proportions sont stœchiométriques. On a donc, par exemple pour l'ammoniac, à la fin de la réaction : $2n_0 - 2\xi_{\text{max}} = 0$, et donc $\xi_{\text{max}} = n_0$.

Finalement, $\Delta H_1 = n_0 \times \Delta_r H^0(T_1)$.

- Le calcul de ΔH_2 est par contre modifié. Il correspond à l'échauffement, de T_1 à T_2 , du système {enceinte + constituants physico-chimiques présents dans l'état fictif}.

Donc $\Delta H_2 = C_{p,\text{tot}}(T_2 - T_1) = [2n_0 C_{p,m}^0(\text{NO}_{(g)}) + (2xn_0 + 3n_0) C_{p,m}^0(\text{H}_2\text{O}_{(g)})] (T_2 - T_1)$

Enfin, on a $\Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$, on en déduit

$$T_2 = T_1 + \frac{-\Delta_r H^0(T_1)}{2 C_{p,m}^0(\text{NO}_{(g)}) + (2x + 3) C_{p,m}^0(\text{H}_2\text{O}_{(g)})} = 1.9 \times 10^3 \text{ K}$$

VI Propulsion spatiale

[●●○]

1 - On utilise la loi de Hess : $\Delta_r H^0 = \dots = -1766.8 \text{ kJ/mol}$ (à écrire complètement).

Le signe négatif indique que la réaction est exothermique.

	$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2(l) +$	$2 \text{N}_2\text{O}_4(l) =$	$2 \text{CO}_2(g) +$	$4 \text{H}_2\text{O}(g) +$	$3 \text{N}_2(g)$		
2 -	E.I.	n_0	$2n_0$	0	0	0	$T_i = 298 \text{ K}$
	état fictif	0	0	$2n_0$	$4n_0$	$3n_0$	$T_i = 298 \text{ K}$
	E.F.	0	0	$2n_0$	$4n_0$	$3n_0$	$T_f = ?$

On applique le premier principe au système {enceinte + constituants physico chimiques}, version isobare (c'est bien le cas ici), entre les états E.I. et E.F. : $\Delta H = Q_{\text{reçu}}$.

Or ici $Q_{\text{reçu}} = 0$ car l'enceinte est calorifugée. Donc $\Delta H = 0$.

On décompose ensuite en deux étapes :

- Étape de E.I. à l'état fictif : la réaction chimique a lieu de façon isotherme à T_i .
La variation d'enthalpie associée est $\Delta H_1 = \xi_{\text{max}} \Delta_r H^0(T_1)$ car la réaction est isobare et isotherme.
Or ici l'avancement maximal est $\xi_{\text{max}} = n_0$ (car pour cet avancement on a consommé tout $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2(l)$ et tout $2\text{N}_2\text{O}_4(l)$).
Donc $\Delta H_1 = n_0 \Delta_r H^0(T_1)$.
- Étape de l'état fictif à E.F. : pas de réaction, mais échauffement du système {enceinte + constituants physico-chimiques} de T_i à T_f .
On a donc $\Delta H_2 = C_{p,\text{tot}}(T_f - T_i)$ (car les gaz sont considérés parfaits et car les liquides sont des phases condensées), avec $C_{p,\text{tot}} = 3n_0 C_{p,m}^0(\text{N}_2(g)) + 2n_0 C_{p,m}^0(\text{CO}_2(g)) + 4n_0 C_{p,m}^0(\text{H}_2\text{O}(g))$.

On a $0 = \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$.

On en déduit

$$T_f = T_i + \frac{-\Delta_r H^0}{3 C_{p,m}^0(\text{N}_2(g)) + 2 C_{p,m}^0(\text{CO}_2(g)) + 4 C_{p,m}^0(\text{H}_2\text{O}(g))} = 5.8 \times 10^3 \text{ K}$$

Cette température est la température maximale que l'on peut espérer atteindre. Elle sera plus basse en réalité à cause :

- Des pertes thermiques (l'enceinte n'est pas parfaitement calorifugée).
 - Les $C_{p,m}^0$ dépendent en fait de la température, et augmentent avec T . Ceci a pour effet de faire baisser la température finale. En prenant ceci en compte on trouverait $T_f = 4.2 \times 10^3 \text{ K}$.
 - À ces températures les réactifs se dissocient, et les atomes s'ionisent, ce qui consomme une partie de l'énergie libérée par la réaction chimique.
- 3 - On considère que 30% de l'énergie thermique dégagée par la réaction est perdue, donc $\Delta H_1 = 0.7 \times n_0 \Delta_r H^0(T_1)$. Le reste du calcul est inchangé, donc au final on a

$$T_f = T_i + \frac{-0.7 \times \Delta_r H^0}{3 C_{p,m}^0(\text{N}_2(g)) + 2 C_{p,m}^0(\text{CO}_2(g)) + 4 C_{p,m}^0(\text{H}_2\text{O}(g))} = 4.2 \times 10^3 \text{ K}$$

4 - On considère qu'il y a 1 mole de $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2(l)$ pour une mole de $\text{N}_2\text{O}_4(l)$. On modifie donc le tableau d'avancement :

	$C_2H_8N_2(l) +$	$2N_2O_4(l) =$	$2CO_2(g) +$	$4H_2O(g) +$	$3N_2(g)$	
E.I.	n_0	n_0	0	0	0	$T_i = 298\text{ K}$
avancement ξ	$n_0 - \xi$	$n_0 - 2\xi$	2ξ	4ξ	3ξ	$T_i = 298\text{ K}$
état fictif ($\xi = \xi_{\max} = \frac{n_0}{2}$)	$\frac{n_0}{2}$	0	n_0	$2n_0$	$\frac{3}{2}n_0$	$T_i = 298\text{ K}$
E.F.	$\frac{n_0}{2}$	0	n_0	$2n_0$	$\frac{3}{2}n_0$	$T_f = ?$

La réaction est supposée quasi-totale. On a calculé l'avancement maximal en regardant qui est le réactif limitant. On voit ici que c'est $N_2O_4(l)$ qui est consommé entièrement en premier, et que ceci arrive pour $n_0 - 2\xi = 0$, soit pour $\xi = \xi_{\max} = \frac{n_0}{2}$. On calcule alors les quantités de produits en conséquence.

On procède ensuite exactement comme précédemment : $0 = \Delta H_1 + \Delta H_2$, avec

- Étape de E.I. à l'état fictif : $\Delta H_1 = \xi_{\max} \Delta_r H^0 = \frac{n_0}{2} \Delta_r H^0$.
- Étape de l'état fictif à E.F. : échauffement du système {enceinte + constituants physico-chimiques} de T_i à T_f .

On a donc $\Delta H_2 = C_{p,\text{tot}}(T_f - T_i)$, avec

$$C_{p,\text{tot}} = \frac{1}{2}n_0 C_{p,m}^0(C_2H_8N_2(l)) + \frac{3}{2}n_0 C_{p,m}^0(N_2(g)) + n_0 C_{p,m}^0(CO_2(g)) + 2n_0 C_{p,m}^0(H_2O(g)).$$

(On prend bien en compte les réactifs restants.)

Finalement on a

$$T_f = T_i + \frac{-\frac{1}{2} \Delta_r H^0}{\frac{1}{2} C_{p,m}^0(C_2H_8N_2(l)) + \frac{3}{2} C_{p,m}^0(N_2(g)) + C_{p,m}^0(CO_2(g)) + 2 C_{p,m}^0(H_2O(g))} = 3.9 \times 10^3 \text{ K}$$

C'est plus bas que pour un mélange initial stœchiométrique. C'est normal car à la fin il reste des réactifs à chauffer, ce qui fait augmenter la capacité thermique totale et donc diminuer la température finale.

L'intérêt du mélange stœchiométrique est donc d'éviter d'avoir des restes de réactifs, et donc de maximiser la température finale.

VII Entropie standard de réaction

[●●○]

1 - a - $\Delta_r S^0 = 2 S_m^0(CO_2(g)) + 3 S_m^0(H_2O(g)) - S_m^0(C_2H_5OH(l)) - 3 S_m^0(O_2(g)) = 307.9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Le signe est positif. Ceci paraît normal, car on consomme une molécule de liquide et trois de gaz pour former 5 molécules de gaz. On peut donc dire que le désordre augmente, et donc l'entropie augmente.

b - $\Delta_r S^0 = 2 S_m^0(CO(g)) - S_m^0(CO_2(g)) - S_m^0(C_{(\text{graphite})}) = 272.1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Le signe est positif, ce qui paraît normal car on consomme un atome de solide et une molécule gazeuse pour former deux molécules gazeuses. On peut donc dire que le désordre augmente, et donc l'entropie augmente.