

TD – Thermodynamique des réactions chimiques : utilisation du 1^{er} principe

Remarque : exercice avec ★ : exercice particulièrement important, à maîtriser en priorité (de même que les exemples de questions de cours des “ce qu’il faut savoir faire”) | [●○○] : difficulté des exercices

Données utilisables pour tous les exercices :

| | O ₂ (g) | CO ₂ (g) | CO(g) | H ₂ O(g) | N ₂ (g) | Fe ₂ O ₃ (s) | Fe ₃ O ₄ (s) |
|--|--------------------|---------------------|-------|---------------------|--------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| $\Delta_f H^0(298\text{ K})$ en kJ/mol | ? | -393.5 | -111 | -241.8 | ? | -823 | -1121 |

| | ZnS(s) | ZnO(s) | SO ₂ (g) | CH ₄ (g) | NO(g) | NH ₃ (g) |
|--|--------|--------|---------------------|---------------------|-------|---------------------|
| $\Delta_f H^0(298\text{ K})$ en kJ/mol | -202.9 | -348 | -296.9 | -74.8 | +87.9 | -46.5 |

I Vrai-faux/qcm

★ | [●○○]

- (V/F) L’enthalpie standard de formation d’une espèce chimique ne dépend pas de son état liquide, solide ou gazeux, par exemple $\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) = \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}_{(s)})$.
- Parmi les constituants physico-chimiques suivants, indiquer ceux dont l’enthalpie standard de formation est nulle. On se place à 25°C.
O₂(g), O₂(l), H₂(g), CO₂(g), N₂(g), Cl₂(g), CH₄(g), Fe_(α) (structure cristalline α), C_{diamant}.
- Parle-t-on d’état standard pour un constituant physico-chimique (c-à-d une espèce chimique dans un état donné), ou pour un élément chimique ?
- Parle-t-on d’état standard de référence pour un constituant physico-chimique (c-à-d une espèce chimique dans un état donné), ou pour un élément chimique ?
- (V/F) L’état standard d’un constituant physico-chimique est toujours pris à 25°C et 1 bar.
- (V/F) Pour une transformation chimique isobare isotherme la variation d’enthalpie est $\Delta H = \xi \Delta_r H^0(T)$.
- (V/F) Pour une transformation chimique isobare dans une enceinte calorifugée, la variation d’enthalpie du système {système chimique + enceinte} est nulle.

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

★ | [●○○]

Déterminer les enthalpies standards des réactions suivantes.

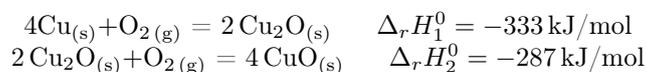
On se place dans l’approximation d’Ellingham. On utilisera les données du tableau en début de TD. On donne également l’enthalpie standard de vaporisation de l’eau à 100°C : $\Delta_{\text{vap}} H^0 = 44\text{ kJ/mol}$.

- | | |
|--|--|
| 1 - $\text{ZnS}_{(s)} + \frac{3}{2} \text{O}_{2(g)} = \text{ZnO}_{(s)} + \text{SO}_{2(g)}$ | 4 - $2 \text{H}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2 \text{H}_2\text{O}_{(g)}$ |
| 2 - $3 \text{Fe}_2\text{O}_{3(s)} + \text{CO}_{(s)} = 2 \text{Fe}_3\text{O}_{4(s)} + \text{CO}_{2(s)}$ | 5 - $2 \text{H}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ |
| 3 - $\text{CH}_{4(g)} + 2 \text{O}_{2(g)} = \text{CO}_{2(g)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(g)}$ | |

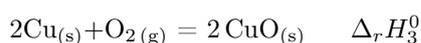
III Calcul d’enthalpies standards de réaction par combinaison de réactions

★ | [●○○]

On considère les réactions



- En déduire l’enthalpie standard de réaction de la réaction d’équation

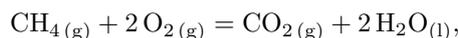


- Cette réaction est-elle endothermique ou exothermique ?

IV Calcul de transfert thermique



On considère la combustion du méthane :



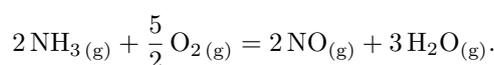
réalisée de façon isobare et isotherme (1 bar et 25°C). En plus des données du début du TD, on donne l'enthalpie standard de formation de l'eau liquide : $\Delta_f H^0 = -285.8 \text{ kJ/mol}$, ainsi que les masses molaires de l'hydrogène (1.0 g/mol) et du carbone (12.0 g/mol). On se place dans l'approximation d'Ellingham.

- 1 - Calculer l'enthalpie standard de cette réaction de combustion.
- 2 - Calculer l'énergie libérée par mole d'avancement de cette réaction.
- 3 - Exprimer cette énergie libérée en joule par kg de méthane brûlé.

V Température atteinte dans un réacteur adiabatique



On considère la réaction suivante :



Cette réaction, appelée oxydation d'Ostwald, est une étape dans la production de l'acide nitrique, ce dernier étant utilisé en majorité par l'industrie des engrais chimiques.

On se place dans l'approximation d'Ellingham. La capacité thermique molaire à pression constante est de $29 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ pour les gaz diatomiques, et de $33.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ pour la vapeur d'eau (valeurs à 298 K).

- 1 - Calculer l'enthalpie standard de la réaction. Est-elle endothermique ou exothermique ?
- 2 - On effectue cette réaction dans une enceinte adiabatique, à pression constante de 10^5 Pa , et les gaz initiaux sont introduits à 300 K dans des proportions stœchiométriques. La réaction est supposée quasi-totale.
 - a - Calculer la température absolue atteinte en fin de réaction.
 - b - Afin de réduire la température finale, on introduit initialement dans l'enceinte et en plus du dioxygène et de l'ammoniac en proportions stœchiométriques, x moles de vapeur d'eau par mole d'ammoniac. Donner l'expression de la température finale en fonction de x . Faire l'application numérique pour $x = 2$.

VI Propulsion spatiale



La propulsion des fusées s'effectue via un gaz amené à haute température et haute pression (donc haute enthalpie massique) dans une chambre de combustion, puis cette enthalpie est convertie en énergie cinétique macroscopique grâce au passage dans une tuyère.

On s'intéresse ici à la chambre de combustion. Le gaz est chauffé par la combustion propergols liquides, c'est-à-dire de carburants. Dans le cas de la fusée Ariane 5, la réaction de combustion s'écrit



Nous avons maintenant les outils nécessaires pour estimer la température maximale atteinte par les gaz dans la chambre de combustion.

On se place dans l'approximation d'Ellingham. On dispose des données suivantes :

| | $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2(\text{l})$ | $\text{N}_2\text{O}_4(\text{l})$ | $\text{CO}_2(\text{g})$ | $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ | $\text{N}_2(\text{g})$ |
|---|--|----------------------------------|-------------------------|--------------------------------|------------------------|
| $\Delta_f H^0(298 \text{ K})$ en kJ/mol | 51.60 | -19.50 | -393.5 | -241.8 | ? |
| $C_{p,m}^0$ en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ | 164 | 142.7 | 38.7 | 37.7 | 30.65 |

- 1 - Calculer l'enthalpie standard de cette réaction. Commenter son signe.



2 - On suppose la réaction isobare et ayant lieu initialement à 298 K, et on néglige tout transfert thermique vers l'extérieur. On suppose également les réactifs introduits en proportions stœchiométriques et la réaction quasi-totale.

Calculer la température atteinte par le système physico-chimique en fin de réaction.

Pourquoi est-elle plus basse en réalité ?

3 - Reprendre ce calcul en considérant que 30% de l'énergie thermique dégagée par la réaction est perdue.

4 - Reprendre ce calcul en supposant que les réactifs ne sont pas introduits en proportions stœchiométriques, mais en considérant qu'il y a 1 mole de $C_2H_8N_2(l)$ pour une mole de $N_2O_4(l)$. Conclure sur l'intérêt du mélange stœchiométrique.

VII Entropie standard de réaction

[●●○]

L'entropie standard de réaction $\Delta_r S^0$ a une définition tout à fait analogue à celle de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$: on considère une réaction qui a lieu dans les conditions standards avec un avancement ξ , et on écrit la variation d'entropie associée à cet avancement comme

$$\Delta S^0 = (\text{entropie du système pour un avancement } \xi - \text{entropie du système pour } \xi \text{ nul}) = \xi \times \Delta_r S^0.$$

Les grandeurs tabulées sont les entropies molaires standards S_m^0 , à partir desquelles on peut calculer l'entropie standard de formation.

Par exemple, pour la réaction $2 H_2(g) + O_2(g) = 2 H_2O(g)$, on a :

$$\Delta_r S^0 = 2 S_m^0(H_2O(g)) - 2 S_m^0(H_2(g)) - S_m^0(O_2(g)) = -88.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Le signe de l'entropie standard de réaction s'interprète comme suit :

- Si $\Delta_r S^0 > 0$, c'est que l'entropie a augmenté entre l'état final et l'état initial. D'une façon imagée, on peut dire que "le désordre a augmenté".

C'est le cas d'une réaction qui, par exemple, transforme des constituants liquide ou solide en constituants gazeux.

- À l'inverse, si $\Delta_r S^0 < 0$, c'est que l'entropie a diminué entre l'état final et l'état initial. D'une façon imagée, on peut dire que "le désordre a diminué".

C'est le cas d'une réaction qui, par exemple, transforme des constituants gazeux en constituants liquides ou solides. C'est aussi le cas dans la réaction donnée en exemple ci-dessus, car les réactifs comprennent 3 molécules en phase gazeuses, qui sont transformées en seulement 2 molécules en phase gazeuse : le désordre diminue.

1 - Calculer l'entropie standard de réaction pour chacune de ces réactions, et interpréter son signe :

a - Combustion de l'éthanol : $C_2H_5OH(l) + 3O_2(g) = 3H_2O(g) + 2CO_2(g)$.

b - $C_{(\text{graphite})} + CO_2(g) = 2CO(g)$

| | $C_2H_5OH(l)$ | $O_2(g)$ | $CO_2(g)$ | $H_2O(g)$ | $C_{(\text{graphite})}$ | $CO(g)$ |
|--|---------------|----------|-----------|-----------|-------------------------|---------|
| $S_m^0(298 \text{ K})$ en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ | 160.7 | 110.9 | 117.6 | 188.7 | 5.7 | 197.7 |