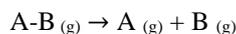


TD Chimie n°5 : Grandeurs de réaction - Correction

Exercice 1 : Calcul de l'enthalpie standard de combustion de l'éthanol

Indication : l'énergie de la liaison A-B est l'énergie qu'il faut fournir pour réaliser la transformation suivante :

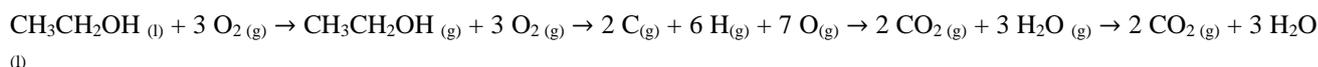


1. Combustion totale de l'éthanol : $CH_3CH_2OH_{(l)} + 3 O_{2(g)} = 2 CO_{2(g)} + 3 H_2O_{(l)}$.

2. $\Delta_{comb}H^0 = 2 \Delta_fH^0(CO_{2(g)}) + 3 \Delta_fH^0(H_2O_{(l)}) - 3 \Delta_fH^0(O_{2(g)}) - \Delta_fH^0(CH_3CH_2OH_{(l)})$

$$\Delta_{comb}H^0 = -1367 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

3. Cycle thermodynamique :



$$\Delta_{comb}H^0 = \Delta_{vap}H^0(CH_3CH_2OH) + (D_{CC} + 5 D_{CH} + D_{C-O} + D_{O-H} + 3 D_{O=O}) + (-2 \times -2 D_{C=O} - 3 \times 2 D_{O-H}) - 3 \times \Delta_{vap}H^0(H_2O)$$

$$\Delta_{comb}H^0 = -829,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Le deuxième calcul est approximatif en considérant d'une part toutes les liaisons O-H, et d'autre part toutes les liaisons C-H de même type.

Exercice 2 : Production industrielle de bore solide

1. $3 Mg_{(l)} + B_2O_{3(l)} = 3 MgO_{(s)} + 2 B_{(s)}$

2. $\Delta_rH^0 = 3 \Delta_fH^0(MgO_{(s)}) + 2 \Delta_fH^0(B_{(s)}) - 3 \Delta_fH^0(Mg_{(l)}) - \Delta_fH^0(B_2O_{3(l)})$

$$\Delta_rH^0 = -582 \text{ kJ.mol}^{-1} : \text{reaction exothermique}$$

$$\Delta_rS^0 = 3 S_m^0(MgO_{(s)}) + 2 S_m^0(B_{(s)}) - 3 S_m^0(Mg_{(l)}) - S_m^0(B_2O_{3(l)})$$

$$\Delta_rS^0 = -117 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} : \text{le désordre diminue au cours de la transformation (prédictible : 4 (l) \rightarrow 5 (s))}$$

3. $\Delta_rG^0 = \Delta_rH^0 - T\Delta_rS^0$

Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham : $\Delta_rH^0 = \text{cste}$ et $\Delta_rS^0 = \text{cste}$ (en supposant l'absence de changement d'état)

$$\text{à } 25^\circ\text{C} (T=298 \text{ K}) : \Delta_rG^0(25^\circ\text{C}) = -547 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\text{à } 1000^\circ\text{C} (T=1273 \text{ K}) : \Delta_rG^0(25^\circ\text{C}) = -433 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Dans les deux cas, la réaction est exergonique

$$\Delta_rG^0 \text{ s'annule pour : } T = \Delta_rH^0 / \Delta_rS^0$$

AN : $T = 4974 \text{ K}$: température trop haute, donc la réaction reste toujours exergonique

4. Directement ou avec un tableau d'avancement :

$$\frac{n_{Mg}}{3} = \frac{n_B}{2} \Rightarrow n_{Mg} = \frac{3}{2}n_B \Rightarrow n_{Mg} = \frac{3}{2} \frac{m_B}{M(B)} \Rightarrow m_{Mg} = \frac{3}{2} \frac{m_B}{M(B)} \times M(Mg) \Rightarrow m_{Mg} = \frac{3}{2} \frac{10}{10,8} \times 24,3 = 34 \text{ t}$$

Exercice 3 : Consommation d'essence

1. Combustion de l'isooctane : $C_8H_{18(l)} + (25/2) O_{2(g)} = 8 CO_{2(g)} + 9 H_2O_{(l)}$.

$$\Delta_r H^0 = 8 \Delta_f H^0(CO_{2(g)}) + 9 \Delta_f H^0(H_2O_{(l)}) - (25/2) \Delta_f H^0(O_{2(g)}) - \Delta_f H^0(C_8H_{18(l)})$$

$$\Delta_r H^0 = -5058,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

2. Sur 100 km : $V_{iso} = 7,3 \text{ L} \Rightarrow m_{iso} = \rho_{iso} \times V_{iso} \Rightarrow n_{iso} = \frac{\rho_{iso} \times V_{iso}}{M_{iso}} \Rightarrow n_{iso} = \frac{720 \times 7,3}{114} = 46 \text{ mol}$

3. $Q = \xi_f \times \Delta_r H^0 = n_{iso} \times \Delta_r H^0 = n_{iso} \times \Delta_r H^0 \Rightarrow Q = 2,3 \times 10^6 \text{ kJ}$

$$4. \eta = \frac{-W}{Q_C} = \frac{P_{méca} \times \Delta t}{Q} = \frac{P_{méca} \times \left(\frac{d}{v}\right)}{Q} \Rightarrow \eta = \frac{60 \times 736 \times \left(\frac{100}{\left(\frac{125}{3600}\right)}\right)}{2,3 \times 10^9} = 0,54$$

Exercice 4 : Synthèse du trioxyde de soufre

1. $\Delta_r H^0(298) = 2\Delta_f H^0(SO_3(g)) - \Delta_f H^0(O_2(g)) - 2\Delta_f H^0(SO_2(g))$
 $\Delta_r H^0(298) = -198 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

2. $\Delta_r H^0(700) \approx \Delta_r H^0(298)$: on est dans le cadre de l'approximation d'Ellingham

3. a. Un tableau d'avancement donne à l'état final ($\xi_f = 4,5 \text{ mol}$):

$$n_{SO_2,f} = 1,0 \text{ mol} \quad n_{O_2,f} = 5,5 \text{ mol} \quad n_{SO_3,f} = 9,0 \text{ mol} \quad n_{N_2,f} = n_{N_2,i} = 40,0 \text{ mol}$$

- b. **Système** : réacteur et son contenu

Transformation : monobare et adiabatique

Bilan d'énergie : $\Delta H = Q = 0$

Passage par un état fictif :

- 1) réaction chimique jusqu'à l'état final à T constant (étape donc isotherme et monobare)
- 2) échauffement du réacteur et de son contenu (réaction exothermique) jusqu'à la température finale

H étant une fonction d'état extensive : $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$

où : ΔH_1 est la variation d'enthalpie due à la réaction chimique, l'étape étant isotherme et monobare

ΔH_2 est la variation d'enthalpie due à l'échauffement du réacteur et de son contenu, après réaction

$$\Delta H_1 = Q_1 = \xi_f \times \Delta_r H^0$$

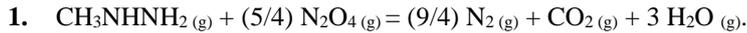
$$\Delta H_2 = \left(\sum_i n_i C_{pmi} \right) \times (T_f - T_i) = \left(n_{SO_2,f} C_{pm}(SO_2(g)) + n_{O_2,f} C_{pm}(O_2(g)) + n_{SO_3,f} C_{pm}(SO_3(g)) + n_{N_2,f} C_{pm}(N_2(g)) \right) \times (T_f - T_i)$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$$

$$\Rightarrow \xi_f \times \Delta_r H^0 + \left(n_{SO_2,f} C_{pm}(SO_2(g)) + n_{O_2,f} C_{pm}(O_2(g)) + n_{SO_3,f} C_{pm}(SO_3(g)) + n_{N_2,f} C_{pm}(N_2(g)) \right) \times (T_f - T_i)$$

$$\Rightarrow T_f = T_i - \frac{\xi_f \times \Delta_r H^0}{n_{SO_2,f} C_{pm}(SO_2(g)) + n_{O_2,f} C_{pm}(O_2(g)) + n_{SO_3,f} C_{pm}(SO_3(g)) + n_{N_2,f} C_{pm}(N_2(g))}$$

$$\Rightarrow T_f = 1196,5 \text{ K}$$

Exercice 5 : Moteur de la sonde Rosetta

2. $n_{\text{MMH},0} = \frac{m_{\text{MMH},0}}{M(\text{MMH})} \Rightarrow n_{\text{MMH},0} = \frac{660 \times 10^3}{46} = 14,3 \times 10^3 \text{ mol}$

$$n_{\text{N}_2\text{O}_4,0} = \frac{m_{\text{N}_2\text{O}_4,0}}{M(\text{N}_2\text{O}_4)} \Rightarrow n_{\text{N}_2\text{O}_4,0} = \frac{1060 \times 10^3}{92} = 11,3 \times 10^3 \text{ mol}$$

$$n_{\text{MMH},0} > \frac{n_{\text{N}_2\text{O}_4,0}}{\left(\frac{5}{4}\right)} : \text{MMH est initialement introduit en excès (N}_2\text{O}_4 \text{ est le réactif limitant)}$$

3. Pour calculer la température T_f maximale théorique des gaz issus de la réaction, on va faire l'hypothèse que la transformation est adiabatique.

Un tableau d'avancement donne $\xi_f = \frac{4}{5} n_{\text{N}_2\text{O}_4,0} = 9,2 \times 10^3 \text{ mol}$

On obtient alors à l'état final :

$$n_{\text{MMH},f} = 5,1 \times 10^3 \text{ mol} ; n_{\text{N}_2\text{O}_4,f} = 0 ; n_{\text{N}_2,f} = 20,7 \times 10^3 \text{ mol} ; n_{\text{CO}_2,f} = 9,2 \times 10^3 \text{ mol} ; n_{\text{H}_2\text{O},f} = 27,6 \times 10^3 \text{ mol}$$

La méthode pour calculer T_f est identique à celle exposée dans l'exercice précédent :

Système : réacteur et son contenu

Transformation : monobare et adiabatique

Bilan d'énergie : $\Delta H = Q = 0$

Passage par un état fictif :

1) réaction chimique jusqu'à l'état final à T constant (étape donc isotherme et monobare)

2) échauffement du réacteur et de son contenu (réaction exothermique) jusqu'à la température finale

H étant une fonction d'état extensive : $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$

où : ΔH_1 est la variation d'enthalpie due à la réaction chimique, l'étape étant isotherme et monobare

ΔH_2 est la variation d'enthalpie due à l'échauffement du réacteur et de son contenu, après réaction

$$\Delta H_1 = Q_1 = \xi_f \times \Delta_r H^0$$

$$\Delta H_2 = \left(\sum_i n_i C_{pmi} \right) \times (T_f - T_i) = \left(n_{\text{MMH},f} C_{pm}(\text{MMH}_{(g)}) + n_{\text{CO}_2,f} C_{pm}(\text{CO}_{2(g)}) + n_{\text{H}_2\text{O},f} C_{pm}(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + n_{\text{N}_2,f} C_{pm}(\text{N}_{2(g)}) \right) \times (T_f - T_i)$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$$

$$\Rightarrow \xi_f \times \Delta_r H^0 + \left(n_{\text{MMH},f} C_{pm}(\text{MMH}_{(g)}) + n_{\text{CO}_2,f} C_{pm}(\text{CO}_{2(g)}) + n_{\text{H}_2\text{O},f} C_{pm}(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + n_{\text{N}_2,f} C_{pm}(\text{N}_{2(g)}) \right) \times (T_f - T_i)$$

$$\Rightarrow T_f = T_i - \frac{\xi_f \times \Delta_r H^0}{n_{\text{MMH},f} C_{pm}(\text{MMH}_{(g)}) + n_{\text{CO}_2,f} C_{pm}(\text{CO}_{2(g)}) + n_{\text{H}_2\text{O},f} C_{pm}(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + n_{\text{N}_2,f} C_{pm}(\text{N}_{2(g)})}$$

$$\Rightarrow T_f = 5342 \text{ K}$$

Cette valeur est trop différente de celle observée expérimentalement (3400 K), il faut remettre en cause le caractère adiabatique de la transformation.