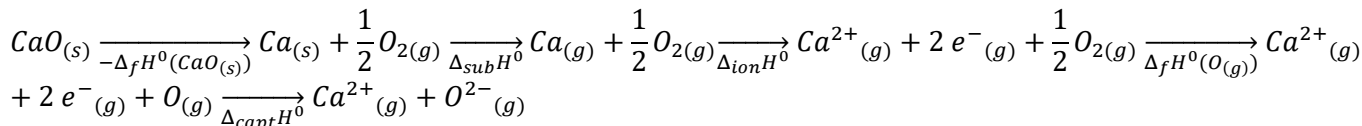


TD Chimie n°5 : Grandeurs de réaction - Correction

Exercice 1 : Calcul de l'énergie standard réticulaire de l'oxyde de calcium

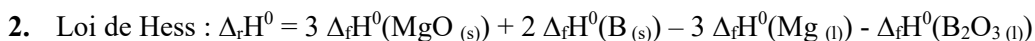
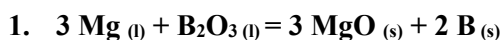
H étant une fonction d'état extensive, on peut considérer le cycle suivant pour passer du réactif ($\text{CaO}_{(s)}$) aux produits $\text{Ca}^{2+}_{(g)}$ et $\text{O}^{2-}_{(g)}$:



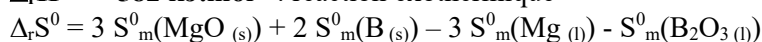
On en déduit : $\Delta_{\text{ret}} H^0 = -\Delta_f H^0(\text{CaO}_{(s)}) + \Delta_{\text{sub}} H^0 + \Delta_{\text{ion}} H^0 + \Delta_f H^0(\text{O}_{(g)}) + \Delta_{\text{capt}} H^0$

L'AN donne : $\Delta_{\text{ret}} H^0 = 2870,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$

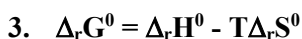
Exercice 2 : Production industrielle de bore solide



$\Delta_r H^0 = -582 \text{ kJ.mol}^{-1}$: réaction exothermique



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



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

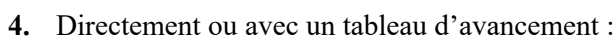
à 25°C (T=298 K) : $\Delta_r G^0(25^\circ\text{C}) = -547 \text{ kJ.mol}^{-1}$

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

Dans les deux cas, la réaction est exergonique

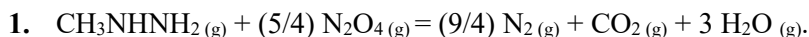
$\Delta_r G^0$ s'annule pour : $T = \Delta_r H^0 / \Delta_r S^0$

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



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

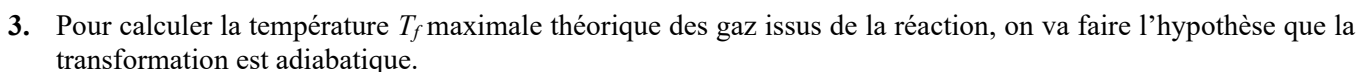
Exercice 3 : Moteur de la sonde Rosetta



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

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

$n_{\text{MMH},0} > \frac{n_{\text{N}_2\text{O}_4,0}}{(\frac{5}{4})}$: MMH est initialement introduit en excès (N_2O_4 est le réactif limitant)



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 :

$$n_{MMH,f} = 5,1 \times 10^3 \text{ mol} ; \quad n_{N_2O_4,f} = 0 ; \quad n_{N_2,f} = 20,7 \times 10^3 \text{ mol} ; \quad n_{CO_2,f} = 9,2 \times 10^3 \text{ mol} ; \quad n_{H_2O,f} = 27,6 \times 10^3 \text{ mol}$$

Système : {réacteur et son contenu}

Transformation : monobare et adiabatique

Bilan d'énergie : $\Delta H = Q = 0$

H étant une fonction d'état, il est possible de décomposer la transformation en deux étapes :

1) Transformation chimique jusqu'à l'état final à $T = T_{\text{initiale}}$ constante et à pression constante (étape donc isotherme et isobare)

2) Variation de température à composition finale constante du système

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

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

$$\Delta H_2 = \left(\sum_i n_i C_{pm,i} \right) \times (T_f - T_i) = \left(n_{MMH,f} C_{pm}(MMH_{(g)}) + n_{CO_2,f} C_{pm}(CO_{2(g)}) + n_{H_2O,f} C_{pm}(H_2O_{(g)}) + n_{N_2,f} C_{pm}(N_{2(g)}) \right) \times (T_f - T_i)$$

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

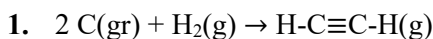
$$\Rightarrow \xi_f \times \Delta_r H^0 + \left(n_{MMH,f} C_{pm}(MMH_{(g)}) + n_{CO_2,f} C_{pm}(CO_{2(g)}) + n_{H_2O,f} C_{pm}(H_2O_{(g)}) + n_{N_2,f} C_{pm}(N_{2(g)}) \right) \times (T_f - T_i)$$

$$\Rightarrow T_f = T_i - \frac{\xi_f \times \Delta_r H^0}{n_{MMH,f} C_{pm}(MMH_{(g)}) + n_{CO_2,f} C_{pm}(CO_{2(g)}) + n_{H_2O,f} C_{pm}(H_2O_{(g)}) + n_{N_2,f} C_{pm}(N_{2(g)})}$$

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

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

Exercice 4 : Principe de fonctionnement de la lampe à acétylène



$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})) = 2 \Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{C}) + \Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{H}-\text{H}) - 2 \Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{C}-\text{H}) - \Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{C} \equiv \text{C})$$

$$\text{AN : } \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})) = 2 \times 717 + 435 - 2 \times 413 - 816,2 = \underline{226,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

2. Loi de Hess : $\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \cdot \Delta_f H_i^\circ$ AN : $\Delta_r H^\circ = \underline{-1255,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$

$\Delta_r H^\circ < 0$: la réaction est fortement **exothermique**.

3. Entropie standard de réaction : $\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i \cdot S_{m,i}^\circ$ AN : $\Delta_r S^\circ = \underline{-97,5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$

Gain d'ordre ce qui était prévisible car $\sum_i \nu_i \ln a_i < 0$

4. **Système** : {réacteur et son contenu}

Transformation : monobare et adiabatique

Bilan d'énergie : $\Delta H = Q = 0$

H étant une fonction d'état, il est possible de décomposer la transformation en deux étapes :

- étape 1 : transformation chimique à température T_0 constante et à la pression P° constante

$$\Delta H_1 = \Delta_r H^\circ \cdot \xi_f$$

- étape 2 : variation de température du système final de gaz

$$\Delta H_2 = \sum_i n_i \cdot C_{p,m}^o \cdot (T_f - T_0)$$

Composition du système après réaction : on note $n_0 = 1 \text{ mol}$ la quantité $n(C_2H_2)_{in}$

$$\xi_f = n_0 \Rightarrow \boxed{n(C_2H_2)_{fin} = 0} \quad \boxed{n(O_2)_{fin} = \frac{5}{2} \cdot n_0} \quad \boxed{n(CO_2)_{fin} = 2 \cdot n(H_2O)_{fin} = 2 \cdot n_0}$$

$$\text{Ainsi : } \Delta_r H^\circ \cdot n_0 + \left(\frac{5}{2} \cdot C_{p,m}^o(O_2) + C_{p,m}^o(H_2O) + 2 \cdot C_{p,m}^o(CO_2) \right) \cdot n_0 \cdot (T_f - T_0) = 0$$

$$\boxed{T_f = T_0 - \frac{\Delta_r H^\circ}{\frac{5}{2} C_{p,m}^o(O_2) + C_{p,m}^o(H_2O) + 2 \cdot C_{p,m}^o(CO_2)}} \quad \text{AN : } \underline{T_f = 7,13 \times 10^3 \text{ K}}$$

5. On constate que la température calculée est **très largement supérieure** (plus du double) à celle indiquée dans l'article : la réaction n'est en réalité **pas adiabatique**. Une partie de la chaleur libérée par la réaction exothermique est perdue par **fuites thermiques**, et ne sert donc pas à échauffer le milieu final. La température réellement atteinte est donc bien **inférieure** à celle prévue ici.

6. Si on réalise la réaction dans l'air et non dans du dioxygène pur, il faut rajouter au bilan de matière une **quantité de diazote** $n(N_2) = 20 \cdot n_0 = 20 \text{ mol}$. Cette quantité ne modifie pas ΔH_1 mais modifie ΔH_2 .

Ainsi, la nouvelle température finale maximale s'écrit :

$$T'_f = T_0 - \frac{\Delta_r H^\circ}{\frac{5}{2} \cdot C_{p,m}^o(O_2) + C_{p,m}^o(H_2O) + 2 \cdot C_{p,m}^o(CO_2) + 20 \cdot C_{p,m}^o(N_2)} \quad \text{AN : } \underline{T'_f = 1,95 \times 10^3 \text{ K}}$$

Si on tient compte des fuites, la température de 2000°C est parfaitement plausible.