TD Chimie n°5 : Grandeurs de réaction

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

Données (à 298 K):

- *Enthalpies standards de vaporisation :* $\Delta_{vap}H^0 (CH_3CH_2OH)=42,6\ kJ.mol^{-1}$ $\Delta_{vap}H^0 (H_2O)=44,0\ kJ.mol^{-1}$
- *Enthalpies standards de formation :*

	O_2 (g)	H_2O (l)	C_2H_5OH (l)	CO_2 (g)
Δ_fH° (kJ.mol^{-1})		-285,8	-277,7	-393,5

- *énergies de liaison (ou enthalpies de dissociation) :*

liaison	D_{AB} (kJ.mol^{-1})
H-H	436
O-H	460
C-H	415
C-O	360
C-C	606
C=O	743
O=O	497

On s'intéresse à la réaction de combustion totale de l'éthanol (en présence de dioxygène) en dioxyde de carbone gazeux et en eau liquide à 298 K. Soit $\Delta_{comb}H^0$ l'enthalpie standard associée à cette réaction.

1. (*) Ecrire l'équation-bilan équilibrée de cette réaction (le coefficient stoechiométrique affecté à l'éthanol étant de 1). En utilisant la loi de Hess, calculer une première valeur de $\Delta_{comb}H^0$.
2. (**) A partir d'un cycle thermodynamique et des données sur les énergies de liaison, établir une seconde expression de $\Delta_{comb}H^0$. Conclure.

Exercice 2 : Production industrielle de bore solide

Les composés du bore sont connus depuis des milliers d'années. Dans l'Egypte antique, le procédé de momification dépendait du natron, un minerai contenant des borates ainsi que d'autres sels plus communs. Les Chinois utilisaient une glaise de borax depuis –300 av. J.C. et les Romaines utilisaient des composés de bore pour la fabrication du verre.
Une méthode possible de production du bore se déroule vers 1000°C par action du magnésium liquide sur le trioxyde de dibore B_2O_3 liquide. On obtient de l'oxyde de magnésium MgO solide et du bore solide.

1. *(*)* Ecrire l'équation-bilan de la réaction.
2. *(*)* Calculer l'enthalpie standard et l'entropie standards de réaction à 25°C. Commenter les valeurs obtenues.
3. *(*)* Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction à 25°C et à 1000°C. Commenter. Calculer la température d'inversion associée à cette réaction pour laquelle cette grandeur de réaction s'annule.
4. *(*)* La production de bore par ce procédé est de 10 t/an. Calculer la masse annuelle de magnésium utilisée par cette filière de production de bore.

Données :

- *Les enthalpies standard de formation Δ_fH° et les entropies standard molaires S_m° sont données à 25 °C.*

	Mg (l)	*B_2O_3 (l)*	*B (s)*	*MgO (g)*
Δ_fH° (kJ.mol^{-1})	*9*	*-1251*	*0*	*-602*
S°_m (J.K^{-1}.mol^{-1})	*42*	*84*	*6*	*27*

Exercice 3 : Moteur de la sonde Rosetta

Données à 25°C :

Constituant	*N_2O_4 (g)*	*MMH (g)*	*N_2 (g)*	*H_2O (g)*	*CO_2 (g)*
Δ_fH^0 (kJ.mol^{-1})	*11*	*95*	*0*	*-242*	*-394*
$C_{P,m}$ (J.K^{-1}.mol^{-1})	*79*	*71*	*29*	*34*	*37*

La sonde Rosetta de l'Agence Spatiale européenne (ESA) s'est écrasée le vendredi 30 septembre 2016 sur la comète 67P/Tchourioumov-Guérassimenko (surnomée « Tchouri »), sur laquelle elle avait largué l'atterrisseur Philae en novembre 2014. La propulsion de Rosetta était assurée par 24 petits moteurs-fusées à ergols, stockés dans deux réservoirs de 1106 L, le premier contenant 660 kg de monométhylhydrazine (CH_3NHNH_2 ou MMH), le second 1060 kg de peroxyde d'azote (N_2O_4). Un des avantages du couple MMH/N_2O_4 est son hypergolicité, c'est-à-dire que ces deux composants s'enflamment spontanément au contact l'un de l'autre. Ces espèces chimiques réagissent entre elles à l'état gazeux. Les produits de cette réaction sont du diazote, de l'eau et du dioxyde de carbone, tous à l'état gazeux.

1. *(**)* Ecrire l'équation de la réaction entre le MMH et le peroxyde d'azote en affectant un coefficient stoechiométrique de 1 pour le MMH.

2. *(**)* Indiquer dans quel rapport sont embarqués les réactifs (stoechiométrique ou excès de l'un des réactifs à préciser).
3. *(**) On souhaite calculer la température atteinte par les espèces gazeuses en fin de réaction. On considère que la transformation est monobare et que la réaction chimique est totale. La réaction mène des réactifs à la température initiale T_i = 25°C aux produits à la température finale T_f.* Exprimer puis calculer la température T_f maximale théorique des gaz issus de la réaction. Commenter la valeur obtenue sachant qu'expérimentalement la température atteinte est de 3400 K.

Exercice 4 : Principe de fonctionnement de la lampe à acétylène

Données :

- **Zéro absolu** : T = 0 K, T = − 273,15 °C
- **Constante des gaz parfaits** : R = 8,314 J · K^{-1}· mol^{-1}
- **Composition approximative de l'air atmosphérique** : 80 % diazote, 20 % dioxygène
- **Energie de liaison à 298 K :**

$$\Delta_{diss}H°(C \equiv C) = 816{,}2\ kJ \cdot mol^{-1}$$
$$\Delta_{diss}H°(H - H) = 435\ kJ \cdot mol^{-1}$$
$$\Delta_{diss}H°(C - H) = 413\ kJ \cdot mol^{-1}$$

- **Enthalpie standard de sublimation du carbone :** $\Delta_{sub}H°(C) = 717\ kJ \cdot mol^{-1}$
- **Masses molaires, masses volumiques et données thermodynamiques à 298 K** :

Espèces	$Ca(OH)_2$(s)	CaC_2(s)	C_2H_2(g)	$H_2O(\ell)$	H_2O(g)	CO_2(g)	O_2(g)	N_2(g)
M (g·mol^{-1})	74,1	64,1	26,0	18,0	18,0	44,0	32,0	28,0
ρ (kg·L^{-1})	2,21	2,22		1,0				
$\Delta_fH°$ (kJ·mol^{-1})	986,8	-62,8		-285,9	-241,8	-393,5	0	0
$S°_m$ (J·K^{-1}·mol^{-1})	83,4	70,3	200,9	69,9	188,8	213,7	205,1	191,6
$C°_{P,m}$ (J·K^{-1}·mol^{-1})	87,5	62,3	44,0	75,2	36,2	37,1	29,4	28,7

avec $\Delta_fH°$ enthalpie standard de formation, $S°_m$ entropie molaire standard, $C°_{P,m}$ capacité thermique molaire standard à pression constante.

La lampe à acétylène utilisée par les spéléologues est constituée d'un générateur d'acétylène relié par un tuyau à un bec d'allumage fixé sur le casque. Le générateur alimenté en carbure de calcium (CaC_2) et en eau permet de produire in situ l'acétylène (ou éthyne, C_2H_2) gazeux. Le gaz se dirige ensuite vers le bec où un système d'allumage permet de réaliser la combustion de l'acétylène dans l'air conduisant à l'apparition d'une flamme de très forte intensité.

1. *(**)* Écrire l'équation de formation de l'acétylène gazeux C_2H_2(g) à partir des corps simples pris dans leur état standard de référence. A l'aide des énergies de liaison, en déduire l'enthalpie standard de formation de l'acétylène gazeux C_2H_2(g). Par suite, on prendra $\Delta_f H°_{C_2H_2(g)} = 226{,}8\ \text{kJ} \cdot mol^{-1}$.

L'éclairage provient de la flamme issue de la combustion de l'acétylène modélisée par l'équation de réaction suivante :

$$C_2H_2(g) + 5/2\ O_2(g) \rightarrow H_2O(g) + 2\ CO_2(g)$$

2. *(*)* Exprimer puis calculer l'enthalpie standard de réaction associée à la combustion de l'acétylène à partir des données à 298 K. Commenter.
3. *(*)* Exprimer puis calculer l'entropie standard de réaction associée à partir des données à 298 K. Commenter.

Considérons la combustion totale monobare et adiabatique de l'acétylène en présence d'un excès de dioxygène à T_0 = 298 K sous la pression standard P°.

4. *(**)* Exprimer puis calculer la température finale atteinte par le système contenant initialement 5 mol de dioxygène pour 1 mol d'acétylène.

Un article de spéléologie indique que la température de la flamme est de l'ordre de 3000 °C dans le dioxygène.

5. *(*)* Comparer la valeur calculée à la question précédente à celle indiquée ci-dessus. Proposer une origine à l'écart observé entre la valeur calculée et l'ordre de grandeur évoqué.

L'article mentionne également que la température de la flamme est de l'ordre de 2000°C dans l'air.

6. *(**)* Justifier par un calcul la différence de température de la flamme lorsque la combustion de l'acétylène se produit dans l'air ou dans le dioxygène, en supposant que le rapport entre les quantités de matière de dioxygène et d'acétylène est maintenu égal à 5.