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 :

$$A\text{-}B_{(g)} \rightarrow A_{(g)} + B_{(g)}$$

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

2. $\Delta_{comb}H^0 = 2\ \Delta_fH^0(CO_{2\,(g)}) + 3\ \Delta_fH^0(H_2O_{(l)}) - 3\ \Delta_fH^0(O_{2\,(g)}) - \Delta_fH^0(CH_3CH_2OH_{(l)})$
   $\mathbf{\Delta_{comb}H^0 = -\ 1367\ kJ.mol^{-1}}$

3. Cycle thermodynamique :

   $CH_3CH_2OH_{(l)} + 3\ O_{2\,(g)} \rightarrow CH_3CH_2OH_{(g)} + 3\ O_{2\,(g)} \rightarrow 2\ C_{(g)} + 6\ H_{(g)} + 7\ O_{(g)} \rightarrow 2\ CO_{2\,(g)} + 3\ H_2O_{(g)} \rightarrow 2\ CO_{2\,(g)} + 3\ H_2O_{(l)}$

   $\Delta_{comb}H^{0'} = \Delta_{vap}H^0\ (CH_3CH_2OH) + (D_{CC} + 5\ D_{CH} + D_{C\text{-}O} + D_{O\text{-}H} + 3\ D_{O=O}) + (-2 \text{ x } -2\ D_{C=O} - 3 \text{ x } 2\ D_{O\text{-}H}) - 3 \text{ x } \Delta_{vap}H^0\ (H_2O)$
   $\mathbf{\Delta_{comb}H^{0'} = -\ 829{,}4\ kJ.mol^{-1}}$

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

2. Loi de Hess : $\Delta_rH^0 = 3\ \Delta_fH^0(MgO_{(s)}) + 2\ \Delta_fH^0(B_{(s)}) - 3\ \Delta_fH^0(Mg_{(l)}) - \Delta_fH^0(B_2O_{3\,(l)})$
   $\mathbf{\Delta_rH^0 = -\ 582\ kJ.mol^{-1}}$: reaction exothermique
   $\Delta_rS^0 = 3\ S^0_m(MgO_{(s)}) + 2\ S^0_m(B_{(s)}) - 3\ S^0_m(Mg_{(l)}) - S^0_m(B_2O_{3\,(l)})$
   $\mathbf{\Delta_rS^0 = -\ 117\ J.K^{-1}.mol^{-1}}$: le désordre diminue au cours de la transformation (prédictible : 4 (l) → 5 (s))

3. $\mathbf{\Delta_rG^0 = \Delta_rH^0 - T\Delta_rS^0}$
   Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham : Δ_rH^0 = cste et Δ_rS^0 = cste (en supposant l'absence de changement d'état)
   à 25°C (T=298 K) : Δ_rG^0 (25°C) = - 547 kJ.mol^{-1}
   à 1000°C (T=1273 K) : Δ_rG^0 (25°C) = - 433 kJ.mol^{-1}

   Dans les deux cas, la réaction est exergonique
   Δ_rG^0 s'annule pour : T= Δ_rH^0 / Δ_rS^0
   AN : **T = 4974 K** : température trop haute, donc la réaction reste toujours exergonique

4. Directement ou avec un tableau d'avancement :
   $\frac{n_{Mg}}{3} = \frac{n_B}{2} \Longrightarrow n_{Mg} = \frac{3}{2}n_B \Longrightarrow n_{Mg} = \frac{3}{2}\frac{m_B}{M(B)} \Longrightarrow m_{Mg} = \frac{3}{2}\frac{m_B}{M(B)} \times M(Mg) \Longrightarrow \boldsymbol{m_{Mg}} = \frac{3}{2}\frac{10}{10{,}8} \times 24{,}3$
   $= \mathbf{34\ t}$

Exercice 3 : Moteur de la sonde Rosetta

1. $CH_3NHNH_{2\,(g)} + (5/4)\ N_2O_{4\,(g)} = (9/4)\ N_{2\,(g)} + CO_{2\,(g)} + 3\ H_2O_{(g)}$.

2. $n_{MMH,0} = \frac{m_{MMH,0}}{M(MMH)} \Longrightarrow n_{MMH,0} = \frac{660 \times 10^3}{46} = 14{,}3 \times 10^3\ mol$
   $n_{N_2O_4,0} = \frac{m_{N_2O_4,0}}{M(N_2O_4)} \Longrightarrow n_{N_2O_4,0} = \frac{1060 \times 10^3}{92} = 11{,}3 \times 10^3\ mol$
   $n_{MMH,0} > \frac{n_{N_2O_4,0}}{\left(\frac{5}{4}\right)}$: MMH est initialement introduit en excès (N_2O_4 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 $\xi_f = \frac{4}{5} n_{N_2O_4,0} = 9{,}2 \times 10^3\ mol$

On obtient alors à l'état final :

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

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

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

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

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$$
$$\Rightarrow \xi_f \times \Delta_r H^0 + \left(n_{MMH,f} C_{pm}\left(MMH_{(g)}\right) + n_{CO_2,f} C_{pm}\left(CO_{2(g)}\right) + n_{H_2O,f} C_{pm}\left(H_2O_{(g)}\right) + n_{N_2,f} C_{pm}\left(N_{2(g)}\right)\right) \times \left(T_f - T_i\right)$$
$$\Rightarrow \boldsymbol{T_f} = \boldsymbol{T_i} - \frac{\boldsymbol{\xi_f \times \Delta_r H^0}}{\boldsymbol{n_{MMH,f} C_{pm}\left(MMH_{(g)}\right) + n_{CO_2,f} C_{pm}\left(CO_{2(g)}\right) + n_{H_2O,f} C_{pm}\left(H_2O_{(g)}\right) + n_{N_2,f} C_{pm}\left(N_{2(g)}\right)}}$$

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

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

1. 2 C(gr) + H_2(g) → H-C≡C-H(g)

$\Delta_f H°(C_2H_2(g)) = 2\ \Delta_{sub} H°(C) + \Delta_{diss} H°(H-H) - 2\Delta_{diss} H°(C-H) - \Delta_{diss} H°(C \equiv C)$

AN : $\Delta_f H°(C_2H_2(g)) = 2 \times 717 + 435 - 2 \times 413 - 816{,}2 =$ $\underline{226{,}8\ kJ \cdot mol^{-1}}$

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

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

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

Gain d'ordre ce qui était prévisible car $\sum_i \nu_{i,gaz} < 0$

4. (voir exercice précédent pour la méthode) On décompose la transformation en deux étapes :

- étape 1 : réaction chimique à température T_0 constante

  $\Delta H_1 = \Delta_r H° \cdot \xi_f$

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

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

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

Transformation **monobare et adiabatique** : $\Delta H = Q_p = 0$

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

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

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

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

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** $n(N_2) = 20 \cdot n_0 = 20\ mol$. Cette quantité ne modifie pas ΔH_1 mais modifie ΔH_2.

Ainsi, la nouvelle température finale maximale s'écrit :

$$T_f' = T_0 - \frac{\Delta_r H°}{\frac{5}{2} \cdot C_{p,m}^o(O_2) + C_{p,m}^o(H_2O) + 2 \cdot C_{p,m}^o(O_2) + 20 \cdot C_{p,m}^o(N_2)} \quad AN : \underline{T_f' = 1{,}95 \times 10^3\ K}$$

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