
TD numérique de thermochimie

Dans cet exercice, nous cherchons à modéliser l'évolution de la température d'un système fermé, siège d'une réaction chimique, en fonction du temps. Nous allons nous intéresser à la réaction suivante :



On introduit dans un réacteur calorifugé de volume fixe $V = 4 \text{ L}$, une quantité $n_{\text{air}} = 4 \text{ mol}$ d'air et une petite quantité n_0 de dioxyde d'azote et de monoxyde de carbone en proportions stœchiométriques. On cherche à savoir comment la température va évoluer dans le réacteur. On donne :

	NO ₂	CO	CO ₂	NO
$\Delta_f H^\circ \text{ [kJ/mol]}$	33	-110	-393	90
$S_m^\circ \text{ [J/K/mol]}$	240	198	214	211

□ **1** – Déterminer l'enthalpie standard de réaction, que l'on supposera indépendante de la température. Comment va évoluer la température du système ?

□ **2** – Déterminer la constante de réaction et montrer que la réaction est quantitative. Faire un tableau d'avancement, on note l'avancement ξ .

□ **3** – Déterminer la capacité thermique à volume constant du réacteur en fonction de l'avancement ξ , et des coefficients de Laplace γ de chacun des gaz. On rappelle que pour un gaz parfait : $C_v = \frac{nR}{\gamma - 1}$

□ **4** – Appliquer le 1er principe infinitésimal au système entre deux instants t et $t + dt$. Relier alors la variation de température dT et l'avancement $d\xi$.

□ **5** – La réaction est d'ordre 1 par rapport à chacun des réactifs. Écrire la loi de vitesse, en notant $v = \frac{1}{V} d\xi/dt$ la vitesse de réaction, en fonction de la constante de vitesse k , n_0 , ξ et le volume total V .

□ **6** – A partir de la loi d'Arrhénius, exprimer k en fonction d'une constante $\mathcal{A} = 1.19 \times 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et de l'énergie d'activation $E_a = 1.33 \times 10^5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

□ **7** – Compléter le code fourni et simuler l'évolution d'un système dans lequel on a introduit une faible quantité de réactifs $n_0 = 0.1 \text{ mol}$, à une température initiale de 650 K . Expliquer l'allure de la courbe obtenue.

□ **8** – Que se passe-t-il si on démarre la réaction à température ambiante ? Et à haute température (800 K) ? Expliquer. Mettre en évidence l'existence d'une température minimale pour que la réaction puisse se faire : c'est la raison pour laquelle on doit souvent démarrer les réactions de combustion avec une étincelle.

□ **9** – Que se passe-t-il si on augmente la quantité de matière de réactifs ? (essayer de diviser n_0 par deux). Commenter.