TD9 Thermodynamique chimique

1 Un carburant vert : le dihydrogène

Le dihydrogène est considéré comme le plus prometteur des modes de stockage, sous forme chimique, de l'énergie électrique. Il n'est ni polluant, ni toxique. Il peut être formé par électrolyse de l'eau ou selon la réaction de reformage à partir du gaz naturel. Il est utilisé dans les piles à combustible ou comme carburant dans des moteurs thermiques. Sa combustion ne génère que de l'eau. Son énergie massique de combustion dans l'air est supérieure à 100 MJ.kg^{-1}.Par comparaison, 1,0 kg de dihydrogène est équivalent à 2,8 kg d'essence. Cependant, le principal verrou technologique au développement du dihydrogène comme source énergétique est son stockage, de manière sûre et sur du long terme, ce gaz étant hautement inflammable.

1. Ecrire l'équation de la réaction qui modélise la combustion du dihydrogène. Calculer son enthalpie de réaction standard $\Delta_r H^o$.
2. Déterminer, à 298 K, la valeur du transfert thermique libéré par la combustion de 1 kg de dihydrogène. Confronter votre résultat aux informations fournies dans le texte d'introduction. Donnée : masse molaire du dihydrogène $M = 2{,}0$ g.mol^{-1}.
3. Vérifier, en développant un raisonnement quantitatif, s'il y a bien "équivalence entre 1,0 kg de dihydrogène et 2,8 kg d'essence". À quel volume d'essence cela correspond-il ? L'essence est assimilée à de l'octane liquide $C_8H_{18}(l)$.

Enthalpies standard de formation $\Delta_f H^\circ$:

Espèce	$C_8H_{18(\ell)}$	$H_2O_{(\ell)}$	$CO_{2(g)}$
$\Delta_f H^\circ$ (kJ · mol^{-1})	-230	-240	-390

Masse volumique de l'octane : $\rho(C_8H_{18(\ell)}) = 720$ kg · m^{-3}

2 Température de flamme du méthane

Pour évaluer la température de flamme adiabatique T_f d'un combustible, on considère que la combustion peut être décomposée en deux transformations fictives : l'une se déroule à la température initiale T_i constante, avec un avancement qui varie de zéro à l'avancement final. L'autre représente l'échauffement du système dans son état final, de la température T_i à la température T_f.

Question : À l'aide des données ci-dessous, calculer la température de flamme T_f du méthane dans l'air. On prendra pour l'état initial $T_i = 298$ K, une mole de méthane, et la quantité d'air tout juste nécessaire pour que tout le méthane soit consumé (proportions sotechiométriques).

	CH_4 (g)	O_2 (g)	CO_2 (g)	H_2O (g)	N_2 (g)
$\Delta_f H^0$ en kJ · mol^{-1}	$-74{,}4$	0	$-393{,}5$	$-241{,}8$	0
$C^0_{p,m}$ en J · mol^{-1} · K^{-1}	35,3	29,5	38,7	37,7	30,6

3 Titres molaires et pressions partielles

La composition molaire de l'air sec considérée pour l'exercice est 78% de diazote, 21% de dioxygène et de 1% d'Argon (titres molaires). On mélange une mole d'air sec, une mole de dioxygène et une mole d'argon sous une pression $P = 2$ bar. Aucune transformation n'a lieu.

1. Calculer le titre molaire $x_i = n_i/n_{tot,gaz}$ dans le mélange pour chaque espèce.
2. En déduire les pressions partielles dans le mélange $P_i = x_i P/P^\circ$.

4 Potentiels chimiques et équilibre diphasé (CCINP 2026)

On considère un mélange d'eau liquide et d'eau vapeur à l'équilibre.

1. Exprimer le potentiel chimique de l'eau liquide dans ce mélange en fonction de son potentiel chimique standard et éventuellement d'autres grandeurs pertinentes.
2. Exprimer le potentiel chimique de l'eau vapeur dans ce mélange en fonction de son potentiel chimique standard et éventuellement d'autres grandeurs pertinentes.
3. Établir l'expression de la pression partielle en eau p_{eau} sous forme vapeur dans ce mélange en fonction des potentiels chimiques standards de l'eau liquide et de l'eau vapeur. Faire l'application numérique donne : $p_{\text{eau}} = 0{,}04$ bar à 25 °C.
4. Donner l'état physique de l'eau pure à température ambiante $T = 25$ °C et sous pression atmosphérique. Justifier qualitativement qu'il existe malgré tout de l'eau sous forme vapeur dans l'air.

Données :
- Potentiel chimique standard de l'eau liquide $\mu_l^\circ = -237$ kJ·mol^{-1}
- Potentiel chimique standard de l'eau vapeur $\mu_g^\circ = -229$ kJ·mol^{-1}

5 Dissociation du tétraoxyde de diazote

A l'état initial, le système se compose de $n_0 = 1$ mol de tétraoxyde de diazote $N_2O_{4(g)}$, qui se dissocie partiellement selon la réaction

$$N_2O_{4(g)} = 2\ NO_{2(g)}$$

Données à 298 K :
• Pour $NO_2(g)$: $\Delta_f H^\circ = 33{,}8$ kJ.mol^{-1} ; $S^\circ = 211{,}2$ J.K^{-1}.mol^{-1}.
• Pour $N_2O_4(g)$: $\Delta_f H^\circ = 9{,}7$ kJ.mol^{-1} ; $S^\circ = 304{,}3$ J.K^{-1}.mol^{-1}.

La transformation est réalisée sous une pression totale $P = 0{,}1$ bar et la température du système est maintenue constante à 400 K.

1. Calculer l'enthalpie standard de réaction à 298 K. Commenter son signe.
2. Calculer l'entropie standard de réaction à 298 K. Commenter son signe.
3. Calculer l'enthalpie libre standard de réaction à 400 K.
4. Calculer la constante d'équilibre de la réaction à 400 K.
5. On note ξ_{eq} l'avancement à l'équilibre. Exprimer les quantités des deux gaz à l'équilibre en fonction de ξ_{eq}, ainsi que la quantité de matière totale de gaz $n_{tot,gaz}$. En déduire les pressions partielles des deux constituants en fonction de ξ_{eq}.
6. Calculer ξ_{eq} à l'aide de la condition d'équilibre chimique. En déduire le taux de dissociation α_{eq}, correspondant à la quantité de matière de réactif qui s'est dissocié divisé par sa quantité de matière initiale.
7. Par application du 1er principe, déterminer le transfert thermique qu'il a fallu fournir au système pour le maintenir à température constante entre l'état initial et l'état final.

6 Déplacements d'équilibre

Trois transformations et leurs réactions modèles sont proposées ci-dessous. Pour chacune d'entre elles :

1. Interpréter le signe de l'enthalpie standard.
2. Interpréter le signe de l'entropie standard
3. Etudier l'influence d'une augmentation de température à pression constante
4. Etudier l'influence d'une augmentation de pression à température constante.

Pour les déplacements d'équilibre, donner la réponse en évoquant la loi de modération, puis procéder à la justification complète (loi de Van't Hoff pour l'influence de T, et exprimer le quotient réactionnel en fonction de la pression pour l'influence de P).

Rappel de la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K^o}{dT} = \frac{\Delta_r H^o}{RT^2}$$

1. Oxydation du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre.

$$2SO_2(g) + O_2(g) = 2SO_3(g)$$

$\Delta_r H^\circ = -198$ kJ.mol^{-1} et $\Delta_r S^o = -144$ J.K^{-1}.mol.$^{-1}$

2. Dissociation de l'oxyde de cuivre (II) CuO en oxyde de cuivre (I) Cu2O et en dioxygène.

$$4CuO(s) = 2Cu_2O(s) + O_2(g)$$

$\Delta_r H^\circ = 279$ kJ.mol^{-1} et $\Delta_r S^o = 202$ J.K^{-1}.mol.$^{-1}$

3. Production de méthanol à partir de dioxyde de carbone :

$$CO_2(g) + 3H_2(g) = CH_3OH(g) + H_2O(g)$$

	$CO_2(g)$	$H_2(g)$	$CH_3OH(g)$	H_2O
$\Delta_f H^\circ$ en kJ/mol	-393,5	0	-201,5	-241,8
S° en J/K/mol	213,6	130,6	237,6	188,7