TD28 : TH7/CM7 – Thermochimie - CORRIGE

Exercice 1.1 : Bilan thermique d'une transformation monotherme

1. Transfo monobare : $\boxed{\Delta H = Q_P = \xi \cdot \Delta_r H^0 = -2{,}85 MJ}$ avec ξ = 10mol,
   Cette valeur est obtenue si on reste dans les conditions P = P₀ = 1bar, et T = 298K.
2. Si l'on rajoute 2 mol de combustible $H_{2(g)}$ dans les mêmes conditions, cela ne va pas apporter plus d'énergie, puisqu'il y a un défaut de dioxygène, mais si on rajoute en plus 1 mol de $O_{2(g)}$, alors on obtient $\boxed{\Delta H = Q_P = \xi' \cdot \Delta_r H^0 = -570\ kJ}$
3. En réalité, cette chaleur sert d'abord à chauffer l'eau, qui va s'évaporer (voir exo 2…), elle est difficilement récupérable rapidement.

Exo 1.2 : Bilans thermique d'une transformation avec changement d'état

1. Sens physique → Enthalpie de formation de l'eau liquide ou gazeuse à 298K
2. Enthalpie standard de vaporisation à 373K :

$$H_2O_{(l)(373K)} \xrightarrow{\Delta_{vap}H^0(373K)} H_2O_{(g)(373K)}$$

$$\searrow \Delta H^0_{liq\_373\to298} \qquad \nearrow \Delta H^0_{gaz\_298\to373}$$

$$H_2O_{(l)(298K)} \xrightarrow{-\Delta_r H^0_1(298K)} H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \xrightarrow{+\Delta_r H^0_2(298K)} H_2O_{(g)} \qquad \boxed{\Delta_{vap}H^0_{(298K)}}$$

Soit on construit les étapes :

$$\boxed{\Rightarrow \Delta_{vap}H^0_{(373K)} = \Delta H^0_{liq\_373\to298} - \Delta_r H^0_{1\,(298K)} + \Delta_r H^0_{2\,(298K)} + \Delta H^0_{gaz\_298\to373}}$$

Avec $\Delta H^0_{liq\_373\to298} = \int_{373}^{298} C^0_{Pm(H_2O(l))} \cdot dT \quad et \quad \Delta H^0_{gaz\_298\to373} = \int_{298}^{373} C^0_{Pm(H_2O(g))} \cdot dT$

Soit on utilise directement les outils plus élaborés :

$$\Delta_r C^0_P = \sum_i \nu_i C^0_{Pim} = C^0_{Pm(H_2O(g))} - C^0_{Pm(H_2O(l))} = \left(-45{,}2 + 9{,}6.10^{-3}T\right) J.K^{-1}.mol^{-1}$$

Et
$$\boxed{\Rightarrow \begin{cases} \Delta_{vap}H^0_{(373K)} = \Delta_{vap}H^0_{(298K)} + \int_{298K}^{373K} \Delta_r C^0_P \cdot dT \\ \Delta_{vap}H^0_{(373K)} = \left(-\Delta_r H^0_{1\,(298K)} + \Delta_r H^0_{2\,(298K)}\right) + \int_{298}^{373} \Delta_r C^0_P \cdot dT = 40{,}3\ kJ.mol^{-1} \end{cases}}$$

Puisque $\Delta H^0_{liq\_373\to298} + \Delta H^0_{gaz\_298\to373} = \int_{298}^{373} \Delta_r C^0_P \cdot dT = \int_{298}^{373} \left(-45{,}2 + 9{,}6.10^{-3}T\right) \cdot dT = -3{,}15 kJ.mol^{-1}$

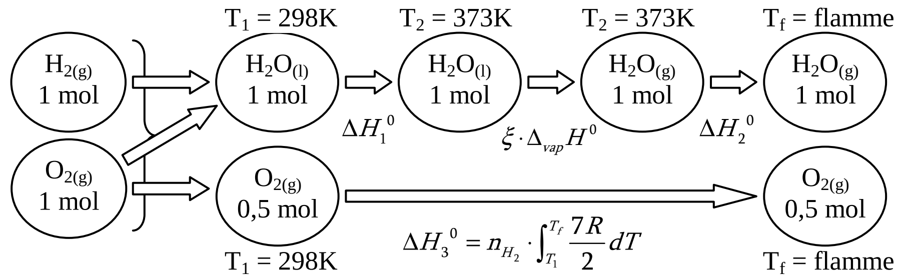
3. Température de flamme:

Déf : Température atteinte après une combustion monobare adiabatique (rapide)
→ On suppose que toute la chaleur produite par la réaction sert à chauffer les produits

Observons la réaction : $H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(l)}$ → $\Delta H_{chauffe} = \xi \cdot \Delta_r H^0$

	$H_{2(g)}$	$\frac{1}{2}O_{2(g)}$	$H_2O_{(l)}$	
EI	1	1	0	(rapport 1/1)
à t	1 - ξ	1 - ξ/2	ξ	
EF	0	0,5	1	

Qu'est-ce qu'il reste à chauffer ?



Avec :
$$\begin{cases} \Delta H^0_1 = \int_{298K}^{373K} \xi \cdot C^0_{Pm(H_2O_{(l)})} \cdot dT = \xi \cdot C^0_{Pm(H_2O_{(l)})} \cdot \Delta T^{373K}_{298K} = 5{,}65\ kJ \\ \xi \cdot \Delta_{vap}H^0_{(373K)} = 40{,}3 kJ \\ \Delta H^0_2 = \int_{373K}^{T_f} \xi \cdot \left(30{,}1 + 9{,}6.10^{-3}T\right) \cdot dT = \left(30{,}1\left(T_f - 373\right) + 4{,}8.10^{-3}\left(T_f^2 - 373^2\right)\right) \\ \Delta H_3{}^0 = n_{H_2} \cdot \int_{T_1}^{T_f} \frac{7R}{2} dT = \frac{7R}{4} \cdot \left(T_f - T_1\right) = 1{,}09 kJ + 14{,}6 \cdot \left(T_f - 373\right) \end{cases}$$

Combustion monobare adiabatique :

$$\boxed{Q_P = \Delta H_{système} = 0 = \Delta H^0_1 + \xi \cdot \Delta_{vap}H^0 + \Delta H^0_2 + \Delta H^0_3 + \xi \cdot \Delta_r H^0}$$

Ainsi, on obtient une équation du 2nd ordre :

$$C + 44{,}7\left(T_f - 373\right) + 4{,}8.10^{-3}\left(T_f^2 - 373^2\right) = 0 \qquad \Rightarrow -255{,}5 kJ + 44{,}7 T_f + 4{,}8.10^{-3} T_f^2 = 0$$

$$Avec\ \ C = \left(\Delta H^0_1 + \xi \cdot \Delta_{vap}H^0 + \xi \cdot \Delta_r H^0 + n_{H_2} \cdot \frac{7R}{5} \cdot \left(T_2 - T_1\right)\right)_{constante} = -238{,}2 kJ$$

→ Racine de l'équation : $\boxed{\text{Température de flamme } \ T_f = 3997\,K}$

Exo 2.1 : Calcul d'enthalpie standard à partir des enthalpies de formation

1. Loi de Hess directement : $\boxed{\Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i \cdot \Delta_f H^0_{i\,(T)} = -216{,}5\, kJ.mol^{-1}}$

$$\left[\Delta_r H^0 = 3\Delta_f H^0_{UO_2(s)} + 3\Delta_f H^0_{H_2O(g)} + \Delta_f H^0_{N_2(g)} - 3\Delta_f H^0_{UO_3(s)} - 2\Delta_f H^0_{NH_3(g)}\right]$$

2. Commentaires : Signe négatif → EXOTHERMIQUE, valeur assez importante…

3. Passage à T = 500K :

$$\begin{array}{ccc} 3UO_{3(s)} + 2NH_{3(g)} & \xrightarrow{\Delta_r H^0_{(500K)}} & 3UO_{2(s)} + 3H_2O_{(g)} + N_{2(g)} \\ \downarrow \Delta H^0_1 & & \uparrow \Delta H^0_2 \\ 3UO_{3(s)} + 2NH_{3(g)} & \xrightarrow{\Delta_r H^0_{(298K)}} & 3UO_{2(s)} + 3H_2O_{(g)} + N_{2(g)} \end{array}$$

Cela donne: $\Delta_r H^0_{(500K)} = \Delta H^0_{500\to 298} + \Delta_r H^0_{(298K)} + \Delta H^0_{298\to 500}$

Ou directement: $\boxed{\Delta_r H^0_{(500K)} = \Delta_r H^0_{(298K)} + \int_{298}^{500} \Delta_r C^0_P \cdot dT}$

Ainsi : $\begin{cases} \Delta_r C^0_P = \sum_i \nu_i C^0_{Pim} = 3C^0_{Pm\left(UO_{2(s)}\right)} + 3C^0_{Pm\left(H_2O_{(g)}\right)} + C^0_{Pm\left(N_{2(g)}\right)} - 3C^0_{Pm\left(UO_{3(s)}\right)} - 2C^0_{Pm\left(NH_{3(g)}\right)} \\ \Delta H^0_{500\to 298} + \Delta H^0_{298\to 500} = \int_{298}^{500} \Delta_r C^0_P \cdot dT = \Delta_r C^0_P \cdot \Delta T = 0{,}91\, kJ.mol^{-1} \end{cases}$

Donc : $\boxed{\Delta_r H^0_{(500K)} = -215{,}6\, kJ.mol^{-1}}$

4. Approximation d'Ellingham : On suppose parfois que l'enthalpie de la réaction de dépend pas de la température, c'est-à-dire que $\Delta_r C^0_P \approx 0$. L'erreur commise serait alors :

$$\boxed{e = \left|\frac{\Delta_r H^0_{(500K)} - \Delta_r H^0_{(298K)}}{\Delta_r H^0_{(298K)}}\right| = 0{,}42\%}$$

Exo 2.2 : Calcul d'enthalpie standard à partir des énergies de liaison

1. Loi de Hess pour l'enthalpie standard de la réaction :

$$\begin{array}{ccc} H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} & \xrightarrow{\Delta_r H^0} & 2H_2O_{(g)} \\ \searrow & & \nearrow \\ & 2H_{(g)} + O_{(g)} & \end{array}$$

$$\boxed{\Delta_r H^0 = -\sum_i \nu_i \cdot \Delta_{liais} H^0_{i\,(T)} = -\left(2\Delta_{H-O} H^0_i - \Delta_{H-H} H^0_i - \frac{1}{2}\Delta_{O=O} H^0_i\right) = -242\, kJ.mol^{-1}}$$

2. Cette méthode n'est pas applicable pour la réaction de l'exercice 2.1 avec l'uranium, car il faut que tous les composés soient sous forme gazeuse.

Exercice 3.3 : Energie de liaison O-O dans H₂O₂ (Oral Centrale)

Molécule H_2O_2 : $H - \overline{O} - \overline{O} - H$

On a :

$$\begin{cases} \Delta_f H^0_{\left(H_2O_{2(g)}\right)} = C_1 \text{ correspond à la réaction : } H_{2(g)} + O_{2(g)} \to H_2O_{2(g)} \\ \Delta_f H^0_{\left(H_2O_{(l)}\right)} = C_2 \text{ correspond à la réaction : } H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \to H_2O_{(l)} \\ \Delta_{liais} H^0_{(H-H)} = E_{(H-H)} = C_3 \text{ correspond à la réaction : } H-H_{(g)} \to 2H_{(g)} \\ \Delta_{liais} H^0_{(O=O)} = E_{(O=O)} = C_4 \text{ correspond à la réaction : } O=O_{(g)} \to 2O_{(g)} \\ \Delta_{vap} H^0 = L_{vap} = -C_7 \text{ correspond à la réaction } H_2O_{(l)} \to H_2O_{(g)} \end{cases}$$

On compose les réactions :

$$\begin{array}{ccc} H_{2(g)} + O_{2(g)} & \xrightarrow{(1)} & H_2O_{2(g)} \\ (3)\searrow \quad (4)\searrow & & (5)\nearrow \\ & 2H_{(g)} + 2O_{(g)} & \end{array}
\quad \text{et} \quad
\begin{array}{ccc} H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} & \xrightarrow{(2)} & H_2O_{(l)} \\ (3)\searrow \quad \frac{1}{2}(4)\searrow & & (7)\uparrow \\ 2H_{(g)} + O_{(g)} & \xrightarrow{(6)} & H_2O_{(g)} \end{array}$$

$$C_1 = C_3 + C_4 + C_5 \quad \text{et} \quad C_2 = C_3 + \frac{1}{2}C_4 + C_6 + C_7$$

Et on a $\begin{cases} C_6 = -2E_{(O-H)} \\ C_5 = -2E_{(O-H)} - E_{(O-O)} \end{cases} \Rightarrow E_{(O-O)} = -2E_{(O-H)} - C_5 = C_6 - C_5$

On a un système d'équations, avec 7 variables, 5 données, et 2 inconnues…
On résout juste ce qui nous intéresse, à savoir le $C_6 - C_5$:

$$\begin{cases} C_1 = C_3 + C_4 + C_5 \\ C_2 = C_3 + \frac{1}{2}C_4 + C_6 - L_{vap} \end{cases} \quad \begin{array}{l} \Rightarrow C_6 - C_5 = C_2 + L_{vap} - C_3 - \frac{1}{2}C_4 - C_1 + C_3 + C_4 \\ \Rightarrow E_{(O-O)} = C_6 - C_5 = C_2 + L_{vap} + \frac{1}{2}C_4 - C_1 \end{array}$$

Ainsi : $\boxed{\Rightarrow E_{(O-O)} = C_6 - C_5 = C_2 + L_{vap} + \frac{1}{2}C_4 - C_1 = 138{,}1\, kJ.mol^{-1}}$

Exercice 3.1 : Utilisation d'alcanes comme combustibles

1. Signe d'une enthalpie de réaction :

$$\begin{cases} \Delta_r H^0 > 0 & \rightarrow \text{Réaction endothermique (absorbe de la chaleur)} \\ \Delta_r H^0 < 0 & \rightarrow \text{Réaction exothermique (dégage de la chaleur)} \\ \Delta_r H^0 = 0 & \rightarrow \text{Réaction athermique (pas d'échanges thermiques)} \end{cases}$$

Etat standard = Même état, à la même T, mais pris à la pression standard $P_0 = 1$bar.
De plus, un gaz sera supposé GP, un soluté sera pris à $C_0 = 1 mol.L^{-1}$ sans interaction entre les différents solutés

Attention à ne pas confondre avec l'état standard de référence, où on prend en plus la phase correspondante à l'état le plus stable à la température donnée et à $P = P_0$.

Enthalpie standard de formation : enthalpie standard de la réaction de formation d'une espèce à partir des constituants pris dans l'état standard de référence.

2. Combustion de l'alcane : $\boxed{C_nH_{2n+2(g)} + \frac{3n+1}{2}O_{2(g)} \rightarrow nCO_{2(g)} + (n+1)H_2O_{(l)}}$

(Par définition, la combustion = oxydation avec l'$O_2(g)$, formant du $CO_2(g)$ et de l'eau (l)).

On a 2 solutions pour calculer l'enthalpie de la réaction :

→ En passant par les états standards de référence : $\Delta_r H^0 = \sum \nu_i \cdot \Delta_f H^0_{i(T)}$

$$\Delta_r H^0 = n\Delta_f H^0_{CO_2(g)} + (n+1)\Delta_f H^0_{H_2O(l)} - \Delta_f H^0_{C_nH_{2n+2}(g)} - \left(\tfrac{3n+1}{2}\right)\cancel{\Delta_f H^0_{O_2(g)}}$$

→ Ou en cassant toutes les liaisons, ce qui est fait par la suite…

3. Réaction d'atomisation : $\boxed{C_nH_{2n+2(g)} \rightarrow nC_{(g)} + (2n+2)H_{(g)}}$

Enthalpie standard : $\boxed{\Delta_{at}H^0 = (n-1)\cdot\Delta_{liais}H^0_{C-C(g)} + (2n+2)\cdot\Delta_{liais}H^0_{H-C(g)}}$

4. Cycle enthalpique : Il reste à exprimer l'enthalpie de formation de l'alcane, qui correspond à la réaction suivante, que l'on va décomposer directement :

$$\boxed{\begin{array}{ccccc} nC_{(graphite)} & + & (n+1)H_{2(g)} & \xrightarrow{\Delta_f H^0} & C_nH_{2n+2(g)} \\ \downarrow n\Delta_f H^0_{C(g)} & & \downarrow (n+1)\Delta_{liais}H^0_{H-H} & \nearrow -\Delta_{at}H^0 & \\ nC_{(g)} & + & (2n+2)H_{(g)} & & \end{array}}$$

On additionne : $\Delta_f H^0_{C_nH_{2n+2}(g)} = n\Delta_f H^0_{C(g)} + (n+1)\Delta_{liais}H^0_{H-H} - \Delta_{at}H^0$

Après calculs, on obtient $\boxed{\Delta_r H^0 = -574n - 245 \quad kJ.mol^{-1}}$

5. La réaction est exothermique, puisque $\boxed{\Delta H = Q_P = x\cdot\Delta_r H^0 < 0}$ (pour l'avancement x)

Ainsi, elle dégage la chaleur $Q_{dégagé} = -Q_P = -x\cdot\Delta_r H^0$

En massique, puisque $x = \frac{m}{M}$, et $M = 12n + 1\cdot(2n+2) = (14n+2)g.mol^{-1}$, alors pour m = 1kg, cela donne $\boxed{q(n) = -x\cdot\Delta_r H^0 = \frac{-m\cdot\Delta_r H^0}{M} = \frac{574n+245}{14n+2}MJ}$

Pour les trois alcanes étudiés, c'est le méthane qui est le plus énergétique !!!

Gaz	Méthane	Propane	Butane
n	1	3	4
q(n) MJ	51,2	44,7	43,8

6. Energie nécessaire à faire passer 1L d'eau de 20°C à 100°C : $Q = mc_P\Delta T = 336kJ$

Si on considère qu'il n'y a pas de pertes, il faut une quantité de combustible : $x = \frac{Q}{\Delta_r H^0}$,

ce qui fournit une quantité de CO_2 : $\boxed{n(CO_2) = nx = \frac{nQ}{\Delta_r H^0} = \frac{336n}{574n+245}}$.

On obtient :

Gaz	Méthane	Propane	Butane
n	1	3	4
$n(CO_2)$ (mol)	0,41	0,51	0,53

C'est donc le méthane qui génère une quantité inférieure de CO_2

7. Comparaison des alcanes : le méthane est le plus avantageux sous tous les points de vue.

Exercice 3.2 : Température de Flamme (lampe à alcool)

Le principe général est le même dans les deux. C'est l'échauffement qui est différent :

Réaction de combustion : $\boxed{C_2H_5OH_{(l)} + 3O_{2(g)} \rightarrow 2CO_{2(g)} + 3H_2O_{(l)}}$

On applique directement la loi de Hess pour trouver l'enthalpie de la réaction :

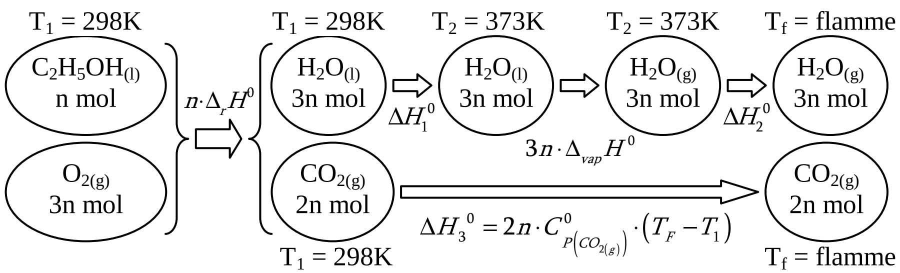
$$\boxed{\Delta_r H^0_{(298K)} = 2\Delta_f H^0_{CO_2(g)} + 3\Delta_f H^0_{H_2O(l)} - \Delta_f H^0_{C_2H_5OH(l)} - 3\cancel{\Delta_f H^0_{O_2(g)}} = -1336{,}6\,kJ.mol^{-1}}$$

Cas a : mélange éthanol / O₂ en quantité stœchiométrique

	$C_2H_5OH_{(l)}$	$+\ 3O_{2(g)}$	$\rightarrow\ 2CO_{2(g)}$	$+\ 3H_2O_{(l)}$
EI	n	3n	-	-
EF	n - ξ	3n - 3ξ	2ξ	3ξ

➔ Réaction de combustion totale : ξ = n moles

Chemin de réaction :



La réaction est rapide, donc on peut la considérer adiabatique, toute l'énergie générée par la réaction sert à chauffer les produits :

$$n\cdot\Delta_r H^0 + \Delta H_1^0 + 3n\cdot\Delta_{vap}H^0 + \Delta H_2^0 + \Delta H_3^0 = \cancel{Q_P} = 0$$

C'est-à-dire :

$$n\cdot\Delta_r H^0_{298K} + 2n\cdot C^0_{P(CO_{2(g)})}\cdot(T_F - T_1) + 3n\cdot C^0_{P(H_2O_{(l)})}\cdot(T_2 - T_1) + 3n\cdot\Delta_{vap}H^0 + 3n\cdot C^0_{P(H_2O_{(g)})}\cdot(T_F - T_2) = 0$$

Calculs… : $\boxed{T_F = 7356K}$ (Attention à bien convertir les grandeurs en J ou kJ).

Rmq : On vérifie a posteriori que T > 100°C, il y a bien vaporisation de l'eau avant T_F.

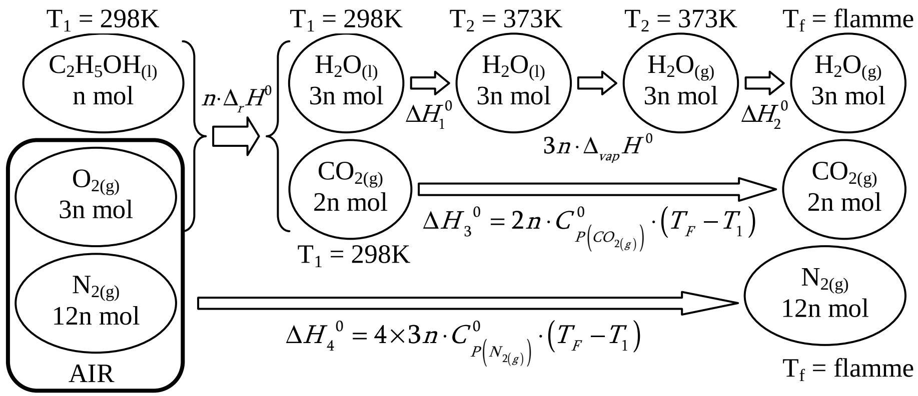
Il s'agit bien de la TEMPERATURE DE FLAMME : $T_F = 7356K$, c'est-à-dire la température maximale atteinte par la réaction adiabatique à P constante. Cela prend tout son sens ici puisqu'on a bien une flamme réelle comme produit de la réaction.

Cas b : Si on utilise de l'éthanol et de l'air (O₂/N₂) en quantité stœchiométrique

La réaction de combustion est exactement la même que dans le premier cas, puisque l'on conserve la même proportion éthanol / O₂.

Par contre, il va rester des composés en plus à chauffer jusqu'à la température de flamme : 80% de N₂ en plus, c'est-à-dire 4 fois plus de N₂ que d'O₂… Il faut donc rajouter un terme dans le bilan d'enthalpie $\Delta H_4^0 = 4\times 3n\cdot C^0_{P(N_{2(g)})}\cdot(T_F - T_1)$

Nouveau chemin :



Le calcul numérique donne une nouvelle température de flamme $\boxed{T_{F2} = 2654K}$

Cette température est toujours supérieure à 100°C (eau bien vaporisée), mais est très inférieure à celle de la question précédente : la présence du gaz inerte augmente la capacité thermique du système à chauffer. Les chalumeaux basiques fonctionnent également sur ce principe : avec un gaz brûlé à l'air libre. Si on souhaite avoir une température de flamme un peu plus importante, on utilise des chalumeaux bigaz avec une bonbonne d'oxygène permettant d'écarter le N₂ au voisinage de la flamme.