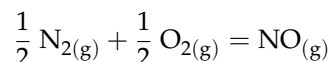


TD C2

Grandeurs de réaction

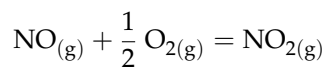
A. Oxydation du diazote (Mines-Ponts) • ○ ○

On étudie l'oxydation du diazote en monoxyde d'azote, se produisant à haute température dans les chambres de combustion des moteurs à explosion. L'enthalpie standard de réaction associée à l'équation



vaut $\Delta_f H^\circ(298 \text{ K}) = 90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

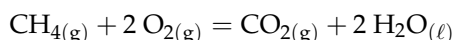
1. Quel nom porte la grandeur $\Delta_f H^\circ$?
2. Quelles sont les conditions thermodynamiques qui doivent être réunies pour que $\Delta_f H^\circ$ corresponde à une quantité de chaleur échangée ? Préciser alors si la réaction est endothermique ou exothermique.
3. Le monoxyde d'azote s'oxyde rapidement dans l'air en dioxyde d'azote, gaz toxique à l'origine des pluies acides et de la destruction de la couche d'ozone. L'enthalpie standard de formation du dioxyde d'azote $\text{NO}_{2(g)}$ étant de $34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ de la réaction d'oxydation du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote :



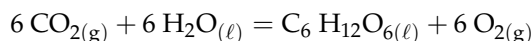
B. Enthalpies standard de réaction • ○ ○

Déterminer l'enthalpie standard de la réaction associée à chacune des équations suivantes, à 298 K. En déduire si la réaction est endothermique ou exothermique. Indiquer selon le cas d'où provient l'énergie ou quelle utilisation peut être faite de l'énergie produite.

1. La combustion du méthane fournit du dioxyde de carbone et de l'eau selon l'équation bilan :



2. La photosynthèse se déroule dans les plantes et permet de convertir dioxyde de carbone et eau en sucre et dioxygène selon :



Espèces	$\text{CH}_{4(g)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{CO}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{6(\ell)}$
$\Delta_f H^\circ(298 \text{ K})$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-74,87	0	-393,5	-285,8	-1268

C. Oxydation de l'éthanol • • ○

On cherche à déterminer l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ de la réaction de conversion de l'éthanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ en acide éthanóïque CH_3COOH . Les seules grandeurs connues sont l'enthalpie de combustion de l'acide éthanóïque $\Delta_r H_1^\circ = -875 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, et de l'éthanol $\Delta_r H_2^\circ = -1368 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Sachant que lors d'une réaction de combustion, le carbone se retrouve sous forme de dioxyde de carbone gazeux et l'hydrogène sous forme d'eau liquide, écrire les équations des réactions de combustion mises en jeu. Le nombre stœchiométrique de l'espèce considérée aura pour valeur 1 (en valeur absolue).

- Écrire l'équation traduisant l'oxydation de l'éthanol en acide éthanóïque et en déduire la valeur de $\Delta_r H^\circ$.
- Retrouver cette valeur à partir des enthalpies standard de formation suivantes :

Espèces	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\ell)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(\ell)}$
$\Delta_f H^\circ(298 \text{ K})$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-484,5	-285,8	-277,7

D. Combustion du méthane

La réaction de combustion du méthane considérée est : $\text{CH}_{4(\text{g})} + 2 \text{O}_{2(\text{g})} = \text{CO}_{2(\text{g})} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$ d'enthalpie standard de réaction à 298 K : $\Delta_r H^\circ = -890,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- On introduit 1,0 L de méthane, considéré comme un gaz parfait, dans une enceinte. Calculer la chaleur libérée par la combustion du méthane, la réaction se déroulant à la température constante de 298 K et sous la pression constante P° .
- L'unité tep (tonne équivalent pétrole) correspond à l'énergie libérée par la combustion d'une tonne de pétrole sous 298 K et 1 bar : 1 tep = $42 \cdot 10^9 \text{ J}$. Quelle est la masse de méthane dont la combustion libère la même énergie dans ces conditions ? Commenter.

On considère maintenant que la réaction se déroule dans une enceinte adiabatique, et on considère la réaction de combustion du méthane, l'eau étant à présent obtenue à l'état gazeux. L'enthalpie standard de réaction associée vaut : $\Delta_r H^\circ = -805,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- Déterminer la température finale atteinte par le mélange gazeux, les réactifs étant introduits dans les proportions stœchiométriques à la température initiale de 298 K, si l'oxydation se fait uniquement avec du dioxygène.
- Même question si l'oxydation se fait avec de l'air.

Le méthane, sous certaines conditions, peut également s'oxyder selon la réaction d'oxydation incomplète d'équation : $\text{CH}_{4(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})} = \text{CO}_{(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$ d'enthalpie standard de réaction $-533,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

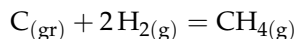
- Quels sont les inconvénients majeurs de cette réaction ?

On donne les capacités thermique massiques dans le tableau ci-dessous. Les masses molaires sont connues.

Espèces	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	$\text{CO}_{2(\text{g})}$	$\text{N}_{2(\text{g})}$
$C_{p,m}^\circ$ en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	33,6	46,7	29,3

E. Méthane

Le méthane peut être formé à partir de carbone graphite et de dihydrogène, suivant la réaction :



- Que peut-on dire de l'enthalpie de cette réaction ?
- Calculer l'entropie standard de réaction à 298K. Interpréter son signe (sens physique).

Espèces	$\text{C}_{(\text{gr})}$	$\text{H}_{2(\text{g})}$	$\text{CH}_{4(\text{g})}$
S_m° en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	5,7	131	220

F. Oxyde de mercure HgO

Le mercure, dans son état standard est liquide. Mais il se vaporise à la température de 630 K, avec une enthalpie de vaporisation de $59,15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Espèces	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{Hg}_{(\ell)}$	$\text{HgO}_{(s)}$
$\Delta_f H^\circ$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	0	0	-91
S_m° en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	205	76	70

L'oxyde de mercure solide HgO peut être formé par réaction du mercure liquide avec le dioxygène gazeux, pour des températures inférieures à 630 K.

1. Écrire la réaction avec des coefficients entiers simples.
2. Calculer l'enthalpie libre standard de réaction à 298 K.
3. Dans le cadre de l'approximation d'ELLINGHAM : on considère que les enthalpie et entropies standard de réaction sont indépendantes de la température. Calculer l'enthalpie libre standard de réaction à 500 K.
4. Pour des températures supérieures à 630 K, le mercure est gazeux, mais l'oxyde est toujours solide (jusqu'à 749 K). Calculer l'enthalpie libre standard de réaction (formation de HgO) à 700 K.

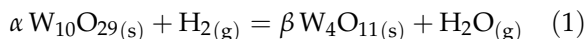
G. Oxydations de l'ammoniac

1. Écrire les équations des oxydations de l'ammoniac par le dioxygène, les coefficients stoechiométriques étant entiers et minimaux :
 - en monoxyde d'azote et eau (vapeur) ;
 - en diazote et eau (vapeur).
2. Calculer, pour chacune de ces réactions, les enthalpies standard et entropies standard de réaction à 298 K.
3. En supposant ces grandeurs indépendantes de la température, exprimer les enthalpies libres standard de ces deux réactions en fonction de T .
4. Sachant que la réaction la plus favorisée, d'un point de vue thermodynamique, est celle de plus faible enthalpie libre standard, déterminer, à 800°C , la réaction la plus favorisée.

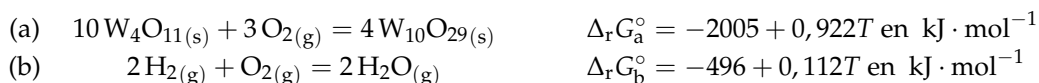
Espèces	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{N}_{2(g)}$	$\text{NO}_{(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{NH}_3_{(g)}$
$\Delta_f H^\circ$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	0	0	90	-242	-46
S_m° en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	205	192	211	189	193

H. Le tungstène W

Il existe plusieurs oxydes de tungstène. La réduction de $\text{W}_{10}\text{O}_{29}$ en W_4O_{11} peut être réalisée (en voie sèche) par le dihydrogène, selon l'équation-bilan :



1. Équilibrer cette équation (déterminer α et β)
2. Calculer son enthalpie libre standard de réaction en fonction de la température, en utilisant les valeurs des deux réactions suivantes :



3. Calculer l'enthalpie standard et l'entropie standard de réaction (1), en supposant ces deux grandeurs indépendantes de la température.

I. Détermination expérimentale d'enthalpie de réaction

On cherche à déterminer l'enthalpie de la réaction de décomposition de l'eau oxygénée (H_2O_2).

1. Détermination de C_{calo}

Pour déterminer la capacité thermique du calorimètre adiabatique, on plonge une résistance électrique chauffante alimentée électriquement ($U = 6,0 \text{ V}$ et $I = 6,0 \text{ A}$) dans le calorimètre contenant 100 mL d'eau de capacité thermique massique $c_e = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. L'évolution temporelle de la température du calorimètre, initialement à $T_0 = 20,0^\circ\text{C}$, est donnée ci-dessous (Figure 1a).

1. Rappeler ce qu'est un calorimètre « adiabatique ».
2. Déterminer l'expression de la température T en fonction des données et du temps.
3. En déduire comment utiliser le graphique ci-dessus pour déterminer C_{calo} .
4. Déterminer C_{calo} .

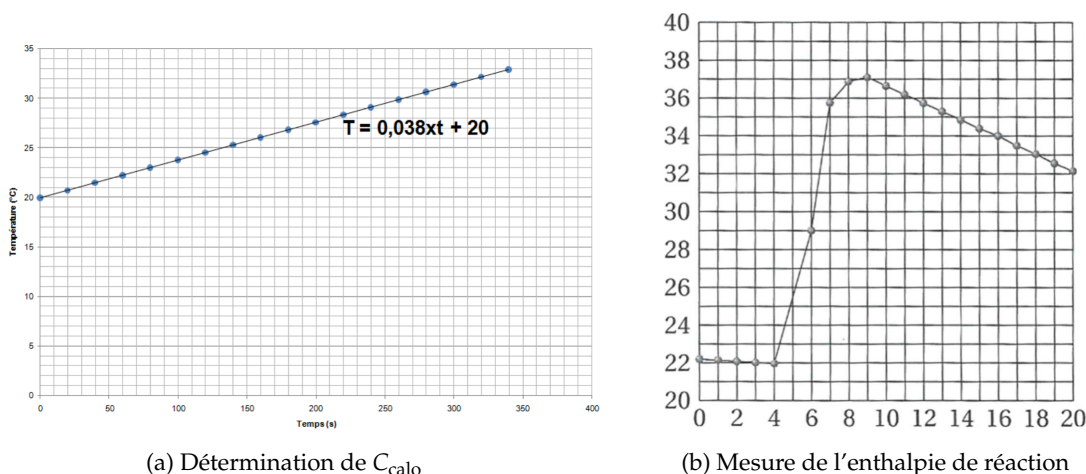


FIGURE 1 – Mesures calorimétriques

2. Détermination de $\Delta_r H^\circ$

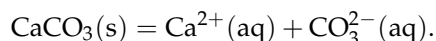
Dans une deuxième manipulation, on place 50,0 mL de H_2O_2 dans le calorimètre et à la date $t = 5 \text{ min}$, on introduit 10 mL d'un catalyseur qui déclenche la réaction de décomposition. Le mélange réactionnel est assimilé à de l'eau. La concentration en eau oxygénée vaut $3,921 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

On fournit ci-dessus (Figure 1b) l'évolution temporelle de la température de la solution.

5. Déterminer l'enthalpie de décomposition de l'eau oxygénée et comparer à la valeur attendue, déterminée à l'aide des tables thermodynamiques, qui vaut $-94,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

J. Solubilité de la calcite

Soit la réaction de dissolution de la calcite dans l'eau :



1. À partir des données, calculer l'enthalpie libre standard de la réaction de solubilisation de la calcite à 298 K.
2. En déduire le produit de solubilité de la calcite.

Espèces chimiques	$\text{CaCO}_3(\text{s})$	Ca^{2+}	CO_3^{2-}
$\Delta_f G^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-1128,8	-553,5	-527,9