

Examen partiel de thermochimie

Corrigé

Licence 1 « groupes Concours Polytech » - Université de Provence

2 novembre 2006

- Une attention particulière devra être portée à la présentation, l'orthographe et la grammaire.
- Tout résultat non justifié ne sera pas pris en compte.
- Seule la calculatrice estampillée « Université de Provence » est autorisée.

1 Questions de cours

Répondre brièvement aux questions suivantes.

1. Définir les notions de variable d'état, de fonction d'état ; donner quelques exemples.
Une variable d'état sert à caractériser un état. Un jeu de variables d'état permet d'identifier de façon unique cet état. Par exemple, la température, la pression, la masse ... Toutes ces variables d'état ne sont pas indépendantes, elles peuvent être reliées par des équations d'état (par exemple, celle des gaz parfaits). Parmi ces variables d'état, certaines possèdent une caractéristique particulière : leurs variations au cours d'une transformation ne dépendent pas du chemin suivi pour passer de l'état initial à l'état final. On donne à ces variables le nom de fonctions d'état. Par exemple, l'enthalpie H ou la température ...
2. La réversibilité implique la renversabilité. L'inverse est-il vrai ? Justifier.
Une transformation réversible constitue toujours un cas limite, hypothétique : le chemin suivi est constitué d'une succession infinie d'états intermédiaires à l'équilibre. En conséquence, une transformation réversible est renversable : dans les mêmes conditions expérimentales, on peut passer de l'état initial à l'état final ou vice versa en suivant exactement le même chemin. Les transformations réelles ne sont jamais réversibles. En conséquence, une transformation renversable (par exemple, une réaction chimique du type $A + B = C + D$) est rarement réversible.
3. $\Delta U = Q + W$: que signifie cette relation ? Si $Q > 0$, comment qualifie-t-on la transformation ?
Cette relation exprime qu'au cours d'une transformation, la variation d'énergie interne entre l'état initial et l'état final est égale à la somme de 2 contributions :
 - chaleur échangée entre le système et son environnement ;
 - travail mécanique au sein du système.Si la quantité de chaleur est comptée positivement, alors il s'agit de chaleur apportée au système. On parle de transformation endothermique.
4. Quelle interprétation microscopique est donnée pour U ?
L'énergie interne d'un système est la somme des énergies cinétiques et potentielles de toutes les particules qui constituent le système. Dans le cas de la chimie, les molécules se déplacent (énergie de translation), tournent (énergie de rotation), vibrent (énergie de vibration). De plus les molécules sont constituées de noyaux (énergie nucléaire) et d'électrons qui « gravitent » autour des noyaux (énergie électronique).
5. Sous quelles conditions la quantité de chaleur se comporte comme une fonction d'état ? Préciser la ou les fonctions.
Par définition, $dU = \delta Q - PdV$. Si le volume est constant alors $dU = \delta Q$ et la variation élémentaire de quantité de chaleur peut alors être assimilée à la variation élémentaire de la fonction d'état U . De plus, la fonction d'état enthalpie est définie par $dH = dU + d(PV) = \delta Q - PdV + PdV + VdP = \delta Q + VdP$. Si la pression est constante alors $dH = \delta Q$ et la variation élémentaire de quantité de chaleur peut alors être assimilée à la variation élémentaire de la fonction d'état H .
6. Définir l'état standard et préciser son utilité.

Il n'est pas possible de calculer ou de mesurer une énergie interne ou une enthalpie. Par contre, les variations de ces fonctions d'état peuvent être mesurées ou calculées. Cependant, ces valeurs changent dès que les conditions expérimentales changent. Il a donc été nécessaire de collecter toutes les mesures dans des tables thermodynamiques, dans un état qui sert alors de référence et qu'on nomme état standard. L'état standard se définit comme l'état le plus stable dans lequel se trouve les réactifs et les produits d'une réaction, purs (c'est-à-dire non mélangés ... ne pas confondre pur avec simple), à la pression de 1 atm et pour une température considérée.

7. L'énoncé de la loi de Hess est : $\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i h_i^\circ$. Commenter les termes intervenant dans cette formule et

expliquer pourquoi elle peut être réexprimée comme : $\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ (i)$.

La loi de Hess exprime l'enthalpie molaire de réaction $\Delta_r H^\circ$ (ici dans l'état standard) à partir des coefficients stœchiométriques ν_i qui entrent dans l'équation-bilan de la réaction et des enthalpies molaires partielles h_i° des composés. Par définition $h_i = x_i H = \frac{n_i}{n} H$ avec x_i la fraction molaire du composé i , n_i la quantité de matière correspondante et n la quantité de matière totale.

L'enthalpie est une fonction d'état dont la variation au cours de la réaction est indépendante du chemin suivi. En particulier, on peut imaginer le chemin suivant :

- (a) décomposition des réactifs en corps simples (par exemple, $\text{CH}_4(\text{g}) \longrightarrow \text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g})$) ;
- (b) réaction de tous ces corps simples pour donner les produits.

Les réactions qui interviennent ci-dessus sont des réactions de formation des produits et des réactifs. En conséquence, la variation d'enthalpie qui accompagne la réaction étudiée peut se décomposer comme la somme des enthalpies de formation des réactifs et des produits, pondérées par leurs coefficients stœchiométriques.

8. Définir l'entropie. Quelle information apporte cette fonction ?

L'entropie, comme l'enthalpie et l'énergie interne, est une fonction d'état. Tandis que U et H permettent de calculer la quantité de chaleur associée à une transformation, S permet de caractériser l'évolution du système lors de cette transformation. En particulier, elle quantifie la notion de spontanéité. Par définition, la variation élémentaire d'entropie au cours d'une transformation est :

$$dS = \delta_e S + \delta_i S$$

c'est-à-dire la somme d'une variation élémentaire d'entropie échangée entre le système et son environnement et d'une création élémentaire d'entropie, nulle si le processus est réversible ou positive dès que le processus est irréversible.

Remarque : dès lors que le système est fermé et à température constante, alors on peut poser $\delta_e S = \frac{Q}{T}$.

9. Définir le potentiel thermodynamique. Quelle fonction d'état joue le rôle d'un potentiel thermodynamique à température et pression constantes ?

Une fonction « potentiel » est minimale dès lors que le système est à l'équilibre (= n'évolue plus). Cette définition est générale et s'applique à toute la physique. Dans le cas particulier de la thermodynamique, on peut utiliser une des fonctions d'état U , H , F ou G pour jouer ce rôle de potentiel thermodynamique, c'est-à-dire prendre une valeur minimale lorsque le système est à l'équilibre. Ceci implique que lorsque le système n'est pas à l'équilibre, la variation de la fonction X servant de potentiel thermodynamique n'est pas nulle : $dX \neq 0$.

Le choix de la fonction dépend à la fois de la transformation étudiée et des conditions expérimentales. Par exemple, la variation élémentaire d'énergie interne peut s'écrire $dU = TdS - PdV - T\delta_i S$. A entropie et volume constant, la relation se réduit à $dU = -T\delta_i S$. En conséquence, la variation d'énergie interne qui accompagne une transformation réversible se passant à entropie et volume constant est nulle. Autre conséquence, le signe de dU est nécessairement négatif lorsque la transformation est irréversible.

A température et pression constantes, la fonction enthalpie libre G joue le rôle du potentiel thermodynamique.

10. La spontanéité d'une réaction chimique peut être prévue en déterminant les potentiels chimiques des réactifs et des produits. Quelle est l'expression du potentiel chimique d'un composé ? Comment s'exprime alors le critère de spontanéité de la réaction ?

Au cours d'une transformation chimique, l'état du système peut être caractérisé par 3 variables caractéristiques. Par exemple, la pression, la température et la quantité de matière si on choisit l'enthalpie libre comme le potentiel thermodynamique. Dans le cas où les 2 premières variables caractéristiques ne varient pas au cours de la réaction, alors la variation élémentaire d'enthalpie libre s'écrit :

$$dG = \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j \neq n_i} dn_i$$

c'est-à-dire la somme de toutes les dérivées partielles de G par rapport à la quantité de matière du composé i fois la variation élémentaire de quantité de matière. La dérivée partielle $\frac{\partial G}{\partial n_i}$ est tout simplement la définition de l'enthalpie libre molaire partielle du composé i , g_i , qu'on appelle également potentiel chimique μ_i . En conséquence, le critère de spontanéité $dG < 0$ peut maintenant s'écrire $\sum_i \mu_i dn_i < 0$.

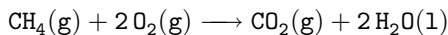
2 Exercice

Cet exercice est tiré de l'épreuve de chimie 2004 du concours national DEUG des écoles polytechniques.

Le méthane est un des composés de base les plus importants de l'industrie chimique. Outre son utilisation directe comme combustible, il constitue la matière première dans un certain nombre de synthèses.

On veut déterminer, expérimentalement, l'enthalpie de combustion du méthane. Pour cela, on introduit, à 298 K, dans une bombe calorimétrique de volume constant $V = 500 \text{ cm}^3$, du méthane sous une pression de 1 bar. On complète avec du dioxygène jusqu'à une pression totale de 20 bar. La quantité de chaleur dégagée par la réaction de combustion et ramenée à 298 K est de 17,83 kJ.

1. Ecrire la réaction de combustion à 298 K.



Il n'y a aucun doute que l'eau produite par la réaction est liquide à 298 K sous une pression de 20 atm. De plus, le méthane est complètement consommé : la réaction est totale.

2. Calculer l'énergie interne $\Delta_r U$ de cette réaction à 298 K.

Le volume est constant : la chaleur associée à la réaction peut donc être égalée à la variation d'énergie interne. Notons qu'une combustion dégage de la chaleur, le processus est donc exothermique et doit être compté négativement :

$$\Delta_r U = -17,83 \text{ kJ}$$

3. En déduire la valeur de l'enthalpie de réaction $\Delta_r H$.

Par définition $\Delta_r H = \Delta_r U + V\Delta_r P + P\Delta_r V$. Le volume étant constant, le dernier terme est nul. Il reste à considérer la variation de pression lors du processus. Plusieurs possibilités :

- il est indiqué dans l'énoncé que la quantité de $O_2(g)$ est largement supérieure à celle du méthane. Il est donc légitime de penser que la quantité de $O_2(g)$ est quasiment constante durant la réaction. De plus, si on ne considère que les composés gazeux, 1 mole de méthane produit 1 mole de dioxyde de carbone. Toutes ces données permettent de conclure que la pression varie peu durant la réaction.
- en supposant les gaz comme parfaits, on peut calculer la pression totale après la réaction. Pour cela, on doit faire un bilan de matière :

t	CH_4	$2O_2$	CO_2	$2H_2O$
0	$n_{CH_4}^0 = \frac{P(=1 \text{ bar})V}{RT}$ $= \frac{10^5 \times 500 \cdot 10^{-6}}{8,314 \times 298}$ $= 0,020 \text{ mol}$	$n_{O_2}^0 = \frac{P(=20 \text{ bar})V}{RT} - n_{CH_4}^0$ $= \frac{20 \cdot 10^5 \times 500 \cdot 10^{-6}}{8,314 \times 298} - 0,02$ $= 0,384 \text{ mol}$	$n_{CO_2}^0 = 0$	$n_{H_2O}^0 = 0$
t_f	$n_{CH_4} = 0 \text{ mol}$	$n_{O_2} = n_{O_2}^0 - 2n_{CH_4}^0 = 0,344 \text{ mol}$	$n_{CO_2} = n_{CH_4}^0 = 0,02 \text{ mol}$	$n_{H_2O} = 2n_{CH_4}^0 = 0,04 \text{ mol}$

En conséquence, la pression totale après la réaction est égale à :

$$P = \frac{(n_{O_2} + n_{CO_2})RT}{V} = \frac{0,364 \times 8,314 \times 298}{500 \cdot 10^{-6}} = 18 \text{ bar}$$

et on vérifie bien qu'elle varie peu.

En conclusion : $\Delta_r H = -17830 + 500 \cdot 10^{-6} \times (-2 \cdot 10^5) = -17,93 \text{ kJ}$

Remarque : dans le cours, les mêmes considérations nous avaient amené à écrire la relation suivante :

$$\Delta_r H = \Delta_r U + RT \sum_i^{\text{gaz}} \nu_i$$

cette relation n'est valable que pour 1 mole de quantité de matière ! Il faut donc d'abord transformer la valeur calculée en énergie interne de réaction molaire :

$$\Delta_r H = \frac{-17,83}{0,02} + 8,314 \cdot 10^{-3} \times 298 \times (-1 - 2 + 1) = -896,46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

soit $-17,93 \text{ kJ}$ pour $0,02 \text{ mol}$.

4. Peut-on assimiler $\Delta_r H$ à $\Delta_r H^\circ$? Justifier votre réponse.

Pour pouvoir assimiler l'enthalpie de réaction mesurée à l'enthalpie de réaction dans les conditions standard, il faudrait que tous les composés soient dans leur état standard. A la température de 298 K , les constituants sont bien dans leur état le plus stable. Pour ce qui concerne les constituants gazeux, le méthane est à la pression partielle de 1 bar ce qui correspond à la valeur de la pression dans l'état standard (pour rappel, on parle de pression du corps non mélangé). Même chose pour le dioxyde de carbone. Reste le dioxygène, dont la pression partielle n'est pas égale à 1 bar . En conclusion, on ne peut pas assimiler $\Delta_r H$ à $\Delta_r H^\circ$, cependant la différence de pression reste faible et on peut supposer que les 2 valeurs ne sont pas très éloignées.

5. Calculer $\Delta_r H^\circ$ pour cette réaction à partir des données tabulées. Conclusion ?

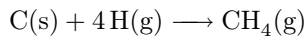
A partir des données thermodynamiques et l'utilisation de la loi de Hess, on détermine l'enthalpie molaire standard de la réaction :

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= -\Delta_f H^\circ(CH_4(g)) - 2\Delta_f H^\circ(O_2(g)) + \Delta_f H^\circ(CO_2(g)) + 2\Delta_f H^\circ(H_2O(l)) \\ &= 74,85 - 2 \times 0 - 393,51 - 2 \times 285,84 \\ &= -890,34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

La combustion d'une mole de méthane produit donc $890,84 \text{ kJ}$. Or le mélange initial contenait $0,02 \text{ mol}$ (cf. ci-dessus) et a donc produit $890,34 \times 0,02 = 17,81 \text{ kJ}$. Ce résultat est en très bon accord avec le résultat des questions précédentes et vérifie l'hypothèse $\Delta_r H \approx \Delta_r H^\circ$.

6. Calculer l'énergie de dissociation de la liaison C-H.

La formation d'une molécule de méthane à partir des atomes C et H s'écrit :



Cette réaction est le résultat de la création de 4 liaisons C-H, l'enthalpie de réaction est donc égale à 4 fois l'enthalpie de formation de cette liaison, ou encore à -4 fois l'enthalpie de dissociation de la liaison. On peut également calculer l'enthalpie de réaction à partir des enthalpies de formation de composés entrant dans la réaction. Pour résumer :

$$-4\Delta_{\text{diss}}H^\circ(\text{C-H}) = -\Delta_{\text{f}}H^\circ(\text{C(s)}) - 4\Delta_{\text{f}}H^\circ(\text{H(g)}) + \Delta_{\text{f}}H^\circ(\text{CH}_4(\text{g}))$$

Or on connaît l'enthalpie de formation du méthane, on sait aussi que l'enthalpie de formation d'un corps pur dans son état standard (C(s)) est nul. Par contre, l'état standard de l'hydrogène n'est pas l'atome mais la molécule de dihydrogène. Il manquait donc cette donnée pour pouvoir calculer l'enthalpie de dissociation de la liaison C-H.

Données :

- $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
- Enthalpies standard de formation $\Delta_{\text{f}}H^\circ$ à 298 K en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$: $\text{CH}_4(\text{g})$: -74,85; $\text{CO}_2(\text{g})$: -393,51; $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$: -241,83; $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$: -285,84