

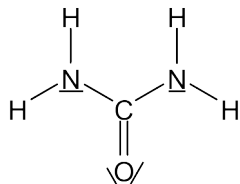
TD Préparation DS2 – CORRECTION
THERMOCHIMIE

Correction Problème n°1 : L'urée (Mines-Ponts PC 2016)

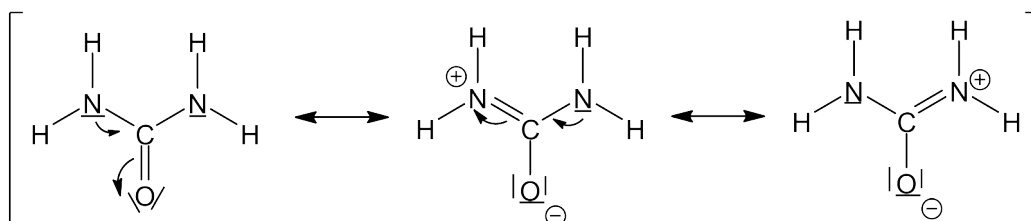
A1.

nombre d'électrons de valence de $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$: $2 \times (5+2) + 4 + 6 = 24$

formule de Lewis :



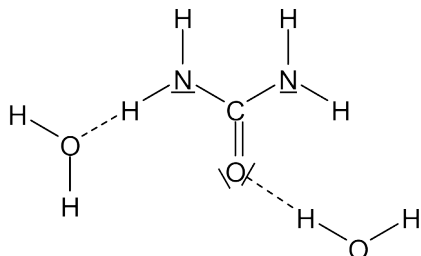
formes mésomères :



A2.

L'urée est une molécule **polaire**, comme le montre les formes mésomères chargées. Elle peut donc faire des **interactions de Van der Waals** fortes avec les molécules d'eau.

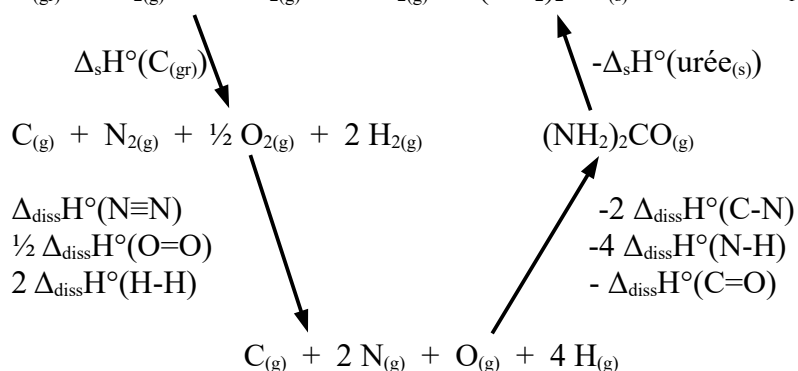
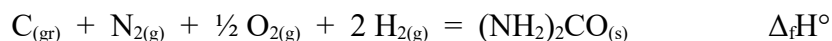
L'urée possède aussi des **H protiques** (sur les fonctions amines NH_2) et une **liaison C=O** capables de faire des **liaisons H** avec l'eau.



Ceci explique la forte solubilité de l'urée dans l'eau.

A3.

réaction de formation de l'urée solide :



$$\Delta_f H^\circ = \Delta_s H^\circ(C_{(gr)}) + \Delta_{diss} H^\circ(N \equiv N) + \frac{1}{2} \Delta_{diss} H^\circ(O=O) + 2 \Delta_{diss} H^\circ(H-H) - 2 \Delta_{diss} H^\circ(C-N) - 4 \Delta_{diss} H^\circ(N-H) - \Delta_{diss} H^\circ(C=O) - \Delta_s H^\circ(urée_{(s)})$$
$$\Delta_f H^\circ = -212 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

A4.

La valeur calculée est **assez éloignée de la valeur expérimentale**.

Comme **les enthalpies de dissociation de liaisons sont des valeurs moyennes**, elles ne permettent d'obtenir qu'une valeur approchée de l'enthalpie de formation.

Mais cela ne peut expliquer le si fort écart. Il est du à la **non prise en compte de l'énergie de stabilisation apportée par le système conjugué** (plusieurs formes mésomères).

Par rapport à la valeur obtenue de $-212 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, il y a une stabilisation supplémentaire qui diminue la valeur à $-333,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

B1.

$$\Delta_r H^\circ = \sum v_i \cdot \Delta_f H^\circ_i$$

$$\Delta_r H^\circ = -285,8 - 333,2 - 2 \times (-46,1) - (-393,5)$$

$$\Delta_r H^\circ = -133,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r H^\circ < 0$, la réaction est **exothermique**

B2.

$$\Delta_r S^\circ = \sum v_i \cdot S_{m,i}^\circ$$

$$\Delta_r S^\circ = 69,9 + 104,6 - 2 \times (192,3) - (213,6)$$

$$\Delta_r S^\circ = -423,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ < 0, \text{ l'ordre augmente}$$

Ceci est **cohérent avec la disparition des espèces gazeuses et la formation d'espèces condensées**.

B3.

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ(298) = -7,04 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \cdot \ln K^\circ$$

$$K^\circ(298) = 17,1$$

$\Delta_r G^\circ(298) < 0$, **l'équilibre est donc déplacé dans le sens direct**.

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ \text{ avec } T = 323 \text{ K}$$

$$\Delta_r G^\circ(323) = 3,56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \cdot \ln K^\circ$$

$$K^\circ(323) = 0,27$$

$$\Delta_r G^\circ(T_i) = 0$$

$$\text{donne } \Delta_r H^\circ - T_i \cdot \Delta_r S^\circ = 0 \text{ soit } T_i = \Delta_r H^\circ / \Delta_r S^\circ$$

$$T_i = 315 \text{ K (42 } ^\circ\text{C)}$$

B4.

D'après B3., **K° diminue quand la température augmente**.

Partant d'un système à l'équilibre ($Q = K^\circ$), si la température augmente alors K° diminue.

On a alors $Q > K^\circ$. **Le système évolue dans le sens indirect de production d'urée**.

B5.

$$Q = P^{\circ 3} / (P(\text{NH}_3)^2 \cdot P(\text{CO}_2))$$

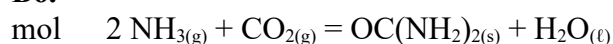
avec $P_i = n_i / n_{\text{gaz}} P$

$$Q = \frac{n_{\text{gaz}}^3}{n(\text{NH}_3)^2 n(\text{CO}_2)} \cdot \left(\frac{P^{\circ}}{P} \right)^3$$

Quand la pression augmente, le quotient de réaction Q diminue.

Partant d'un système à l'équilibre ($Q = K^{\circ}$), si la pression augmente alors Q diminue.
On a alors $Q < K^{\circ}$. **Le système évolue dans le sens direct de production d'urée.**

B6.



$$\text{EI} \quad \begin{array}{cccc} 5 & 2 & 0 & 0 \end{array}$$

$$\text{EF} \quad \begin{array}{cccc} 5-2x_e & 2-x_e & x_e & x_e \end{array} \quad n_{\text{gaz}} = 7-3x_e$$

$$K^{\circ} = \frac{n_{\text{gaz}}^3}{n(\text{NH}_3)^2 n(\text{CO}_2)} \cdot \left(\frac{P^{\circ}}{P_{\text{Tot}}} \right)^3$$

$$K^{\circ} = \frac{(7-3x_e)^3}{(5-2x_e)^2 (2-x_e)} \cdot \left(\frac{P^{\circ}}{P_{\text{Tot}}} \right)^3$$

$$n(\text{NH}_3)_0 / 2 > n(\text{CO}_2)_0 / 1 \quad \text{le réactif limitant est donc CO}_2$$

$$x_{e,\text{max}} = 2$$

pour un rendement de 90 %, $x_e = 0,9 \cdot x_{e,\text{max}} = 1,8$

$$P_{\text{Tot}} = \left(\frac{(7-3x_e)^3}{(5-2x_e)^2 (2-x_e) K^{\circ}} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot P^{\circ}$$

$$P_{\text{Tot}} = 3,38 \text{ bar}$$

$$P_{\text{Tot}} V = (7-3x_e) RT$$

$$P_{\text{ini}} V = 7RT$$

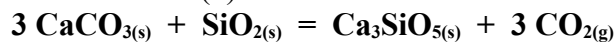
$$P_{\text{ini}} = P_{\text{Tot}} \cdot 7 / (7-3x_e)$$

$$P_{\text{ini}} = 14,8 \text{ bar}$$

Correction Problème n°2 : Élaboration d'un béton routier (CCINP MP 2020)

Q1.

Bilan réaction (1) :



Q2.

Par la loi de Hess : $\Delta_r H^\circ_{r1} = \sum v_i \cdot \Delta_f H^\circ_i$

$$\Delta_r H^\circ_{r1} = 419 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Q3a.

$$\Delta_r S^\circ_{r1} = \sum v_i \cdot S^\circ_{m,i}$$

$$\Delta_r S^\circ_{r1} = 453,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Q3b.

Il y a **apparition d'une phase gazeuse**, donc le **désordre augmente** ce qui est cohérent avec $\Delta_r S^\circ_{r1} > 0$.

Q4a.

$$\Delta_r G^\circ_{r1}(T) = \Delta_r H^\circ_{r1} - T \cdot \Delta_r S^\circ_{r1}$$

On se place dans l'approximation d'Ellingham, $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont indépendants de T.

$$\Delta_r G^\circ_{r1}(T) = \Delta_r H^\circ_{r1} \cdot (1 - T \times \Delta_r S^\circ_{r1} / \Delta_r H^\circ_{r1})$$

$$\text{On pose } T_i = \Delta_r H^\circ_{r1} / \Delta_r S^\circ_{r1}.$$

$$\Delta_r G^\circ_{r1}(T) = \Delta_r H^\circ_{r1} \cdot (1 - T/T_i)$$

$$\text{soit numériquement : } \Delta_r G^\circ_{r1}(T) = 419 \cdot 10^3 \times (1 - T/T_i)$$

Q4b.

$$T_i = \Delta_r H^\circ_{r1} / \Delta_r S^\circ_{r1}$$

$$T_i = 925 \text{ K}$$

Q4c.

L'industriel souhaite une **réaction totale** ($K^\circ \gg 1$) soit $\Delta_r G^\circ < 0$ (car $\Delta_r G^\circ = -RT \cdot \ln K^\circ$).

Pour avoir $\Delta_r G^\circ < 0$, il faut $T/T_i > 1$ soit $T > T_i$.

L'industriel doit travailler à $T > 925 \text{ K}$.

Il travaille à 1700 K ce qui permet :

- **d'un point de vue thermodynamique, de bien avoir une réaction totale ;**
- **d'un point de vue cinétique, d'avoir une réaction suffisamment rapide.**

Q4d.

$$\Delta_r G^\circ_{r1} = -351,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ_{r1} = -RT \cdot \ln K^\circ$$

$$K^\circ = 6,2 \cdot 10^{10}$$

Q5.

pour une transformation isobare : $\Delta H = Q_P$

et dans le cas d'une réaction isobare et isotherme $\Delta H = \xi \cdot \Delta_r H^\circ_{r1}$

soit $Q_P = \xi \cdot \Delta_r H^\circ_{r1}$

production d'1 tonne de Ca_3SiO_5 ($M = 3 \times 40 + 1 \times 28 + 5 \times 16 = 228 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

La réaction (1) est totale :

$$\xi = n(\text{Ca}_3\text{SiO}_5) = 10^6 / 228 = 4386 \text{ mol}$$

$$\text{soit } Q_P = 4386 \times 419.10^3$$

$$\mathbf{Q_P = 1,84.10^9 \text{ J}}$$

Q6.

mol	$\text{CH}_{4(g)}$	+	$2 \text{ O}_{2(g)}$	=	$\text{CO}_{2(g)}$	+	$2 \text{ H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{N}_{2(g)}$
EI	n		2n		0		0	8n
EF	0		0		n		2n	8n

Pour l'ensemble de la transformation monobare et adiabatique : $\Delta H = Q = 0$.

On considère tout d'abord que la réaction a lieu à $T = 298 \text{ K}$ et P fixées, puis que les espèces (CO_2 , H_2O et N_2) sont échauffées.

$$\Delta H = \Delta H_{\text{réaction}} + \Delta H_{\text{échauffement}}$$

$$\Delta H_{\text{réaction}} = n \cdot \Delta_r H^\circ_{r2}$$

$$\Delta H_{\text{échauffement}} = (n \cdot C_p(\text{CO}_2) + 2n \cdot C_p(\text{H}_2\text{O}) + 8n \cdot C_p(\text{N}_2)) \cdot (T_f - T_i)$$

$$\text{on obtient : } n \cdot \Delta_r H^\circ_{r2} + (n \cdot C_p(\text{CO}_2) + 2n \cdot C_p(\text{H}_2\text{O}) + 8n \cdot C_p(\text{N}_2)) \cdot (T_f - T_i) = 0$$

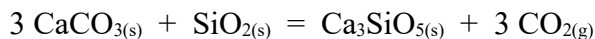
$$\text{soit } T_f = T_i - \Delta_r H^\circ_{r2} / (C_p(\text{CO}_2) + 2 \cdot C_p(\text{H}_2\text{O}) + 8 \cdot C_p(\text{N}_2))$$

$$\mathbf{T_f = 2760 \text{ K}}$$

Q7a.

La quantité de matière en CO_2 produite correspond à celle liée produite lors de la réaction (1) et à celle engendrée par la réaction (2) dont on veut utiliser l'énergie thermique pour effectuer (1) :

$$n(\text{CO}_2)_{\text{tot}} = n(\text{CO}_2)_{(1)} + n(\text{CO}_2)_{(2)}$$



$$n(\text{CO}_2)_{(1)} = 3 \times n(\text{Ca}_3\text{SiO}_5) = 3 \times 4386$$

$$\mathbf{n(\text{CO}_2)_{(1)} = 1,32 \times 10^4 \text{ mol}}$$

On souhaite que les espèces ($n \text{ CO}_2$, $2n \text{ H}_2\text{O}$ et $8n \text{ N}_2$) à $T_f = 2760 \text{ K}$ cède leur énergie thermique en se refroidissant jusqu'à 1700 K , et en fournissant $Q_P = 1,84.10^9 \text{ J}$

$$- Q_P = n \cdot (C_p(\text{CO}_2) + 2 \cdot C_p(\text{H}_2\text{O}) + 8 \cdot C_p(\text{N}_2)) \cdot \Delta T$$

$$\text{avec } \Delta T = 1700 - 2760$$

$$\text{On obtient } n = 5150 \text{ mol}$$

$$\mathbf{n(\text{CO}_2)_{(2)} = 5,2.10^3 \text{ mol}}$$

$$n(\text{CO}_2)_{\text{tot}} = 1,83.10^4 \text{ mol}$$

Cela produit $1,83.10^4 \text{ mol}$ de CO_2 par tonne de ciment.

Q7b.

$4,6 \cdot 10^9$ t de ciment sont produits par an, soit $4,6 \cdot 10^9 \times 1,83 \cdot 10^4$ mol de CO_2 .

$$n(\text{CO}_2) = 8,42 \cdot 10^{13} \text{ mol}$$

Dans les conditions $T = 25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$ et $P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$, cela correspond à un volume :

$$V(\text{CO}_2) = n(\text{CO}_2) \cdot RT/P$$

$$\mathbf{V(\text{CO}_2) = 2,1 \cdot 10^{12} \text{ m}^3}$$

$$V(\text{CO}_2) \approx 2000 \text{ km}^3$$

Cela correspond à un « nuage de $20 \text{ km} \times 10 \text{ km} \times 10 \text{ km}$ », soit une pollution importante, loin d'être négligeable.