

CHIMIE TD 1. GRANDEURS DE REACTION

1. Loi de Kirchoff

Déterminer l'enthalpie standard de réaction à 1000°C pour la réaction : $C_{(graph)} + CO_{2(g)} = 2 CO_{(g)}$, sachant que $\Delta_r H^0(298\text{ K}) = 172,47\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

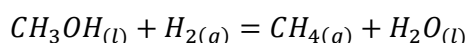
On donne les capacités thermiques molaires à pression constante C_p^0 en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$:

$$CO_{(g)} : 29,31 + 3,07 \cdot 10^{-3} T \quad ; \quad C_{(graph)} : 11,29 + 10,87 \cdot 10^{-3} T \quad ; \quad CO_{2(g)} : 44,22 + 8,79 \cdot 10^{-3} T$$

$$\begin{aligned}
 & C_{(graph)} + CO_{2(g)} = 2 CO_{(g)} \\
 \frac{d\Delta_r H^0}{dT} &= \Delta_r C_p^0 \quad \rightarrow \quad \Delta_r H^0(1273) = \Delta_r H^0(298) + \int_{298}^{1273} \Delta_r C_p^0(T) dT \\
 \Delta_r C_p^0(T) &= 2C_p^0(CO) - C_p^0(C) - C_p^0(CO_2) = 3,11 - 13,52 \cdot 10^{-3} T \\
 \rightarrow \Delta_r H^0(1273) &= \Delta_r H^0(298) + \left[3,11T - 13,52 \cdot 10^{-3} \frac{T^2}{2} \right]_{298}^{1273} = 165,15\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

2. Comparaison de deux méthodes

Déterminer de deux manières différentes l'enthalpie standard de la réaction :



a. On connaît les enthalpies standard des combustions des constituants :

$$CH_3OH \ (-726,6\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) ; \quad CH_4 \ (-890,4\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) ; \quad H_2 \ (-285,9\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) .$$

$$\begin{aligned}
 & CH_3OH_{(l)} + H_{2(g)} = CH_{4(g)} + H_2O_{(l)} \quad \Delta_r H^0 \\
 CH_3OH + \frac{3}{2}O_2 &\rightarrow CO_2 + 2H_2O \quad (1) \quad \Delta_1 H^0 = -726,6\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\
 H_2 + \frac{1}{2}O_2 &\rightarrow H_2O \quad (2) \quad \Delta_2 H^0 = -285,9\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\
 CH_4 + 2O_2 &\rightarrow CO_2 + 2H_2O \quad (3) \quad \Delta_3 H^0 = -890,4\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\
 (1) + (2) - (3) &: \quad CH_3OH_{(l)} + H_{2(g)} = CH_{4(g)} + H_2O_{(l)} \\
 \rightarrow \Delta_r H^0 &= \Delta_1 H^0 + \Delta_2 H^0 - \Delta_3 H^0 = -122,1\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

b. On connaît les enthalpies standard de formation des constituants :

$$CH_3OH \ (-238,7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) ; \quad CH_4 \ (-74,8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) ; \quad H_2O \ (-285,2\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) .$$

Toutes les réactions et les grandeurs sont entendues à 298 K .

$$\Delta_r H^0 = \Delta_f H^0(H_2O) + \Delta_f H^0(CH_4) - \Delta_f H^0(CH_3OH) - \Delta_f H^0(H_2) = -121,3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

3. Synthèse du méthanol

La réaction est : $CO_{(g)} + 2H_{2(g)} = CH_3OH_{(g)}$.

- a. Déterminer l'enthalpie standard, l'entropie standard et l'enthalpie libre standard de réaction à 298 K.

$$CO_{(g)} + 2H_{2(g)} = CH_3OH_{(g)}$$

$$\Delta_r H^0 = \Delta_f H^0(CH_3OH) - \Delta_f H^0(CO) - 2\Delta_f H^0(H_2) = -90,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^0 = \Delta_f S^0(CH_3OH) - \Delta_f S^0(CO) - 2\Delta_f S^0(H_2) = -221,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0 = -24,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- b. En supposant l'enthalpie standard et l'entropie standard indépendantes de la température, déterminer l'enthalpie libre standard de cette réaction à 650 K.

$\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ indépendant de la température :

$$\Delta_r G^0(650) = \Delta_r H^0 - 650\Delta_r S^0 = 53,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- c. Exprimer $\Delta_r H^0(T)$ et $\Delta_r S^0(T)$ pour cette réaction. Calculer leurs valeurs à 650 K, puis celle de $\Delta_r G^0(650 \text{ K})$. Conclure.

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(298) + \int_{298}^T \Delta_r C_p^0(T) dT \quad \text{avec} \quad \Delta_r C_p^0(T) = C_p^0(CH_3OH) - C_p^0(CO) - 2C_p^0(H_2)$$

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(298) + \int_{298}^T (-75,8 + 0,125 T) dT$$

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(298) - 75,8 \cdot 10^{-3}(T - 298) + \frac{0,125 \cdot 10^{-3}}{2}(T^2 - 298^2)$$

$$\Delta_r H^0(T) = -73,7 - 75,8 \cdot 10^{-3}T + 0,0625 \cdot 10^{-3}T^2 \text{ en kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^0(650 \text{ K}) = -96,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^0(T) = \Delta_r S^0(298) + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p^0(T)}{T} dT = \Delta_r S^0(298) - 75,8 \ln \frac{T}{298} + 0,125(T - 298)$$

$$\Delta_r S^0(T) = 173,5 - 75,8 \ln T + 0,125 T$$

$$\Delta_r S^0(650 \text{ K}) = -236,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^0(650 \text{ K}) = \Delta_r H^0(650 \text{ K}) - 650\Delta_r S^0(650 \text{ K}) = 57,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

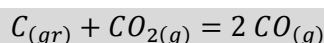
La variation est inférieure à 10 %.

Données à 298 K :	CO	H ₂	CH ₃ OH _(g)
$\Delta_r H^0$ en kJ · mol ⁻¹	-110,5	0	-201,2
S^0 en J · K ⁻¹ · mol ⁻¹	197,7	130,7	238,0
C_p^0 en J · K ⁻¹ · mol ⁻¹	28,6	27,8	8,4 + 0,125 T

4. Réaction de Boudouard

Pour la réaction : $C_{(gr)} + CO_{2(g)} = 2 CO_{(g)}$, déterminer $\Delta_r G^0(450 \text{ K})$.

On donne : $\Delta_r H^0(298 \text{ K}) = 172,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r G^0(298 \text{ K}) = 120,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. On suppose que $\Delta_r H^0$ reste constante.



D'après la réaction de Gibbs Helmholtz :

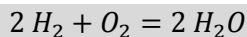
$$\frac{d\left(\frac{\Delta_r G^0(T)}{T}\right)}{dT} = -\frac{\Delta_r H^0}{T^2} \rightarrow \frac{\Delta_r G^0(450 \text{ K})}{450} = \frac{\Delta_r G^0(298 \text{ K})}{298} + \Delta_r H^0 \left(\frac{1}{450} - \frac{1}{298}\right)$$

$$\Rightarrow \Delta_r G^0(450 \text{ K}) = 93,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

5. Synthèse de l'eau

L'enthalpie libre standard, en $J.mol^{-1}$, de la réaction de synthèse de l'eau en phase gazeuse, $2 H_2 + O_2 = 2 H_2O$, est donnée par : $\Delta_r G^0(T) = -495\,000 + 7,80 T \ln T + 33,0 T + 0,010 T^2$.

- a. Exprimer l'enthalpie standard $\Delta_r H^0(T)$, l'entropie standard $\Delta_r S^0(T)$ et la capacité calorifique standard $\Delta_r C_p^0(T)$ de cette réaction.



$$\Delta_r G^0(T) = -495\,000 + 7,80 T \ln T + 33,0 T + 0,010 T^2$$

D'après la réaction de Gibbs Helmholtz :

$$\frac{d\left(\frac{\Delta_r G^0(T)}{T}\right)}{dT} = -\frac{\Delta_r H^0}{T^2} \rightarrow \Delta_r H^0 = -T^2 \frac{d\left(\frac{\Delta_r G^0(T)}{T}\right)}{dT}$$

$$\Delta_r H^0 = -T^2 \frac{d\left(-\frac{495\,000}{T} + 7,80 \ln T + 33,0 + 0,010 T\right)}{dT} = -T^2 \left(\frac{495\,000}{T^2} + \frac{7,80}{T} + 0,010\right)$$

$$\Delta_r H^0 = -495\,000 - 7,80 T - 0,010 T^2$$

$$\Delta_r C_p^0 = \frac{d\Delta_r H^0}{dT} = -7,80 - 0,020 T$$

$$\frac{d(\Delta_r G^0(T))}{dT} = -\Delta_r S^0 \rightarrow \Delta_r S^0 = -(7,80(1 + \ln T) + 33,0 + 0,020 T)$$

$$\Delta_r S^0 = -7,80(1 + \ln T) - 33,0 - 0,020 T$$

- b. Calculer $\Delta_r H^0(1500\text{ K})$, $\Delta_r S^0(1500\text{ K})$, $\Delta_r C_p^0(1500\text{ K})$, $\Delta_r G^0(1500\text{ K})$.

$$\Delta_r H^0(1500\text{ K}) = -529,2\text{ kJ}.mol^{-1}$$

$$\Delta_r S^0(1500\text{ K}) = -127,8\text{ J}.K^{-1}.mol^{-1}$$

$$\Delta_r C_p^0(1500\text{ K}) = -37,8\text{ J}.K^{-1}.mol^{-1}$$

$$\Delta_r G^0(1500\text{ K}) = -337,4\text{ kJ}.mol^{-1} \quad (\text{calcul direct})$$

$$\Delta_r G^0(1500\text{ K}) = \Delta_r H^0(1500\text{ K}) - 1500\Delta_r S^0(1500\text{ K}) = -337,5\text{ kJ}.mol^{-1}$$