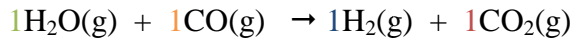


TD 3 Thermodynamique – Exercice supplémentaire

Exercice 8



1) a) *Calcul enthalpie, enthalpie libre, entropie à 298 K*

Calcul de l'enthalpie de réaction à 298 K :

Utilisation de la loi de Hess

$$\Delta_r H^\circ_{298\text{K}} = 1 \times \Delta_f H^\circ(\text{H}_2) + 1 \times \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) + (-1) \times \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + (-1) \times \Delta_f H^\circ(\text{CO})$$

$$\Delta_r H^\circ_{298\text{K}} = 1 \times 0 + 1 \times (-393,5) + (-1) \times (-241,8) + (-1) \times (-110,5)$$

$$\Delta_r H^\circ_{298\text{K}} = -41,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Calcul de l'enthalpie libre de réaction à 298 K :

$$\Delta_r G^\circ_{298\text{K}} = 1 \times \Delta_f G^\circ(\text{H}_2) + 1 \times \Delta_f G^\circ(\text{CO}_2) + (-1) \times \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}) + (-1) \times \Delta_f G^\circ(\text{CO})$$

$$\Delta_r G^\circ_{298\text{K}} = 1 \times 0 + 1 \times (-393,0) + (-1) \times (-228,4) + (-1) \times (-137,1)$$

$$\Delta_r G^\circ_{298\text{K}} = -27,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Calcul de l'entropie de réaction à 298 K :

$$\Delta_r G^\circ_{298\text{K}} = \Delta_r H^\circ_{298\text{K}} - T \Delta_r S^\circ_{298\text{K}}$$

$$\Delta_r S^\circ_{298\text{K}} = (\Delta_r H^\circ_{298\text{K}} - \Delta_r G^\circ_{298\text{K}}) / T$$

$$\Delta_r S^\circ_{298\text{K}} = (-41,2 - (-27,5)) / 298$$

$$\Delta_r S^\circ_{298\text{K}} = -45,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1) b) *Calcul enthalpie, enthalpie libre, entropie à 1000 K*

Calcul de l'enthalpie de réaction à 1000 K :

Utilisation de la loi de Kirchhoff

$$\Delta_r H^\circ_{T_2} = \Delta_r H^\circ_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_{p,m}^\circ(T) \cdot dT \quad \text{avec} \quad \Delta_r C_{p,m}^\circ = \sum_i \nu_i \cdot C_{p,m,i}^\circ$$

$$\Delta_r H^\circ_{1000\text{ K}} = \Delta_r H^\circ_{298\text{ K}} + \int_{298}^{1000} (1 \times C_p(\text{H}_2) + 1 \times C_p(\text{CO}_2) + (-1) \times C_p(\text{H}_2\text{O}) + (-1) \times C_p(\text{CO})) dT$$

Les capacités calorifiques à pression constante dépendent ici de la température, l'intégration doit être effectuée. On ne peut pas utiliser l'équation simplifiée présentée en cours.

$$\Delta_r H^\circ_{1000\text{ K}} = \Delta_r H^\circ_{298\text{ K}} + \int_{298}^{1000} (1 \times (28,6 + 1,3 \cdot 10^{-3}T) + 1 \times (44,1 + 9,0 \cdot 10^{-3}T) + (-1) \times (30,1 + 11,3 \cdot 10^{-3}T) + (-1) \times (28,4 + 4,1 \cdot 10^{-3}T)) dT$$

Rappel : $\int x = \frac{x^2}{2}$; $\int \text{cste} = \text{cste} \times x$

$$\Delta_r H^\circ_{1000\text{ K}} = -41,2 \cdot 10^3 + [1 \times (28,6 \times T + 1,3 \cdot 10^{-3} \times \frac{T^2}{2}) + 1 \times (44,1 \times T + 9,0 \cdot 10^{-3} \times \frac{T^2}{2}) + (-1) \times (30,1 \times T + 11,3 \cdot 10^{-3} \times \frac{T^2}{2}) + (-1) \times (28,4 \times T + 4,1 \cdot 10^{-3} \times \frac{T^2}{2})]_{298}^{1000}$$

Attention aux unités : les Cp sont en J.K⁻¹.mol⁻¹

$$\Delta_r H^\circ_{1000\text{ K}} = -41,2 \cdot 10^3 + (1 \times (28,6 \times (1000 - 298) + 1,3 \cdot 10^{-3} \times (\frac{1000^2}{2} - \frac{298^2}{2})) + 1 \times (44,1 \times (1000 - 298) + 9,0 \cdot 10^{-3} \times (\frac{1000^2}{2} - \frac{298^2}{2})) + (-1) \times (30,1 \times (1000 - 298) + 11,3 \cdot 10^{-3} \times (\frac{1000^2}{2} - \frac{298^2}{2})) + (-1) \times (28,4 \times (1000 - 298) + 4,1 \cdot 10^{-3} \times (\frac{1000^2}{2} - \frac{298^2}{2})))$$

$$\Delta_r H^\circ_{1000\text{ K}} = -33,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Calcul de l'entropie de réaction à 1000 K :

Utilisation de la 2^{ème} loi de kirchhoff

$$\Delta_r S^\circ_{T_2} = \Delta_r S^\circ_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r C_{p,m}^\circ(T)}{T} \cdot dT$$

$$\Delta_r S^\circ_{1000\text{ K}} = \Delta_r S^\circ_{298\text{ K}} + \int_{298}^{1000} (1 \times C_p(\text{H}_2) + 1 \times C_p(\text{CO}_2) + (-1) \times C_p(\text{H}_2\text{O}) + (-1) \times C_p(\text{CO}))/T dT$$

Les capacités calorifiques à pression constante dépendent ici de la température, l'intégration doit être effectuée. On ne peut pas utiliser l'équation simplifiée présentée en cours.

$$\Delta_r S^\circ_{1000\text{ K}} = \Delta_r S^\circ_{298\text{ K}} + \int_{298}^{1000} (1 \times (28,6 + 1,3 \cdot 10^{-3}T) + 1 \times (44,1 + 9,0 \cdot 10^{-3}T) + (-1) \times (30,1 + 11,3 \cdot 10^{-3}T) + (-1) \times (28,4 + 4,1 \cdot 10^{-3}T)) / T \, dT$$

$$\Delta_r S^\circ_{1000\text{ K}} = \Delta_r S^\circ_{298\text{ K}} + \int_{298}^{1000} \left(1 \times \left(\frac{28,6}{T} + 1,3 \cdot 10^{-3} \right) + 1 \times \left(\frac{44,1}{T} + 9,0 \cdot 10^{-3} \right) + (-1) \times \left(\frac{30,1}{T} + 11,3 \cdot 10^{-3} \right) + (-1) \times \left(\frac{28,4}{T} + 4,1 \cdot 10^{-3} \right) \right) dT$$

Rappel : $\int \frac{1}{x} = \ln X$; $\int \text{cste} = \text{cste} \times x$

$$\Delta_r S^\circ_{1000\text{ K}} = \Delta_r S^\circ_{298\text{ K}} + [1 \times (28,6 \times (\ln T) + 1,3 \cdot 10^{-3} \times T) + 1 \times (44,1 \times (\ln T) + 9,0 \cdot 10^{-3} \times T) + (-1) \times (30,1 \times (\ln T) + 11,3 \cdot 10^{-3} \times T) + (-1) \times (28,4 \times (\ln T) + 4,1 \cdot 10^{-3} \times T)] \Big|_{298}^{1000}$$

$$\Delta_r S^\circ_{1000\text{ K}} = -45,9 + (1 \times (28,6 \times (\ln \frac{1000}{298}) + 1,3 \cdot 10^{-3} \times (1000 - 298)) + 1 \times (44,1 \times (\ln \frac{1000}{298}) + 9,0 \cdot 10^{-3} \times (1000 - 298)) + (-1) \times (30,1 \times (\ln \frac{1000}{298}) + 11,3 \cdot 10^{-3} \times (1000 - 298)) + (-1) \times (28,4 \times (\ln \frac{1000}{298}) + 4,1 \cdot 10^{-3} \times (1000 - 298)))$$

$$\Delta_r S^\circ_{1000\text{ K}} = -32,28 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Calcul de l'enthalpie libre de réaction à 1000 K :

$$\Delta_r G^\circ_{1000\text{ K}} = \Delta_r H^\circ_{1000\text{ K}} - T \Delta_r S^\circ_{1000\text{ K}} \text{ avec } T = 1000 \text{ K}$$

$$\Delta_r G^\circ_{1000\text{ K}} = -33,6 - 1000 \times (-32,28 \cdot 10^{-3})$$

$$\Delta_r G^\circ_{1000\text{ K}} = -1,22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2) Calcul de l'entropie standard S° de H_2O à 298 K

$$\Delta_r S^\circ_{298\text{ K}} = 1 \times S^\circ(\text{H}_2) + 1 \times S^\circ(\text{CO}_2) + (-1) \times S^\circ(\text{H}_2\text{O}) + (-1) \times S^\circ(\text{CO})$$

$$S^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -\Delta_r S^\circ_{298\text{ K}} + 1 \times S^\circ(\text{H}_2) + 1 \times S^\circ(\text{CO}_2) + (-1) \times S^\circ(\text{CO})$$

$$S^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -(-45,9) + 1 \times (130,6) + 1 \times (213,6) + (-1) \times (197,6)$$

$$S^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 192,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3) Calcul de la variation d'énergie interne $\Delta_r U^\circ$ à 298 K

$$\Delta_r H^\circ_{298\text{ K}} = \Delta_r U^\circ_{298\text{ K}} + RT\Delta n_{\text{gaz}}$$

$$\Delta_r U^\circ_{298\text{ K}} = \Delta_r H^\circ_{298\text{ K}} - RT\Delta n_{\text{gaz}}$$

$$\Delta_r U^\circ_{298\text{ K}} = -41,2 \cdot 10^3 - 8,314 \times 298 \times (1 + 1 + (-1) + (-1))$$

$$\Delta_r U^\circ_{298\text{ K}} = -41,2 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -41,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$