



BLAISE PASCAL
PT 2021-2022

Préparation à l'oral

Correction

Compléments de thermochimie

Exercice 1 : Valorisation du biométhane

💡 1 | ✂ 1



- ▷ Variance ;
- ▷ Déplacement d'équilibre.

1 Les facteurs d'équilibre intensifs sont la pression, la température et les quatre fractions molaires des quatre gaz. Les relations entre ces facteurs d'équilibre sont la loi d'action des masses et la somme des fractions molaires égale à 1. On en déduit que **la variance est égale à 4**, il est donc possible de fixer en même temps la température et la pression.

2 D'après la loi de Hess,

$$\Delta_r H^\circ = -2 \times 110,5 + 2 \times 0 - (-73,1 - 393,5) = 246 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

La réaction est donc **endothermique**, il faut donc lui apporter de l'énergie pour qu'elle ait lieu de manière isotherme. Comme la réaction produit globalement des gaz ($\Delta \nu_{\text{gaz}} = 4 - 2 > 0$), alors l'entropie standard de réaction est **positive**.

3 D'après le principe de modération, une hausse de température déplace l'équilibre dans le sens endothermique, soit ici le **sens direct**. Quantitativement, la loi de van't Hoff indique

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}.$$

Partant d'un état d'équilibre ($Q = K^\circ$), on a juste après perturbation et avant toute réponse du système $Q < K^\circ$ donc le système évolue bien en sens direct pour retrouver l'équilibre. Ainsi, il semble **intéressant de travailler à haute température** pour augmenter le rendement, ce qui permet de plus d'améliorer la cinétique de la réaction.

4 D'après le principe de modération, une hausse de pression déplace l'équilibre dans le sens réduisant la quantité totale de gaz, soit ici le **sens inverse**. Quantitativement, le quotient de réaction s'écrit (en omettant la pression standard p°)

$$Q = \frac{(x_{\text{CO}} P)^2 \times (x_{\text{H}_2} P)^2}{x_{\text{CH}_4} P \times x_{\text{H}_2} P} = \frac{x_{\text{CO}}^2 x_{\text{H}_2}^2}{x_{\text{CH}_4} x_{\text{H}_2}} P^2$$

Ainsi, partant d'un état d'équilibre, on a juste après perturbation et avant toute réponse du système $Q' > K^\circ$ donc le système évolue bien dans le sens inverse pour retrouver l'équilibre. Ainsi, il semble **préférable de travailler à basse pression** pour optimiser le procédé.

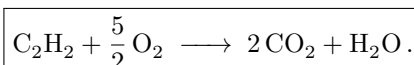
Exercice 2 : Chalumeau oxyacétylénique

💡 1 | ✂ 1



- ▷ Température de flamme.

1 La réaction de combustion de l'acétylène en phase gazeuse s'écrit



2 Le dioxygène et le diazote gazeux sont deux corps simples (un seul type d'atomes) dans leur état standard de référence. D'après la loi de Hess,

$$\Delta_r H^\circ = 2 \times (-393,5) - 241,8 - 226,7 = -1255 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

3 Supposons partir de n mol d'acétylène. Comme le mélange est stœchiométrique, la quantité de matière initiale de dioxygène est $5n/2$. Le tableau d'avancement de la réaction et le suivant :

	C_2H_2	+	$\frac{5}{2} O_2$	\longrightarrow	$2 CO_2$	+	H_2O
état initial	n		$\frac{5}{2}n$		0		0
état final	$n - \xi_{\max} = 0$		$\frac{5}{2}n - \frac{5}{2}\xi_{\max}$		$2n$		n

On raisonne sur une transformation fictive en deux étapes :

▷ d'abord, la transformation chimique isotherme ;

▷ ensuite, l'échauffement des produits (et aussi excès de réactif et constituants inertes, négligés ici).

La transformation étant adiabatique, le bilan d'enthalpie s'écrit

$$\Delta H \underset{\uparrow}{=} \underset{\text{transf}}{n \Delta_r H^\circ + (2n C_P^\circ(CO_2) + n C_P^\circ(H_2O)) (T_F - T_I)} \underset{\uparrow}{=} \underset{\text{1er P}}{0},$$

d'où on déduit

$$T_F = T_I - \frac{\Delta_r H^\circ}{2 C_P^\circ(CO_2) + C_P^\circ(H_2O)} \simeq 11\,700\,^\circ\text{C},$$

en supposant $T_I = 25\,^\circ\text{C}$.

4 Le résultat précédent est très fortement surestimé par rapport à la valeur annoncée dans le texte, car le dioxygène n'est pas pur mais issu de l'air, qui contient également du diazote. Qualitativement, le diazote va également se réchauffer et donc absorber une partie de l'énergie libérée par la réaction, ce qui va diminuer la température de flamme. Quantitativement, les $5n/2$ mol de dioxygène s'accompagnent de $4 \times 5n/2 = 10n$ mol de diazote, qui ne réagissent pas et sont donc présentes dans l'état final. La relation issue du bilan d'enthalpie devient alors

$$\Delta H \underset{\uparrow}{=} \underset{\text{transf}}{n \Delta_r H^\circ + (2n C_P^\circ(CO_2) + n C_P^\circ(H_2O) + 10n C_P^\circ(N_2)) (T'_F - T_I)} \underset{\uparrow}{=} \underset{\text{1er P}}{0},$$

d'où on déduit

$$T'_F = T_I - \frac{\Delta_r H^\circ}{2 C_P^\circ(CO_2) + C_P^\circ(H_2O) + 10 C_P^\circ(N_2)} \simeq 3170\,^\circ\text{C},$$

ce qui est désormais conforme à la valeur annoncée dans l'énoncé.

En pratique, pour augmenter la température de flamme, il est possible d'utiliser du dioxygène pur issu d'une deuxième bouteille, comme c'est probablement le cas pour le chalumeau de la photo de l'énoncé.