

DS 02 : Thermodynamique

Durée : 2h

I) L'urée [Mines PC 2016]

L'urée est un composé organique de formule $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. L'urée est soluble dans l'eau, à hauteur de 119 grammes pour 100 grammes d'eau à 25 °C.

L'urée s'utilise jusqu'à des concentrations de 10 mol/L en tant que dénaturant de protéines car elle perturbe leurs liaisons non covalentes. Cette propriété peut être utilisée pour augmenter la solubilité de certaines protéines.

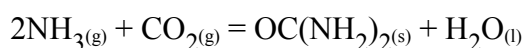
A) Structure

- 1- Donner la formule de Lewis de l'urée. Décrire les formes mésomères de l'urée.
- 2- Expliquer la bonne solubilité de l'urée dans l'eau.
- 3- Calculer l'enthalpie de formation de l'urée solide dans les conditions standard, en utilisant les données à la fin de l'énoncé et en expliquant la méthode.
- 4- Expérimentalement, l'enthalpie de formation de l'urée solide a pour valeur $\Delta_f H^\circ(\text{urée(s)}) = - 333,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Commenter la différence observée avec la valeur calculée précédemment.

B) Réaction de formation de l'urée

L'urée est produite à partir d'ammoniac (NH_3) et de dioxyde de carbone (CO_2) à haute pression et à une température relativement élevée. Les deux réactifs proviennent de la synthèse industrielle de l'ammoniac. La production de l'urée implique la formation du carbamate d'ammonium ($\text{NH}_2\text{COONH}_4$) qui se déshydrate en urée. Ces deux réactions ont lieu simultanément, elles sont toutes deux réversibles. Ainsi l'ammoniac et le dioxyde de carbone sortent du réacteur avec le carbamate d'ammonium et l'urée. Les composants de ce mélange sont séparés puis les réactifs sont recyclés pour un meilleur rendement.

La réaction de formation de l'urée s'écrit:



- 5- Calculer l'enthalpie standard de la réaction $\Delta_r H^\circ$ à 298 K et commenter le signe obtenu.
- 6- Calculer l'entropie standard de la réaction $\Delta_r S^\circ$ à 298 K et commenter le signe obtenu.

Dans la suite de l'exercice, on supposera ces grandeurs constantes sur l'intervalle de température [280K ; 350K].

7- Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction $\Delta_r G^\circ$ à 298 K. Commenter le signe de $\Delta_r G^\circ$.

Déterminer la température d'inversion T_i , c'est-à-dire la température pour laquelle $\Delta_r G^0(T_i) = 0$.

Données:

Numéros atomiques : $Z(C) = 6$, $Z(N) = 7$, $Z(O) = 8$, $Z(P) = 15$.

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante des gaz parfaits : $R = 8,3 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Volume molaire dans les conditions du problème: $V_m = 24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$

Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$

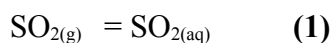
Enthalpie standard de sublimation du carbone : $\Delta_s H^\circ(C_{(gr)}) = 720 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Enthalpie standard de sublimation de l'urée : $\Delta_s H^\circ(\text{urée}_{(s)}) = 110 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Liaison	H – H	C – N	N – H	C = O	O = O	N ≡ N
Enthalpies de dissociation						
Δ° (en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	431	293	389	735	494	946
	NH_{3(g)}	CO_{2(g)}	H₂O_(l)	OC(NH₂)_{2(s)}		
$\Delta_f H^\circ_{298K}$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	- 46,1	- 393,5	- 285,8	- 333,2		
S°_{298K} ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	192,3	213,6	69,9	104,6		

II) Solubilité du dioxyde de soufre dans l'eau [CCP PC 2009 – Chimie 1]

On étudie l'équilibre (1) de solubilisation dans l'eau du dioxyde de soufre gazeux, supposé parfait. On considère, dans cette question, que la seule espèce présente dans l'eau est le dioxyde de soufre hydraté, noté $\text{SO}_2(\text{aq})$, supposé infiniment dilué :



1 Rappel l'expression de $\left(\frac{\partial \mu_{A,\text{GP}}^*}{\partial P} \right)_T$ en fonction de la pression P et de la température T,

$\mu_{A,\text{GP}}^*$ représentant le potentiel chimique du constituant A gaz parfait pur.

2 En déduire l'expression du potentiel chimique d'un constituant A gaz parfait pur, $\mu_{A,\text{GP}}^*$, à la température T sous la pression P.

3 Rappel l'expression du potentiel chimique d'un constituant A gaz parfait en mélange, à la température T et sous la pression P, en fonction de la pression partielle en A, P_A , ainsi que l'expression de ce même potentiel chimique en fonction de la fraction molaire en A, y_A .

4 Exprimer le potentiel chimique d'un constituant A soluté supposé infiniment dilué, $\mu_{A,\text{sol}}$, à la température T et sous la pression P, dans l'échelle des concentrations molaires volumiques.

5 Préciser la relation entre les potentiels chimiques lorsque l'équilibre (1) est établi à la température T et sous une pression totale fixée à 1 bar.

6 En déduire, lorsque l'équilibre (1) est établi à la température T et sous une pression totale fixée à 1 bar, une relation entre la concentration molaire volumique en dioxyde de soufre hydraté, c_{SO_2} , et la pression partielle en dioxyde de soufre gazeux, P_{SO_2} .

7 A partir de la relation précédente, exprimer une constante, notée k_{SO_2} , ne dépendant que de la température T et dimensionnée à des $\text{mol.L}^{-1}.\text{bar}^{-1}$.

On mesure, à 298 K et sous 1 bar, une constante : $k_{\text{SO}_2} = 1,2 \text{ mol.L}^{-1}.\text{bar}^{-1}$.

8 Calculer la valeur de la concentration molaire volumique en dioxyde de soufre hydraté, c_{SO_2} , à 298 K et sous 1 bar, en équilibre avec une atmosphère dont la pression partielle en dioxyde de soufre gazeux est fixée à $1,0.10^{-8}$ bar.

III) Rendement thermodynamique des piles [E3A PSI 2015]

Les réactions de combustions sont principalement utilisées dans les moteurs à explosion. Cependant, elles peuvent aussi produire de la lumière, comme le montrent les couleurs bleues des flammes (issues de la recombinaisons de radicaux), ou encore de l'électricité via des réactions électrochimiques. C'est à cette dernière forme de transformation d'énergie que l'on s'intéresse ici, en étudiant un équivalent pour les piles du rendement d'un moteur thermique.

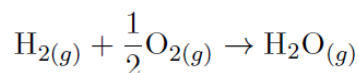
On s'intéresse à un système \mathcal{S} siège d'une réaction chimique et on définit le *rendement thermodynamique* par $\eta = W'_{\max}/Q$, où :

- $-Q$ est le transfert thermique fourni au milieu extérieur lorsqu'aucun travail électrique n'est tiré de la réaction. Q est, dans ces conditions, le transfert thermique algébrique reçu par le système \mathcal{S} ;
- $-W'_{\max}$ est le travail électrique maximal fourni au milieu extérieur lorsqu'un travail électrique est tiré de la réaction. W'_{\max} est le travail électrique algébriquement reçu par \mathcal{S} .

On s'intéressera successivement à l'évaluation de ces différents termes en s'appuyant sur la réaction de combustion de l'hydrogène, puis on discutera le sens physique du rendement thermodynamique.

D / Expression du transfert thermique

On modélise l'évolution chimique du système lors de la combustion de l'hydrogène par la réaction suivante :



Cette réaction a lieu à l'air libre de température $T_0 = 300$ K et de pression P_0 et on note ξ son avancement.

- D1.** Dans quel but cette réaction peut-elle être utilisée en travaux pratiques ?
- D2.** Citer une application industrielle la mettant en jeu.
- D3.** Rappeler la définition d'une grandeur de réaction et de l'enthalpie H .
- D4.** Estimer numériquement $\Delta_r H^\circ$ à partir des énergies de liaison fournies. $\Delta_r H^\circ$ sera par la suite supposé indépendant de la température.
- D5.** Établir que $Q = \xi \Delta_r H^\circ$ dans le cas présent.
- D6.** Dans quelle(s) condition(s) la température atteignable au cours de cette combustion (la *température de flamme*) est-elle maximale ?
- D7.** Déterminer dans ce cas la valeur de cette température maximale. On se placera dans le cas d'un milieu contenant uniquement du dihydrogène et du dioxygène en proportions stœchiométriques et on détaillera avec soin le raisonnement utilisé.

E / Expression du travail électrique

Il est possible de générer un travail électrique *via* cette réaction chimique en séparant spatialement les deux réactifs : on parle de *pile à combustible*. Une membrane échangeuse de protons mais de résistance électrique élevée sépare alors l'anode de la cathode, où ont lieu des réactions d'oxydo-réduction différentes menant au même bilan global que précédemment. L'évolution est supposée isobare (à pression P_0) et isotherme (à température $T_0 = 300$ K).

- E1.** Le dihydrogène joue-t-il le rôle d'oxydant ou de réducteur ? Écrire la demi-équation d'oxydoréduction associée.
- E2.** Le dioxygène joue-t-il le rôle d'oxydant ou de réducteur ? Écrire la demi-équation d'oxydoréduction associée.
- E3.** Quelle est la définition d'un potentiel thermodynamique et de l'enthalpie libre G ?
- E4.** Sous quelle condition l'enthalpie libre est-elle un potentiel thermodynamique ? Quelle contrainte cela impose-t-il sur le signe de $\Delta_r G$ dans le cas présent ?

Pour la suite de l'étude, on se placera dans les conditions standard.

- E5.** En partant des premier et second principes de la thermodynamique, montrer que le travail électrique maximal fourni par la pile $-W'_{\max}$ vaut $-\xi \Delta_r G^0$.
- E6.** À quel cas correspond la limite $W' = W'_{\max}$?
- E7.** On donne $\Delta_r S^\circ \simeq -163 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. Justifier le signe de cette quantité.
- E8.** Évaluer numériquement le travail maximal fourni par la réaction d'une mole de dihydrogène.

Les contraintes environnementales actuelles ont entraîné le développement de la filière hydrogène : on remarque que la *combustion* étudiée ici ne génère pas de dioxyde de carbone.

- E9.** Comment est-il possible de *synthétiser* du dihydrogène de manière « verte », c'est-à-dire notamment sans produire de dioxyde de carbone ?
- E10.** Quelle est la principale limite à son utilisation massive comme vecteur d'énergie ?

F / Rendement thermodynamique

Dans cette partie, comme dans la fin de la précédente, nous travaillons dans les conditions standard.

- F1.** Quelle(s) analogie(s) et différence(s) existe-t-il entre la définition du rendement thermodynamique pour une pile et pour une machine thermique ditherme ?
- F2.** Exprimer le rendement thermodynamique à partir des grandeurs de réaction standard relatives à l'enthalpie et l'entropie et l'évaluer numériquement dans le cas de la réaction étudiée.

F3. Dans les situations proposées suivantes, déterminer si la réaction chimique est thermodynamiquement possible, auquel cas donner une limite inférieure au rendement thermodynamique :

1. $\Delta_r H > 0$ et $\Delta_r S < 0$.
2. $\Delta_r H < 0$ et $\Delta_r S > 0$.

Pour certaines piles, notamment les *piles de concentration*, la réaction associée est, en l'absence de travail autre que celui des forces de pression, athermique.

F4. Y a-t-il transformation d'énergie de liaison en travail électrique lors du fonctionnement d'une telle pile ?

F5. Évaluer dans ce cas la variation d'enthalpie ΔH au cours de la transformation : d'où provient l'énergie électrique débitée par la pile ?

F6. Peut-on parler de rendement thermodynamique dans ce cas ?

F7. En conclusion, le rendement thermodynamique pour une pile est-t-il associé à des contraintes similaires à celui d'un moteur ditherme ? Quel peut-être son intérêt pratique ?

DONNÉES

- Énergies de liaison :
 - $D_{H-H} = 436 \text{ kJ.mol}^{-1}$
 - $D_{O=O} = 498 \text{ kJ.mol}^{-1}$
 - $D_{H-O} = 463 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- Capacités thermiques molaires à pression constante, supposées indépendantes de la température :
 - $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) = 34 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.
 - $C_{p,m}(\text{H}_2(g)) = C_{p,m}(\text{O}_2(g)) = 29 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.