

TD T1

Application du 1^{er} principe de la thermodynamique aux systèmes physico-chimiques

CAPACITES EXIGIBLES	ENTRAINEMENT
Distinguer et justifier les caractères intensif ou extensif des variables utilisées, savoir passer des unes aux autres (T11)	Exo <u>1</u>
Prévoir le sens et l'amplitude du transfert thermique entre un système en transformation chimique et le milieu extérieur à partir de données thermodynamiques (T12)	Exo <u>3</u>
Déterminer une enthalpie standard de réaction à l'aide de données expérimentales, par calorimétrie (T13)	Exos <u>6</u> , 9
Évaluer la température atteinte par un système siège d'une transformation physico-chimique supposée isobare et réalisée dans un réacteur adiabatique (T14)	Exos <u>4</u> , 7, 8
Déterminer une enthalpie standard de réaction à l'aide de données thermodynamiques (grâce à la loi de Hess) (T15)	Exos <u>2</u> , <u>4</u> , <u>5</u> , 7, 10

WARNING !

- Ne pas oublier que les coefficients stœchiométriques sont algébrisés en thermodynamique (>0 pour les produits, <0 pour les réactants).
- Dans les calculs de température de flamme ou de calorimétrie, il faut tenir compte de tous les composés présents et du réacteur dans la détermination de la capacité thermique.
- Cohérence des unités : les enthalpies de réaction sont souvent exprimées en **kJ mol⁻¹** ; a contrario, les $C_{p,m}^\circ$ sont souvent exprimés en **J K⁻¹ mol⁻¹**. Il faut prendre des précautions lorsqu'on les combine dans un même calcul...
- La relation $Q_p = \Delta H \approx \Delta_r H^\circ \cdot \Delta \xi$ n'est valable qu'à pression ET TEMPERATURE constantes. Si la température varie (calorimétrie, température de flamme), il faut tenir compte de la variation d'enthalpie due à la variation de température, impliquant la capacité thermique totale à pression constante, C_p , du système.

QCM DE COURS

- 1/ Les transformations isobares d'un système physico-chimique s'effectuent toujours à enthalpie constante.
- 2/ Une réaction exothermique diminue la température dans un réacteur isobare adiabatique.
- 3/ La relation $\Delta H = \Delta_r H^\circ(T) d\xi$ est approximativement valable pour toute réaction chimique isotherme.
- 4/ L'enthalpie de formation de tout corps pur est nulle à 298 K dans son état physique le plus stable.
- 5/ A 100 °C, l'enthalpie molaire standard de l'eau liquide est inférieure à celle de l'eau gazeuse.
- 6/ L'état standard de référence d'un constituant physico-chimique peut changer avec la température.

EXERCICES DE COMPETENCES

EXERCICE 1 (*) : DISSOCIATION DU METHOXYMETHANE EN PHASE GAZEUSE

On considère l'équilibre de dissociation suivant en phase gazeuse :



Dans un réacteur indilatable de volume $V = 100 \text{ mL}$, à une température $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$ maintenue constante, on introduit du méthoxyméthane à la pression $P_0 = 3,80 \times 10^4 \text{ Pa}$. Au bout de 510 s , $P = 7,71 \times 10^4 \text{ Pa}$.

- 1/ Parmi les variables d'état mentionnées, quelles sont les variables intensives ? extensives ? Justifier.
- 2/ Calculer la quantité de matière de méthoxyméthane en début de réaction.
- 3/ Calculer le taux de dissociation τ du méthoxyméthane à $t = 510 \text{ s}$.

Donnée : $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

EXERCICE 2 (*) : REACTIONS DE FORMATION

Quelles sont, parmi les réactions suivantes, celles qui répondent au qualificatif de réaction de formation à 298 K ? Justifier.

- | | |
|--|--|
| 1/ $\text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$ | 4/ $\text{C}(\text{graphite}) + \frac{2}{3}\text{O}_3(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$ |
| 2/ $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) = 2 \text{NH}_3(\text{l})$ | 5/ $\frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{l}) = \text{HCl}(\text{g})$ |
| 3/ $\text{C}(\text{diamant}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{s})$ | |

Donnée : Sous 1 bar, $T_{\text{éb}}(\text{HCl}) = 188,1 \text{ K}$ et $T_{\text{éb}}(\text{NH}_3) = -33 \text{ }^\circ\text{C}$.

EXERCICE 3 (*+) : CHALEUR DE REACTION

On considère la réaction suivante : $\text{Mg}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{MgO}(\text{s})$

- 1/ Que valent les enthalpies standard de formation du magnésium solide et du dioxygène gazeux à 298 K ?
- 2/ Quel est le sens du transfert thermique entre le système et l'extérieur si la réaction s'effectue à pression et température constantes ? Comment peut-on qualifier cette réaction ?
- 3/ On met en œuvre la réaction à pression atmosphérique et à la température de 298 K . Quelle est la chaleur de réaction mise en jeu pour l'obtention de 1 kg d'oxyde de magnésium ?

Données :

	MgO(s)
$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ mol}^{-1}\text{) à } 298 \text{ K}$	- 601,7
$M \text{ (g mol}^{-1}\text{)}$	40,3

EXERCICE 4 ()** : PROPULSION SPATIALE

La 1,1-diméthylhydrazine (DMHA, $\text{Me}_2\text{N} - \text{NH}_2$) est utilisée comme combustible en propulsion spatiale. Les moteurs des lanceurs Ariane sont alimentés avec le couple de propergols liquides DMHA/tétraoxyde de diazote (N_2O_4). Un des avantages de ce couple est son hypergolicité : les deux composants s'enflamment spontanément au contact l'un de l'autre.

1/ Sachant que lors de la combustion, on forme essentiellement du diazote, de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone, écrire l'équation de la réaction du mélange et calculer son enthalpie standard de réaction à 298 K, à partir des données fournies.

2/ En supposant que les composés formés restent chimiquement intacts à haute température, estimer la température maximale théorique des gaz issus de la combustion du mélange stœchiométrique de DMHA et de tétraoxyde de diazote initialement à 298 K. Qu'en est-il en réalité ?

Données thermodynamiques :

	H₂O(g)	N₂(g)	CO₂(g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol⁻¹) à 298 K	- 241,83		- 393,51
$C_{p,m}^\circ$ (J K⁻¹ mol⁻¹)	$30,01 + 1,071 \times 10^{-2} T$	$27,88 + 4,27 \times 10^{-3} T$	$44,16 + 9,04 \times 10^{-3} T$

	N₂O₄(g)	DMHA(l)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol⁻¹) à 298 K	- 19,5	51,6

EXERCICE 5 ()** : ENERGIE DE RESONANCE DU BENZENE

On appelle combustion d'un hydrocarbure, la réaction d'une mole de cet hydrocarbure avec le dioxygène gazeux, conduisant à l'obtention exclusive de dioxyde de carbone gazeux et d'eau liquide. On note $\Delta_{\text{comb}} H^\circ$ l'enthalpie standard de réaction de la combustion. Pour le benzène liquide :

$$\Delta_{\text{comb}} H^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}), 298 \text{ K}) = - 3266 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Le but de l'exercice est de déterminer de deux façons l'enthalpie standard de formation du benzène liquide à 298 K.

1/ Déterminer $\Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}), 298 \text{ K})$ en utilisant la valeur de $\Delta_{\text{comb}} H^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}), 298 \text{ K})$ et les enthalpies standard de formation données ci-après. Cette valeur peut être considérée comme fiable.

2/ Evaluer cette fois $\Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}), 298 \text{ K})$ au moyen des énergies de liaison, en supposant que le benzène présente au niveau du cycle carboné une alternance de liaisons carbone-carbone simples et doubles.

3/ En déduire l'énergie gagnée par le système grâce à la délocalisation des électrons sur le cycle benzénique, appelée énergie de résonance E_r .

Données à 298 K :

Composé	H₂O (g)	CO₂(g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol⁻¹)	- 241,8	- 393,5

Enthalpie standard de sublimation du graphite : $\Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{C}(\text{graphite})) = 717 \text{ kJ mol}^{-1}$

Enthalpie de vaporisation du benzène liquide : $\Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{C}_6\text{H}_6) = 33,90 \text{ kJ mol}^{-1}$

Enthalpie de vaporisation de l'eau liquide : $\Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 43,4 \text{ kJ mol}^{-1}$

Energie de la liaison C=C :

$$D_{C=C} = 602 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Enthalpies standard de dissociation de liaisons (kJ mol^{-1}) :

	O	C	H
H	464	414	436
C	351	347	
O	142		

EXERCICE 6 ()** : CHALEUR DE COMBUSTION DU GLUCOSE

1/ On cherche à mesurer la capacité thermique d'un calorimètre adiabatique, muni d'une résistance chauffante. Pour cela, on place 600 g d'eau dans ce calorimètre, on attend d'atteindre l'équilibre thermique, puis, pendant 300 s, on alimente la résistance sous une ddp de 6,00 V, par une intensité de 5,10 A. La température au sein du calorimètre augmente de 2,90 °C.

En déduire la capacité thermique C du calorimètre adiabatique.

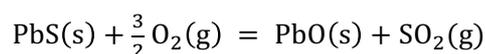
2/ On réalise dans ce calorimètre, initialement à 25,0 °C, la combustion de 376 mg de glucose $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ en dioxyde de carbone et en eau liquide, par une quantité stœchiométrique de dioxygène pur, sous pression atmosphérique. En fin de réaction, la température se porte à 33,9 °C. Déterminer une valeur approchée de l'enthalpie de combustion du glucose ($M = 180,1 \text{ g mol}^{-1}$)

Donnée : $c_{P,\text{eau(l)}}^\circ = 4,18 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$

	$\text{H}_2\text{O(l)}$	$\text{CO}_2(\text{g})$
$c_{P,m}^\circ (\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ à 298 K	75,3	46,9

EXERCICES DE REFLEXION**EXERCICE 7 (***)** : AUTO-ENTRETIEN DE LA REACTION DE GRILLAGE DU GALENE [PETITES MINES]

Le galène, PbS , est le principal minerai de plomb. Afin d'éliminer le soufre, on procède à son grillage, correspondant à la réaction d'équation :



Il se forme également du sulfate de plomb si la température n'est pas au moins maintenue à une température de 950 °C. En revanche, la température ne doit pas excéder 1114 °C, température de fusion du sulfure de plomb.



1/ A partir des données thermodynamiques, exprimer puis calculer l'enthalpie standard de la réaction de grillage à 298 K. Son enthalpie standard à 1230 K est : $\Delta_r H^\circ(1230 \text{ K}) \approx -417,4 \text{ kJ mol}^{-1}$.

2/ Les réactifs sont le minerai de plomb et de l'air, qu'on supposera composé à 80 % de diazote et à 20 % de dioxygène pour simplifier. Les réactifs entrent dans le haut fourneau à 298 K, et la réaction a lieu à 1230 K sous pression atmosphérique. On considère, comme la réaction est exothermique, qu'au moins une partie de la chaleur de réaction sert à porter les réactifs à la température de réaction : on dit que la réaction est auto-entretenu.

En considérant la transformation adiabatique et quantitative, la réaction est-elle bien auto-entretenu, ou bien a-t-on besoin d'un apport d'énergie supplémentaire ? On raisonne sur une quantité donnée de réactifs dont on suivra l'évolution.

3/ En réalité, le minerai est constitué d'un mélange de PbS et de « gangue » (boues). La fraction molaire de PbS est notée x . En considérant que la gangue a une capacité thermique molaire d'environ $50,0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, calculer la valeur minimale de x pour laquelle la réaction est encore auto-entretenu à 1230 K.

Données thermodynamiques à 298 K :

Composé	PbO(s)	PbS(s)	O ₂ (g)	SO ₂ (g)	N ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	-217,4	-100,4		-296,8	
$C_{p,m}^\circ \text{ (J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{)}$		49,5	34,2		30,7

EXERCICE 8 (***) : DISSOLUTION DU NITRATE D'AMMONIUM

80,0 g de nitrate d'ammonium $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$ sont dissouts dans 1,00 L d'eau liquide à 1,5 °C dans un calorimètre de capacité thermique négligeable. Quel est l'état final du système ?

Données :

- A 298 K : $c_p^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = 4,18 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ $\Delta_{\text{fus}} H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 6,01 \text{ kJ mol}^{-1}$
- Pour la réaction : $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s}) = \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$ $[\Delta_{\text{sol}} H^\circ = 25,7 \text{ kJ mol}^{-1}]$
- La température de fusion d'une solution est donnée par la loi de cryoscopie : $T_{\text{fus}} = T_{\text{fus}}^* - \frac{K \cdot n}{m_{\text{solv}}}$, où T_{fus}^* est la température de fusion du solvant pur, n la quantité de matière de solutés, m_{solv} la masse de solvant et $K = 1,86 \text{ K kg mol}^{-1}$ la constante cryoscopique de l'eau.
- On donne : $M(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 80,0 \text{ g mol}^{-1}$

EXERCICE 9 (***) : UTILISATION D'UN REACTEUR OUVERT EN CALORIMETRIE

La synthèse industrielle de l'ammoniac a lieu en phase gazeuse, sous une pression constante de 200 bar, en enceinte calorifugée. Le réacteur est ouvert. En régime permanent, les flux d'entrée $F_{i,E}$ (à $T_E = 500 \text{ K}$) et de sortie $F_{i,S}$ (à $T_S = 805 \text{ K}$), exprimés en mol h^{-1} , sont :

$$\begin{array}{lll} \text{Entrée :} & F_{\text{H}_2,E} = 10,2 \times 10^6 & F_{\text{N}_2,E} = 3,6 \times 10^6 & F_{\text{NH}_3,E} = 0,5 \times 10^6 \\ \text{Sortie :} & F_{\text{H}_2,S} = 6,6 \times 10^6 & F_{\text{N}_2,S} = 2,4 \times 10^6 & F_{\text{NH}_3,S} = 2,9 \times 10^6 \end{array}$$

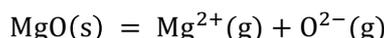
- 1/ A votre avis, comment se fait-il qu'à l'entrée, le gaz introduit contient déjà de l'ammoniac ?
- 2/ Ecrire l'équation de la réaction de formation de l'ammoniac.
- 3/ Pourquoi peut-on dire que l'enthalpie sortante du réacteur et l'enthalpie entrante dans le réacteur ar unité de temps sont égales ?
- 4/ A l'aide d'un bilan enthalpique, déterminer l'enthalpie de formation de l'ammoniac à 500 K.

Données thermodynamiques à 298 K :

Composé	H ₂ (g)	N ₂ (g)	NH ₃ (g)
$C_{P,m}^{\circ}$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	28,8	29,1	35,1

EXERCICE 10 (***) : LA MAGNESIE (D'APRES X)

L'enthalpie réticulaire $\Delta_{\text{ret}}H^{\circ}$ d'un cristal ionique est l'enthalpie standard de la réaction de sa dissociation en ses ions constitutifs à l'état gazeux. Par exemple, pour la magnésie MgO(s), il s'agit de l'enthalpie standard de la réaction d'équation :



1/ Un calcul de cette grandeur fournit : $\Delta_{\text{ret}}H^{\circ} = \pm 3891 \text{ kJ mol}^{-1}$ à 298 K. Préciser le signe de l'enthalpie réticulaire.

2/ Montrer que dans le modèle des gaz parfait, l'énergie interne standard de réaction et l'enthalpie standard de réaction sont reliées par la relation suivante :

$$\Delta_r H^{\circ} = \Delta_r U^{\circ} + \left(\sum_{i \text{ gazeux}} \nu_i \right) \cdot RT$$

On considèrera que les phases condensées ont un volume négligeable devant la phase gazeuse.

3/ On considère la réaction de combustion du magnésium solide en oxyde de magnésium solide, réalisée dans des conditions stœchiométriques. La chaleur de réaction est déterminée en bombe calorimétrique, un réacteur indéformable, supposé adiabatique, de capacité thermique connue, égale à 303,7 J K⁻¹.

Lors de la combustion de 0,20 mol de magnésium à 298 K, la température du réacteur s'élève de 683 K. En déduire, à l'aide de la question 2/, l'enthalpie standard de combustion du magnésium à 298 K, $\Delta_{\text{comb}}H^{\circ}$. On explicitera les approximations nécessaires.

4/ En utilisant les données ci-dessous, ainsi que la réponse à la question 3/, retrouver la valeur de l'enthalpie réticulaire (cycle thermodynamique de Born-Haber).

Données thermodynamiques à 298 K :

Enthalpie standard de sublimation de Mg :	147,1 kJ mol ⁻¹
Enthalpie standard de dissociation de la liaison O = O :	494 kJ mol ⁻¹
Energie de première ionisation du magnésium :	738 kJ mol ⁻¹
Energie de seconde ionisation du magnésium (Mg ⁺ → Mg ²⁺) :	1447 kJ mol ⁻¹
Affinité électronique de l'oxygène :	-141 kJ mol ⁻¹
Affinité électronique de l'ion O ⁻ :	851 kJ mol ⁻¹
Capacité thermique à volume constant de Mg(s) :	24,9 J K ⁻¹ mol ⁻¹
Capacité thermique à volume constant de MgO(s) :	37,2 J K ⁻¹ mol ⁻¹
Capacité thermique à volume constant de O ₂ (g) :	21,1 J K ⁻¹ mol ⁻¹
$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	