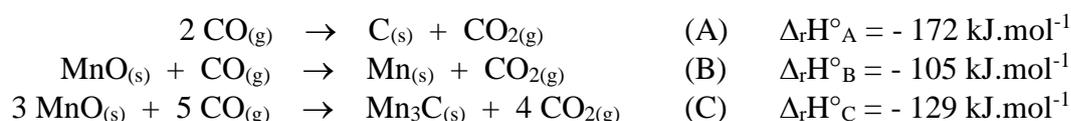


# TD C1 : THERMODYNAMIQUE DE LA TRANSFORMATION CHIMIQUE : APPLICATION DU PREMIER PRINCIPE A LA TRANSFORMATION CHIMIQUE

## Exercice 1 : Combinaison de réactions

On donne les enthalpies standard à 300 K des réactions suivantes :



- 1) Calculer l'enthalpie standard de formation du carbure de manganèse à 300 K.
- 2) Calculer l'enthalpie standard de la réaction à 300 K :  $3 \text{Mn}_{(s)} + 2 \text{CO}_{(g)} \rightarrow \text{Mn}_3\text{C}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$ . Cette réaction est-elle endothermique ou exothermique ?

## Exercice 2 : Enthalpies de formation en fonction des énergies de dissociation de liaisons

- 1) Comment interpréter l'évolution des enthalpies de dissociation des liaisons N – H, O – H, F – H ?
- 2) Calculer les enthalpies standard de formation du fluorure d'hydrogène HF<sub>(g)</sub>, de la vapeur d'eau, de l'ammoniac NH<sub>3(g)</sub>.

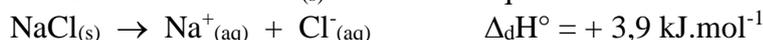
Données à 298 K :

	N – H	O – H	F – H	H – H	N ≡ N	O = O	F – F
$\Delta_{\text{dis}}H^\circ$ en kJ.mol <sup>-1</sup>	389	463	565	435	944	496	155

## Exercice 3 : Enthalpie standard de formation de Na<sup>+</sup><sub>(aq)</sub> et Cl<sup>-</sup><sub>(aq)</sub>

Déterminer les enthalpies standard de formation des ions Na<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup> en solution aqueuse à 25 °C connaissant :

- l'enthalpie standard de formation de NaCl<sub>(s)</sub> à 298 K :  $\Delta_f H^\circ = -411,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- l'enthalpie standard de formation de HCl<sub>(g)</sub> à 298 K :  $\Delta_f H^\circ = -92,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- l'enthalpie standard de dissolution de NaCl<sub>(s)</sub> en solution aqueuse à 298 K :

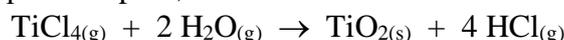


- l'enthalpie standard de dissolution de HCl<sub>(g)</sub> en solution aqueuse à 298 K :



## Exercice 4 : Synthèse du dioxyde de titane

On s'intéresse à la réaction, en phase vapeur, du tétrachlorure de titane TiCl<sub>4</sub> sur la vapeur d'eau :



Déterminer l'enthalpie standard de cette réaction. La réaction est-elle endothermique ou exothermique ?

Données à 298 K (on suppose les enthalpies standard indépendantes de la température) :

	TiCl <sub>4(g)</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub>	TiO <sub>2(s)</sub>	HCl <sub>(g)</sub>
$\Delta_f H^\circ$ en kJ.mol <sup>-1</sup>	-763,2	-285,8	-944,7	-92,3

L'enthalpie standard de vaporisation de l'eau est  $\Delta_{\text{vap}}H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 44,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

### Exercice 5 : Détermination d'une enthalpie de combustion

La réaction de l'éthanol liquide dans le dioxygène produit du dioxyde de carbone gazeux et de l'eau liquide.

- 1) Ecrire l'équation-bilan de cette réaction de combustion.
- 2) Estimer l'enthalpie standard de combustion d'une mole d'alcool, l'alcool et l'eau étant pris à l'état gazeux.

Données à 298 K (on suppose les enthalpies standard indépendantes de la température) :

	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH <sub>(l)</sub>	O <sub>2(g)</sub>	CO <sub>2(g)</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub>
Δ <sub>f</sub> H° en kJ.mol <sup>-1</sup>	- 277,7	0	- 393,5	- 285,8

L'enthalpie standard de vaporisation de l'eau est Δ<sub>vap</sub>H°(H<sub>2</sub>O) = 44,0 kJ.mol<sup>-1</sup>.

L'enthalpie standard de vaporisation de l'éthanol est Δ<sub>vap</sub>H°(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) = 42,3 kJ.mol<sup>-1</sup>.

### Exercice 6 : Discussion autour de l'approximation d'Ellingham

On s'intéresse à l'équilibre de Boudouard à 500 K : C<sub>(graphite)</sub> + CO<sub>2(g)</sub> = 2 CO<sub>(g)</sub>.

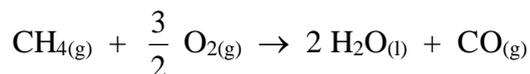
- 1) Calculer l'enthalpie standard de réaction à 298 K. La réaction est-elle endothermique ou exothermique ?
- 2) Calculer l'enthalpie standard de réaction à 500 K.
- 3) Quelle erreur commet-on si on se place dans l'approximation d'Ellingham ?

Données à 298 K (les capacités thermiques molaires standard sont supposées indépendantes de la température) :

	C <sub>(graphite)</sub>	CO <sub>2(g)</sub>	CO <sub>(g)</sub>
Δ <sub>f</sub> H° en kJ.mol <sup>-1</sup>	0	- 393,5	-110,5
C° <sub>pm</sub> en J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup>	8,5	37,1	29,1

### Exercice 7 : Détermination d'une température de flamme

Le méthane réagit dans l'air avec le dioxygène selon une réaction fortement exothermique dont l'équation-bilan s'écrit à 298 K :



En admettant qu'un dixième du transfert réactionnel soit perdu, déterminer la température atteinte lors de la combustion d'une mole de méthane avec la quantité stoechiométrique de dioxygène provenant de l'air (4 N<sub>2</sub> pour 1 O<sub>2</sub>).

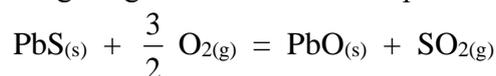
Données à 298 K (les capacités thermiques molaires standard sont supposées indépendantes de la température) :

	CH <sub>4(g)</sub>	CO <sub>(g)</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	N <sub>2(g)</sub>
Δ <sub>f</sub> H° en kJ.mol <sup>-1</sup>	- 74,8	- 110,5	- 285,8		
C° <sub>pm</sub> en J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup>		29,6	75,5	30,3	29,2

L'enthalpie standard de vaporisation de l'eau à 373 K est Δ<sub>vap</sub>H°(H<sub>2</sub>O) = 40,7 kJ.mol<sup>-1</sup>.

### Exercice 8 : Etude de la réaction de grillage du plomb

Le minerai de plomb contient essentiellement de la galène (PbS). Afin d'éliminer le soufre, il faut d'abord effectuer l'opération que l'on appelle grillage. La réaction correspondante est :



Afin de décomposer  $\text{PbSO}_4$  qui se forme au cours du grillage, la température doit être au moins égale à  $950\text{ }^\circ\text{C}$ . Il faut cependant éviter d'atteindre  $1114\text{ }^\circ\text{C}$ , température de fusion de PbS.

- 1) A l'aide des données thermodynamiques, calculer l'enthalpie standard de cette réaction à  $T = 298\text{ K}$ . La réaction est-elle endothermique ou exothermique ?
- 2) On donne l'enthalpie standard de la réaction à  $1223\text{ K}$ , soit  $-421,1\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Calculer sa variation relative entre  $298\text{ K}$  et  $1223\text{ K}$ .
- 3) Les réactifs sont le minerai et de l'air (assimilé à un mélange de fraction molaire 0,2 en  $\text{O}_{2(g)}$  et 0,8 en  $\text{N}_{2(g)}$ ). Les réactifs entrent à la température de  $298\text{ K}$  et la réaction a lieu à  $1223\text{ K}$  dans les proportions stoechiométriques. Schématiquement, on pourra considérer que la quantité de chaleur dégagée à pression constante sert uniquement à échauffer les réactifs entrant. En supposant que la transformation totale soit adiabatique, déterminer la température à laquelle sont portés les réactifs. La réaction peut-elle être auto-entretenue (dans ce cas, il faudrait prévoir un système de refroidissement) ou doit-on apporter de l'énergie pour échauffer les réactifs jusqu'à  $1223\text{ K}$  ?
- 4) En fait, le minerai est constitué d'un mélange de PbS et de gangue, à  $x\%$  de PbS en moles. En considérant que la capacité thermique molaire de la gangue est de  $48\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ , calculer la valeur de  $x$  pour que la température atteinte soit de  $1223\text{ K}$ , en se plaçant dans les mêmes conditions qu'au 3).

Données à  $298\text{ K}$  (les capacités thermiques molaires standard sont supposées indépendantes de la température) :

	PbS <sub>(s)</sub>	PbO <sub>(s)</sub>	O <sub>2(g)</sub>	SO <sub>2(g)</sub>	N <sub>2(g)</sub>
$\Delta_f H^\circ$ en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-100,4	-217,4	0	-296,8	0
$C_{pm}^\circ$ en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	49,5	45,8	29,4	39,9	29,1

### Exercice 9 : Dosage calorimétrique

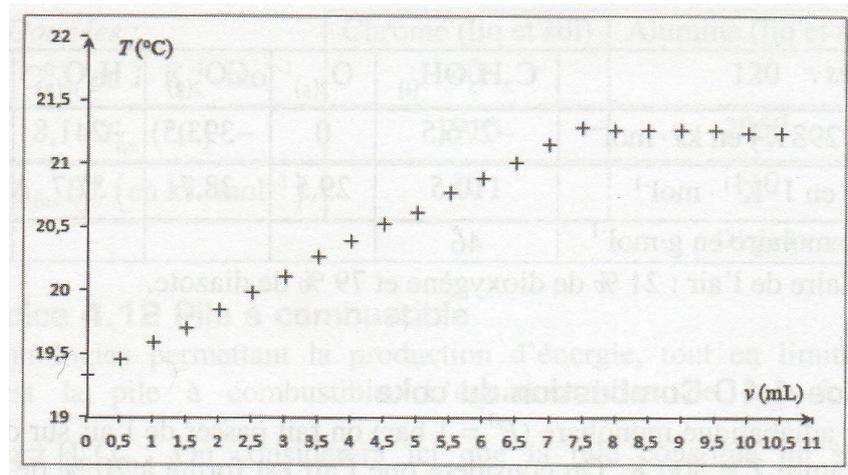
Un protocole de dosage calorimétrique de l'acide chlorhydrique est le suivant.

- **Matériel** : un vase Dewar de  $500\text{ mL}$  ; un thermocouple de précision  $0,1\text{ }^\circ\text{C}$  ; une fiole jaugée de  $200\text{ mL}$  ; une burette graduée de  $25\text{ mL}$  ; un agitateur en verre.
- **Produits** : solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_b = 4,00\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ; solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C_a$  inconnue.
- **Manipulation** : Prélever un volume  $V_a = 200\text{ mL}$  d'acide chlorhydrique en équilibre thermique avec la pièce et le verser dans le vase Dewar. Mesurer la température. Remplir la burette de la solution d'hydroxyde de sodium à la température de la pièce. Ajouter  $0,5\text{ mL}$  de cette solution dans le vase, agiter et relever la température. Procéder ainsi de  $0,5\text{ mL}$  en  $0,5\text{ mL}$  en relevant à chaque fois la température du mélange après agitation. Tracer la courbe (volume versé, température).

Données :

	Solutions aqueuses	$\text{H}^+_{(aq)} + \text{OH}^-_{(aq)} = \text{H}_2\text{O}_{(l)}$
$C_{p,v}^\circ$ en $\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}$	4,18	
$\Delta_r H^\circ$ en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		-56,2

On obtient la courbe ci-après :



- 1) On suppose que le système réactif (acide + base versée) évolue à enthalpie constante. Justifier cette hypothèse.
- 2) La réaction  $\text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$  est totale. Déterminer l'avancement  $\xi$  de cette réaction en fonction du volume  $v_b$  de base versé avant l'équivalence. En déduire la variation d'enthalpie  $\Delta H_1$  du système si les produits restaient à la température initiale  $T_i$ .
- 3) Déterminer la température  $T$  du mélange final après agitation, avant l'équivalence, en fonction de  $T_i$ ,  $v_b$ ,  $V_a$ ,  $C_b$  et de la capacité thermique volumique à pression constante  $C^\circ_{p,v}$ . Justifier l'allure de la première partie de la courbe.
- 4) Comment évolue la température après l'équivalence ? En déduire le volume de base versé à l'équivalence  $v_{b,\text{éq}}$ , puis la concentration  $C_a$  de l'acide chlorhydrique.