TD de chimie n°6 : Application du premier principe

TD : exercices n° 4 – 6 – 8

Extraits du Bulletin Officiel

Notions et contenus	Capacités exigibles
Grandeur de réaction. État standard. Enthalpie standard de réaction. État standard de référence d'un élément, enthalpie standard de formation. Loi de Hess. Effets thermiques lors d'une transformation monobare : - transfert thermique associé à la transformation chimique monobare monotherme ; - variation de température lors d'une transformation monobare adiabatique.	Déterminer une enthalpie standard de réaction à l'aide de données thermodynamiques. Interpréter le signe de l'enthalpie standard de réaction. Prévoir la température atteinte par un système siège d'une transformation physico-chimique supposée monobare et réalisée dans un réacteur modélisé comme adiabatique. Déterminer une enthalpie standard de réaction.

Exercices d'apprentissage du cours

Exercice n°1 : État standard d'un constituant physico-chimique

Pour les systèmes suivants, préciser l'état standard associé à chaque constituant physico-chimique :

1. Alliage liquide à 1000 K constitué de 30 % de cuivre Cu(liq) et de 70 % d'étain Sn(liq).
2. Solution d'acide chlorhydrique (H_3O^+, Cl^-) diluée à 0,01 mol.L^{-1} à 25°C.
3. Enceinte contenant de l'air sous pression à p = 2 bar et à 35°C.

Exercice n°2 : État standard de référence d'un élément et réactions de formation

1. Donner la définition de l'état standard de référence d'un élément.
2. Quelle est la différence principale entre l'état standard de référence et l'état standard (tout court) ?
3. Quel est l'état standard de référence de l'oxygène, de l'hydrogène, du carbone, de l'azote, du chlore, du soufre, du brome, de l'iode et de l'aluminium à 25°C ?
4. Donner la réaction de formation à 25°C des espèces chimiques suivantes :
   $H_2O_{(l)}$, $H_2O_{(g)}$, $CO_{2(g)}$, $NH_{3(g)}$, $HCl_{(g)}$, $SO_{2(g)}$ et $CH_3COOH_{(l)}$.

Donnée : le soufre existe sous deux variétés allotropiques, le soufre α ($S_{(\alpha)}$), stable pour T < 95,6°C et le soufre β ($S_{(\beta)}$), stable pour T > 95,6°C.

Exercice n°3 : Loi de Hess et écriture de cycles thermodynamiques

1. Énoncer la loi de Hess dans le cas général puis dans le cas particulier qui utilise les enthalpies standard de formation.
2. Calculer les enthalpies standard des réactions suivantes à 298 K après les avoir équilibrées :
   a) $C_2H_6(g) + O_2(g) = CO_2(g) + H_2O(g)$
   b) $C_2H_6(g) + O_2(g) = C_2H_6O(g)$

   Données : $\Delta_f H°$ (kJ.mol^{-1}) à 298 K :

$C_2H_6(g)$	$C_2H_6O(g)$	$CO_2(g)$	$H_2O(g)$
-84,7	-235,3	-393,5	-241,8

3. A partir des enthalpies standard de formation suivantes, données à 298 K, et de l'écriture de deux cycles thermodynamiques, calculer les enthalpies de liaison C-H et C-C.
   Données : $\Delta_f H°(CH_{4(g)}) = -74{,}80$ kJ.mol^{-1} ; $\Delta_f H°(C_2H_{6(g)}) = -84{,}70$ kJ.mol^{-1} ; $\Delta_f H°(C_{(g)}) = 716{,}7$ kJ.mol^{-1} ; $\Delta_f H°(H_{(g)}) = 218$ kJ.mol^{-1}.

Exercice n°4 : Réacteur adiabatique

La flamme d'un chalumeau oxy-acétylénique résulte de la combustion de l'acétylène (éthyne) C_2H_2 par du dioxygène pur. Cette réaction permet d'atteindre des températures très élevées et trouve son application

dans les opérations de soudage et d'oxycoupage. L'exothermicité de la réaction est telle que les produits de combustion ne sont pas CO_2 et H_2O car ils se décomposent en CO et H_2.

Indication : toutes les espèces considérées sont sous forme gazeuse.

1) Écrire la réaction de combustion dans ces conditions.
2) Déterminer la température maximale atteinte, les gaz étant initialement en proportions stœchiométriques à 298 K.

Données :

- *$\Delta_f H°(kJ.mol^{-1})$: $C_2H_2(g)$: 226,7 et CO(g) : -110,5*
- *Cp ($J.K^{-1}.mol^{-1}$) : CO(g) 29,14 ; $H_2(g)$ 28,82 ; $C_2H_2(g)$ 43,93 ; $O_2(g)$: 29,36.*

Exercices d'approfondissement

Exercice n°5 : Fabrication de l'acrylonitrile

On considère la réaction de synthèse de l'acrylonitrile CH_2=CH-CN liquide, à 298K à partir de cyanure d'hydrogène HCN et d'acétylène C_2H_2, tous deux gazeux.

a. Donner l'équation de cette réaction.

b. Calculer, à 298 K, l'enthalpie standard de cette réaction.

Données, à 298 K, en $kJ.mol^{-1}$:

- *enthalpies standard de formation : $\Delta_f H°(HCN(g)) = 135,2$; $\Delta_f H°(C_2H_2(g)) = 226,8$*
- *enthalpie standard de combustion : $\Delta_c H°(CH_2$=CH-CN(l)) = -1761 (l'élément azote passe à l'état de $N_2(g)$; $\Delta_c H°(C(s)) = -393,6$; $\Delta_c H°(H_2(g)) = -285,9$.*

Exercice n°6 : Liaison CO

Calculer l'enthalpie de la liaison CO dans le monoxyde de carbone. Commenter cette valeur numérique en reliant à la structure de Lewis de CO.

Données :

- *Enthalpies de liaisons en $kJ.mol^{-1}$: C-H = 412 ; C-O = 357 ; O-H = 462 ; H-H = 436.*
- *Enthalpies standard de formation en $kJ.mol^{-1}$: $CH_3OH(g) = -201,2$; $CO(g) = -110,5$.*

Exercice n°7 : Consommation automobile

a) A partir des enthalpies standard de dissociation de liaison, calculer l'enthalpie standard de formation de l'octane liquide.
b) Calculer le pouvoir calorifique massique de l'octane liquide *q* qui correspond à la quantité de chaleur que peut fournir la combustion (l'eau obtenue est gazeuse) monobare d'un gramme d'octane liquide.
c) Dans un moteur automobile, la combustion de l'octane correspond à la source chaude. Une automobile se déplace à 130 km/h quand la puissance de son moteur est de 55 ch (1ch = 736 W). Le rendement du moteur est voisin de 60 %. Calculer la consommation de cette automobile en litres de carburant (octane liquide de masse volumique ρ = 720 $kg.m^{-3}$) par 100 km parcourus.

Données : *$D_{H-H} = 436 kJ.mol^{-1}$; $D_{C-C} = 345 kJ.mol^{-1}$; $D_{C-H} = 415 kJ.mol^{-1}$*
$\Delta_{sub}H°(C_{(graphite)}) = 717 kJ.mol^{-1}$; $\Delta_{vap}H°(C_8H_{18(l)}) = 42 kJ.mol^{-1}$;
$\Delta_f H°(CO_{2(g)}) = -393,5 kJ.mol^{-1}$; $\Delta_f H°(H_2O_{(g)}) = -242 kJ.mol^{-1}$.

Exercice n°8 : Limitation de l'augmentation de température

Soit la réaction totale à 298 K sous 1 bar : $2\ NH_3(g) + 5/2\ O_2(g) = 2\ NO(g) + 3\ H_2O(g)$

a) On réalise cette réaction dans une enceinte adiabatique à la pression constante de 1 bar, les gaz étant introduits en proportions stœchiométriques à 298 K. Calculer la température en fin de réaction, en supposant celle-ci totale.

b) Afin de protéger l'installation, on doit réduire la température du mélange. Cependant, la température du réacteur (où les réactifs sont apportés en continu) doit être d'au moins 1000 K pour que la cinétique de la réaction soit suffisante. On parle alors de réaction « auto-entretenue ». Pour cela, on introduit dans l'enceinte de la vapeur d'eau en plus de l'ammoniac et du dioxygène en proportions stœchiométriques : on ajoute x moles de valeur d'eau par mole d'ammoniac. Déterminer x pour que la température finale soit égale à 1000 K.

Données :

Espèce	$H_2O(g)$	$NO(g)$	$NH_3(g)$
$\Delta_f H°(298\ K)$ en $kJ.mol^{-1}$	−243	87,9	−46,5

Capacités thermiques isobares molaires : pour un gaz parfait diatomique 29,1 $J.K^{-1}.mol^{-1}$, pour la vapeur d'eau 33,6 $J.K^{-1}.mol^{-1}$, pour l'ammoniac 35,1 $J.K^{-1}.mol^{-1}$.

Éléments de correction

Exercice n°1 :

1. Cu(liq) : Cu(liq) pur à P° et à 1000 K ; Sn(liq) : Sn(liq) pur à P° et à 1000 K.
2. H_2O(liq) (solvant) : H_2O(l) pur à P° et à 25°C ; H_3O^+(aq) (resp. Cl^-(aq)) (solutés) : H_3O^+(aq) (resp. Cl^-(aq)) supposé infiniment dilué, à la concentration C°, à P° et à 25°C
3. N_2(g) : N_2 gaz parfait pur à P° et à 35°C ; O_2(g) : O_2 gaz parfait pur à P° et à 35°C

Exercice n°2 :

2. l'**état standard** est un état de référence que l'on peut associer à n'importe quel **constituant physico-chimique d'un système** quelconque alors que l'**état standard de référence** est un état de référence que l'on peut associer à n'importe quel **élément de la classification périodique**.

4.

$$H_2\,(g) + \frac{1}{2}O_2\,(g) = H_2O\,(l)$$
$$H_2\,(g) + \frac{1}{2}O_2\,(g) = H_2O\,(g)$$
$$C\,(gr) + O_2\,(g) = CO_2\,(g)$$
$$1/2\,N_2\,(g) + \frac{3}{2}H_2\,(g) = NH_3\,(g)$$
$$\frac{1}{2}H_2\,(g) + \frac{1}{2}Cl_2\,(g) = HCl\,(g)$$
$$S(\alpha) + O_2\,(g) = SO_2\,(g)$$
$$2\,C\,(gr) + 2\,H_2\,(g) + O_2\,(g) = CH_3COOH\,(l)$$

Exercice n°3 :

2a) $C_2H_6(g) + 7/2\ O_2(g) = 2\ CO_2(g) + 3\ H_2O(g) \Rightarrow \Delta_rH° = -1427{,}7\ kJ.mol^{-1}$

2b) $C_2H_6(g) + ½\ O_2(g) = C_2H_6O(g) \Rightarrow \Delta_rH° = -150{,}6\ kJ.mol^{-1}$

3) $D_{C\text{-}H} = [\Delta_fH°(C_{(g)}) + 4\ \Delta_fH°(H_{(g)}) - \Delta_fH°(CH_{4(g)})\ ] / 4 = 416\ kJ.mol^{-1}$;

$D_{C\text{-}C} = [2\ \Delta_fH°(C_{(g)}) + 6\ \Delta_fH°(H_{(g)}) - \Delta_fH°(C_2H_{6(g)})\ ] - 6\ D_{C\text{-}H} = 330\ kJ.mol^{-1}$.

Exercice n°4 : $\Delta_rH° = -447{,}7\ kJ.mol^{-1}$; Tf = 5438 K (cycle enthalpique)

Exercice n°5 : a) $HCN(g) + C_2H_2(g) = CH_2{=}CH{-}CN(l)$

b. $\Delta_rH° = \underbrace{\Delta_fH°(CH_2=CH-CN_{(l)})}_{?} - \Delta_fH°(C_2H_{2(g)}) - \Delta_fH°(HCN_{(g)})$ (loi de Hess appliquée aux réactions de formation).

Données : les combustions !

$$\begin{cases} CH_2=CH-CN_{(\ell)} + \frac{15}{2}O_{2(g)} = 3CO_{2(g)} + \frac{3}{2}H_2O_{(\ell)} + \frac{1}{2}N_{2(g)} & \Delta_cH^\circ_1 \\ C_{(s)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)} & \Delta_cH^\circ_2 \\ H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} = H_2O_{(\ell)} & \Delta_cH^\circ_3 \end{cases}$$

Cycle thermodynamique :

$$CH_2=CH-CN_{(\ell)} + \frac{15}{4}O_{2(g)} \xrightarrow{\Delta_cH^\circ_1} 3CO_{2(g)} + \frac{3}{2}H_2O_{(\ell)} + \frac{1}{2}N_{2(g)}$$

$$-\Delta_fH^\circ \downarrow \qquad \uparrow 3\Delta_cH^\circ_2 + \frac{3}{2}\Delta_cH^\circ_3$$

$$3C_{(s)} + \frac{3}{2}H_{2(g)} + \frac{1}{2}N_{2(g)} + \frac{15}{4}O_{2(g)} \qquad \left(\frac{15}{4}=3+\frac{3}{4}\right)$$

$$\Delta_cH^\circ_1 = -\Delta_fH^\circ + 3\Delta_cH^\circ_2 + \frac{3}{2}\Delta_cH^\circ_3 \quad \text{(loi de Hess)}$$

Conclusion : $\boxed{\Delta_rH^\circ = \left(3\Delta_cH^\circ_2 + \frac{3}{2}\Delta_cH^\circ_3 - \Delta_cH^\circ_1\right) - \Delta_fH^\circ(C_2H_{2(g)}) - \Delta_fH^\circ(HCN_{(g)})}$

AN. $\Delta_rH^\circ = -639{,}5 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Exercice n°7 :

a) L'enthalpie standard de formation de l'octane liquide se calcule grâce au cycle :

$$\begin{array}{ccc} 9H_{2(g)} + 8C_{(gr)} & \xrightarrow{\Delta_fH^0(C_8H_{18(\ell)})} & C_8H_{18(\ell)} \\ \downarrow 9D_{H-H} \quad \downarrow 8\Delta_{sub}H^0(C_{(gr)}) & & \uparrow -\Delta_{vap}H^0(C_8H_{18(\ell)}) \\ 18H_{(g)} + 8C_{(g)} & \xrightarrow[-18D_{C-H}]{-7D_{C-C}} & C_8H_{18(\ell)} \end{array}$$

Rq : Il n'y a que 7 liaisons *C-C* dans l'octane.

(g)

$$\Delta_fH^0(C_8H_{18(\ell)}) = 9D_{H-H} + 8\Delta_{sub}H^0(C_{(gr)}) - 7D_{C-C} - 18D_{C-H} - \Delta_{vap}H^0(C_8H_{18(\ell)})$$

On trouve : $\Delta_fH^0(C_8H_{18(\ell)}) = -267 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

La combustion de l'octane correspond à la réaction :

$$C_8H_{18(\ell)} + 25/2\,O_{2(g)} \longrightarrow 8CO_{2(g)} + 9H_2O_{(g)} : \Delta_rH^0 = -5\,059 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

b) Le pouvoir calorifique massique de l'octane liquide est $q = -\dfrac{\Delta_rH^0}{M_{C_8H_{18}}} = 44{,}4 \text{ kJ.g}^{-1}$.

Q = - n Δ_rH° avec n la quantité correspondant à 1g d'octane liquide donc n = 1/M(octane)

c) Dans un moteur automobile la combustion de l'octane correspond à la source chaude, donc $Q_C = -n_{C_8H_8}\Delta_rH^0 > 0$ (car reçu par le moteur). Le rendement est $\eta = \dfrac{-W}{Q_C}$ où $-W = P\Delta t$ et $\Delta t = d/v$ (ici : $P = 55\times736 = 40{,}5$ kW ; $d = 100$ km et $v = 130 \text{ km.h}^{-1}$ soit $\Delta t = 2770$ s).

On trouve la quantité d'octane consommée $n_{C_8H_{18}} = -\dfrac{Pd}{\eta v\Delta_rH^0} = 36{,}9$ moles, correspondant à une consommation de $V = \dfrac{n_{C_8H_{18}}M_{C_8H_{18}}}{\rho} = 5{,}8$ L pour 100 km.