Thermochimie : premier principe.

Exercice 1.

La loi de Kirchhoff donne : $\dfrac{d\Delta_r H^\circ}{dT} = \Delta C_p^\circ = \sum_i \nu_i C_{pm}^\circ$

$$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \Delta_r C_p^\circ (T_2 - T_1)$$
$$= \Delta_r H^\circ(T_1) + \left(C_{pm}(CO_{2,g}) - C_{pm}(O_{2,g}) - C_{pm}(C_s)\right)(T_2 - T_1)$$
$$= -393,5 + (37,1 - 2,4 - 8,5)\,10^{-3}\,(1000 - 298)$$

$$\underline{\Delta_r H^\circ(T_2) = -394,1 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

On pourra bien considérer ΔH° indépendant de T (approximation d'Ellingham)

Exercice 2

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3.$$

Etat initial	n_0	$5n_0$		$n_0 = 1$ mmol.
Etat final	$n_0 - \xi_f$ $''$ $0,8\,n_0$	$5n_0 - 3\xi_f$ $''$ $4,4\,n_0$	$2\xi_f = 0,4\,n_0$ $(\xi_f = 0,2\,n_0)$	

La transformation étant réalisée à $P = ct$.

$$Q = Q_P = \Delta H = \int_{\xi_i}^{\xi_f} \left.\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,P} d\xi = \int_{\xi_i}^{\xi_f} \Delta_r H\, d\xi = \int_{\xi_i}^{\xi_f} \Delta_r H^\circ d\xi.$$

$$\boxed{\begin{aligned} Q = \Delta_r H^\circ \xi_f &= \Delta_r H^\circ \times 0,2 . n_0 \\ &= -105 \times 10^{3} \times 0,2 \times 10^{-3} \\ &= -21,0\text{ J}. \end{aligned}}$$

Exercice 3.

Réaction de combustion de l'éthane.

$$C_2H_6 + \alpha O_2 = \beta CO_2 + \gamma H_2O.$$

Conservation des él.
$\beta = 2$
$\gamma = 3$
$\alpha = \frac{7}{2}$

$$C_2H_{6(g)} + \frac{7}{2} O_{2(g)} = 2 CO_{2(g)} + 3 H_2O_{(l)}$$

Loi de Hess : $\Delta_r H° = 2\Delta_f(CO_2) + 3\Delta_f(H_2O) - \Delta_f(C_2H_6) - \frac{7}{2}\underbrace{\Delta_f(O_2)}_{0}$

$= 2(-393,5) + 3(-285,8) - (-84,7)$

$\underline{\Delta_r H° = -1\,559,7 \text{ kJ.mol}^{-1}.}$

Exercice 4 :

1 - $SO_2(g) + 2H_2S(g) = 3S(l) + 2H_2O(g)$

$\Delta_r H° = 2\Delta_f H°(H_2O) + 3\Delta_f H°(S_l) - \Delta_f H°(SO_2(g)) - 2\Delta_f H°(H_2S($

$= 2(-241,8) + 3(11,8) - (-296,8) - 2(-20,6)$

$\underline{= -110,2 \text{ kJ mol}^{-1}.}$

2 - $N_2 + 3H_2 = 2NH_3.$

$\Delta_r H°(298K) = 2\Delta_f H°(NH_3) - \underbrace{\Delta_f H°(N_2)}_{0} - 3\underbrace{\Delta_f H°(H_2)}_{0}$

$= 2(-46,210)$

$= -92,420 \text{ kJ mol}^{-1}.$

Réaction exothermique.

$\Delta_r H°(T_2) = \Delta_r H°(T_1) + \Delta_r C_p°(T_2 - T_1)$

$= -92,420 + (2 \times 28,05 - 3 \cdot 28,91 - 29,63)(770 - 298) \times 10^{-3}$

$= -120,863 \text{ kJ mol}^{-1}$

Exercice 5.

Raisonnement très classique A SAVOIR REFAIRE.
Le point crucial est de bien définir les différents états.

$$CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g)\ \left(+N_2(g)\right) = CO_2(g)\ \left(+N_2(g)\right)$$

ⓐ

	CO	O_2	N_2	CO_2
initial	n	$\frac{1}{2}n$		0
final	$\underset{\overset{\parallel}{0}}{n-\xi_f}$	$\frac{n}{2}-\frac{\xi_f}{2}=0$		$\xi_f = n$

ⓑ

	CO	O_2	N_2	CO_2
initial	n	$\frac{n}{2}$	$4\times\frac{n}{2}=2n$	0
final	0	0	$2n$	n

ⓒ

	CO	O_2	N_2	CO_2
initial	n	n^*	$4n^*$	0
final	$n-\xi_f=0$	$n-\frac{\xi_f}{2}=\frac{n}{2}$	$4n$	n

$*\quad n_{CO,\,initial} = \frac{P}{RT}V_{CO}$

$$\begin{aligned} n_{N_2,\,init} + n_{O_2,\,init} &= 4\,n_{O_2,\,init} + n_{O_2,\,init} \\ &= 5\,n_{O_2\,init} \\ &= \frac{P}{RT}V_{air} \\ &= \frac{P}{RT}5V_{CO} \\ &= 5\,n_{CO,\,init}. \end{aligned}$$

Donc $n_{O_2\,init} = n_{CO\,init}$.

Cas a

$$\begin{tikzcd} \text{Etat initial} \arrow[rr, "\text{adiab.}", "\text{monobare}"'] \arrow[dr, "\mathcal{T}\text{ chimique}"', "\Delta H_1"] & & \text{Etat final.} \\ & \text{Etat "intermédiaire"} \arrow[ur, "\mathcal{T}\text{ physique}"', "\Delta H_2"] & \end{tikzcd}$$

Etat initial :
$CO\quad n$
$O_2\quad \frac{n}{2}$
$C_{p_i} = n\,C_{pm_{CO}} + \frac{n}{2}C_{pm\,O_2}$
$P,\ T_i$

Etat final :
$CO_2\quad n$
$P,\ T_f$
$C_{pf} = n\,C_{pm\,CO_2}$

Etat "intermédiaire" :
$CO_2,\ n$
$P,\ T_1.$

$\Delta H = Q_p$ (P isobare)

$= 0$ (P adiabatique)

$= \Delta H_1 + \Delta H_2$ car H est une fonction d'état.

$= \xi_f \cdot \Delta_r H(T_i) + C_{pf}(T_f - T_i)$

$= n\, \Delta_r H^\circ(T_i) + n\, C_{pm\,CO_2}(T_f - T_i)$

Donc $\boxed{T_f = T_i - \dfrac{\Delta_r H^\circ(T_i)}{C_{pm\,CO_2}}}$

AN $T_f = 25 + \dfrac{283 \cdot 10^3}{37{,}13} = 7\,647\ ^\circ C$.

Cas b. État initial $\longrightarrow$ État final.

État initial :

CO n

O_2 $\frac{n}{2}$

N_2 $2n$

$C_{pi} = n\, C_{pm\,CO} + \frac{n}{2} C_{pm\,O_2} + 2n\, C_{pm,N_2}$

P, T_i

État final :

CO_2 n

N_2 $2n$

$C_{pf} = n\, C_{pm\,CO_2} + 2n\, C_{pm\,N_2}$

P, T_f.

ΔH_1 → État intermédiaire (de calcul) → $\Delta H_2'$

CO_2 n

N_2 $2n$

C_{pf}

P, T_i.

Seul change C_{pf} et $\Delta H_2'$

$\boxed{T_f = T_i - \dfrac{\Delta_r H^\circ(T_i)}{C_{pm\,CO_2} + 2 C_{pm\,N_2}}}$

AN $T_f = 25 + \dfrac{283 \cdot 10^3}{37{,}13 + 2 \times 29{,}12} = 2\,992\ ^\circ C$.

Cas c État initial.

CO n
O_2 n
N_2 $4n$

$C_{pi} = n C_{pm} CO + n C_{pm} O_2 + 4n C_{pm} N_2$

$P, \underline{T_i}$

État final

O_2 $\frac{n}{2}$
N_2 $4n$
CO_2 n

$C_{pf} = \frac{n}{2} C_{pm} O_2 + 4n C_{pm} N_2 + n C_{pm}$

P, T_f.

ΔH_1

État intermédiaire de calcul

O_2 $\frac{n}{2}$
N_2 $4n$
CO_2 n
$P \; \underline{T_i}$

$\Delta H_2''$

Seul Cpf change.

$$\boxed{T_f = T_i - \frac{\Delta_r H^\circ(T_i)}{\frac{1}{2} C_{pm} O_2 + 4 C_{pm} N_2 + C_{pm} CO_2}}$$

$$\text{AN} \quad T_f = 25 + \frac{283.10^3}{37,13 + 4.29,12 + \frac{1}{2}\,29,36} = 1707 \text{ °C}.$$

Exercice 6.

État initial.
P_i, V, T_i
CH_3OH $n = \frac{m}{M}$.
O_2 excès.
P_V.

$\xrightarrow[\text{isochore}]{\text{C adiabatique}}$

État final.
P_f, V, T_f.
CO_2 n
H_2O $2n$
O_2 excès.

Transformation physique
ΔU_1

État "intermédiaire" (de calcul)
V, T_f
CH_3OH n
O_2 excès
P'

Transformation chimique à T_f
ΔU_2

Transformation isochore. $Q = Q_V = \Delta U = 0$.

Or $\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2$ car U est une fonction d'état.

$\Delta U_1 = \Gamma_V (T_f - T_i)$ (évolution "physique" à composition constante)

$$\Delta U_2 = \int_{\xi_i = 0}^{\xi_f = n} \left.\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V} d\xi .$$

Or pour les systèmes étudiés U ne dépend que de T

$$\left.\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V} = \left.\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T} = \Delta_r U = \Delta_r U^\circ$$

$$\Delta U_2 = n \Delta_r U^\circ$$

Or $\Delta_r H^\circ = \Delta_r U^\circ + \sum_{i\ gaz} \nu_i RT = \Delta_r U^\circ + \left(1 - \frac{3}{2}\right) RT$

Donc $\Delta_r U^\circ = \Delta_r H^\circ + \frac{1}{2} RT$.

Ainsi $0 = \Gamma_V (T_f - T_i) + n\left(\Delta_r H^\circ (T_f) + \frac{1}{2} R T_f\right)$

Donc

$$\Delta_r H^\circ (T_f) = -\frac{\Gamma_V}{n}(T_f - T_i) - \frac{RT_f}{2}$$

$$= -\frac{5,58\ 10^3}{\frac{0,4867}{32,04}} (25,54 - 23,56) - \frac{8,314(25,54+273}{2}$$

$$= -728,6\ 10^3\ \text{J mol}^{-1}.$$