TD n°5
Thermodynamique de la transformation chimique

Exercice 1 : Grandeurs de mélange ⋆ | ⚓

Un récipient, placé dans un thermostat à la température T, est divisé en deux compartiments par une paroi amovible. Le premier compartiment, de volume V_1, contient n_1 mole de diazote à la pression P_1. Le second compartiment, de volume V_2, contient n_2 mole de dioxygène à la pression P_2.
Données : $V_1 = 0{,}2\,\text{L}$, $V_2 = 0{,}3\,\text{L}$, $n_1 = 10^{-2}\,\text{mol}$, $n_2 = 2\times10^{-2}\,\text{mol}$, $T = 300\,\text{K}$.

1. Déterminer l'enthalpie libre initiale G_i du système constitué des deux gaz séparés par la paroi.

On retire maintenant la paroi.

2. Déterminer l'enthalpie libre finale G_f du système après que les deux gaz se soient mélangés.
3. En déduire l'enthalpie libre de mélange $\Delta_{mél}G = G_f - G_i$. Faire l'application numérique.

Exercice 2 : Solution idéale de Benzène et de Toluène ⋆ | ⚓

Le benzène et le toluène sont deux hydrocarbures aromatiques, liquides à température ambiante, de formules respectives C_6H_6 et C_7H_8. Associées, les phases liquides forment un mélange qui peut être considéré comme idéal. On réalise un mélange de 234 g de benzène et de 184 g de toluène à 25 °C.
Données : $M_H = 1\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $M_C = 12\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1. Exprimer les potentiels chimiques du benzène liquide pur et du toluène liquide pur sous 1 bar.
2. Exprimer les potentiels chimiques du benzène liquide et du toluène liquide dans le mélange, à la même pression.

Pour une fonction X, on appelle grandeur de mélange la différence $\Delta_{mél}X = X_f - X_i$ entre l'instant final et l'instant initial.

3. Déterminer $\Delta_{mél}X$ correspondant au mélange de ces deux hydrocarbures dans les conditions de l'expérience.

Exercice 3 : Combinaison de réactions ⋆ | ⚓

On considère les réactions ci-dessous entre le cuivre, le dioxygène et l'oxyde de cuivre (I) :

$$(1)\quad 4\,Cu_{(s)} + O_{2(g)} \rightleftarrows 2\,Cu_2O_{(s)} \quad (\Delta_r H_1^\circ = -333\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$

$$(2)\quad 2\,Cu_2O_{(s)} + O_{2(g)} \rightleftarrows 4\,CuO_{(s)} \quad (\Delta_r H_2^\circ = -287\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$

1. Déterminer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H_3^\circ$ de la réaction suivante :

$$(3)\quad 2\,Cu_{(s)} + O_{2(g)} \rightleftarrows 2\,CuO_{(s)}$$

2. Cette réaction est-elle endothermique ou exothermique ?

Exercice 4 : Réduction d'un oxyde de fer ⋆ | ⚓

L'hématite $Fe_2O_{3(s)}$ est réduite en magnétite $Fe_3O_{4(s)}$ par le monoxyde de carbone.

1. Écrire l'équation de la réaction pour une mole de monoxyde de carbone gazeux.
2. Grâce aux données thermochimiques, calculer les grandeurs standard de réaction $\Delta_r H^0$, $\Delta_r S^0$ et $\Delta_r G^0$ de cette réaction à 298 K. Commenter les signes des grandeurs.
3. Déterminer la valeur de l'enthalpie libre standard de réaction à 500 K, en supposant que les enthalpie et entropie standard de réaction ne dépendent pas de la température (hypothèse d'Ellingham).

Données (à 298 K) :

	$CO_{2(g)}$	$CO_{(g)}$	$Fe_2O_{3(s)}$	$Fe_3O_{4(s)}$
$\Delta_f H^0$ (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	−394	−111	−823	−1121
S_m^0 (en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)	214	198	90	146

Exercice 5 : Enthalpie de formation et énergies de dissociation ⋆⋆ | ⚓ ⚓

1. Comment interpréter l'évolution des enthalpies de dissociation des liaisons N − H, O − H et F − H ?
2. Calculer les enthalpies de formation du fluorure d'hydrogène $HF_{(g)}$, de la vapeur d'eau et de l'ammoniac $NH_{3(g)}$.

Données : Valeurs de $\Delta_{dis}H^0$ en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 298 K

N − H	O − H	F − H	H − H	N ≡ N	O = O	F − F
389	463	565	435	944	496	155

Exercice 6 : Mesure d'enthalpie par calorimétrie ⋆⋆ | ⚓ ⛑ ⚠

Un calorimètre formé d'un vase calorimétrique en aluminium de capacité thermique à pression constante $C_c = 70\,\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ contient une masse initiale $m_e = 400\,\text{g}$ d'eau à la température $T_i = 50\,°\text{C}$. La capacité thermique massique standard de l'eau à pression constante est notée c_e^0. On ajoute une masse $m_g = 100\,\text{g}$ de glace à la température $T_g = 0\,°\text{C}$. Après évolution adiabatique monobare, durant laquelle toute la glace a fondu, la température finale et de $T_f = 24{,}8\,°\text{C}$.
Données : pour l'eau liquide, $c_e^0 = 4{,}18\,\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$ et $M_e = 18\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1. Donner l'expression et la valeur des variations d'enthalpie ΔH_e et ΔH_c de la masse d'eau liquide initiale et du calorimètre au cours de la transformation.

On définit la masse équivalente en eau du calorimètre par $m_{eq} = \dfrac{C_c}{c_e^0}$.

2. Quel est l'intérêt de cette définition ?
3. Donner l'expression de la variation d'enthalpie ΔH_g de la glace. On notera $\Delta_{fus}H^0$ l'enthalpie standard de fusion de la glace.
4. En supposant que la variation de l'enthalpie du système complet est nulle, que vaut $\Delta_{fus}H^0$? On donnera la valeur massique et la valeur molaire.

Exercice 7 : Température de fin de réaction ★★ | ♝ ⚠ ⚠

Une étape importante de la synthèse industrielle de l'acide sulfurique est l'étape d'oxydation du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre par le dioxygène de l'air. Cette réaction se fait vers $T_r = 700\,\mathrm{K}$, sous une pression $P^0 = 1\,\mathrm{bar}$ et s'écrit :

$$2\,SO_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2\,SO_{3(g)}$$

Données : (à $T = 298\,\mathrm{K}$)

	$SO_{2(g)}$	$O_{2(g)}$	$SO_{3(g)}$	$N_{2(g)}$
$\Delta_f H^0$ (en $\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$)	-297	-	-396	-
$C^0_{p,m}$ (en $\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$)	$39,9$	$29,4$	$50,7$	$29,1$

1. Calculer, à $T = 298\,\mathrm{K}$, l'enthalpie standard de réaction.
2. On donne à $T_R = 700\,\mathrm{K}$, $\Delta_r H^0(T_r) = -201\,\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$. Quelle remarque peut-on faire ?

On réalise la réaction à T_r à partir de 10 moles de $SO_{2(g)}$, 10 moles de $O_{2(g)}$ et 40 moles de $N_{2(g)}$. L'équilibre est atteint lorsque 9 moles de $SO_{3(g)}$ ont été produites.

3. Donner l'avancement de la réaction et la composition complète du système à l'équilibre.
4. En supposant que la réaction se déroule dans un réacteur monobare adiabatique, déterminer la température du système atteinte en fin de réaction.