

## 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 :**  $V_1 = 0,2 \text{ L}$ ,  $V_2 = 0,3 \text{ L}$ ,  $n_1 = 1 \times 10^{-2} \text{ mol}$ ,  $n_2 = 2 \times 10^{-2} \text{ mol}$ ,  $T = 300 \text{ K}$ .

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  $\text{C}_6\text{H}_6$  et  $\text{C}_7\text{H}_8$ . 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  $25^\circ\text{C}$ .

**Données :**  $M_H = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $M_C = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

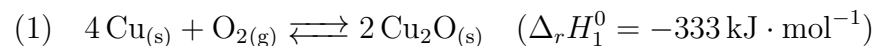
1. Exprimer les potentiels chimiques du benzène liquide pur et du toluène liquide pur sous 1 bar.
2. Exprimer les potentiels chimiques du benzène liquide et du toluène liquide dans le mélange, à la même pression.

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.

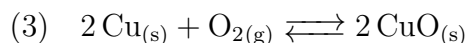
3. Déterminer  $\Delta_{mél}X$  correspondant au mélange de ces deux hydrocarbures dans les conditions de l'expérience.

#### Exercice 3 : Combinaison de réactions

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



1. Déterminer l'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H_3^0$  de la réaction suivante :



2. Cette réaction est-elle endothermique ou exothermique ?

## Exercice 4 : Réduction d'un oxyde de fer

L'hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$  est réduite en magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$  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) :

	$\text{CO}_{2(g)}$	$\text{CO}_{(g)}$	$\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$	$\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$
$\Delta_f H^0$ (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  $\text{HF}_{(g)}$ , de la vapeur d'eau et de l'ammoniac  $\text{NH}_{3(g)}$ .

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	$\text{N} \equiv \text{N}$	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  $T_i = 50^\circ\text{C}$ . 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  $T_g = 0^\circ\text{C}$ . Après évolution adiabatique monobare, durant laquelle toute la glace a fondu, la température finale est de  $T_f = 24,8^\circ\text{C}$ .

Données : pour l'eau liquide,  $c_e^0 = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$  et  $M_e = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

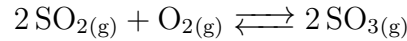
1. Donner l'expression et la valeur des variations d'enthalpie  $\Delta H_e$  et  $\Delta H_c$  de la masse d'eau liquide initiale et du calorimètre au cours de la transformation.

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

2. Quel est l'intérêt de cette définition ?
3. Donner l'expression de la variation d'enthalpie  $\Delta H_g$  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 (d'après ENSTIM)

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  $T_r = 700$  K, sous une pression  $P^0 = 1$  bar et s'écrit :



Données : (à  $T = 298$  K)

	$\text{SO}_{2(g)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{SO}_{3(g)}$	$\text{N}_{2(g)}$
$\Delta_f H^0$ (en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	-297	-	-396	-
$C_{p,m}^0$ (en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	39,9	29,4	50,7	29,1

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

On réalise la réaction à  $T_r$  à partir de 10 moles de  $\text{SO}_{2(g)}$ , 10 moles de  $\text{O}_{2(g)}$  et 40 moles de  $\text{N}_{2(g)}$ . L'équilibre est atteint lorsque 9 moles de  $\text{SO}_{3(g)}$  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.