

## TD Ch Th1 et Th2 : Grandeurs de réaction et potentiel chimique

### Exercice 1\* : Combinaison de réactions

On donne les enthalpies standard des réactions suivantes :



- 1) En déduire l'enthalpie standard de réaction de la réaction (3)  $2\text{Cu}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{CuO}_{(s)}$
- 2) La réaction est-elle endothermique ou exothermique?

### Exercice 2\* : Composés soufrés

Nous nous proposons de calculer l'enthalpie standard de formation du composé mixte COS à partir de données thermodynamiques sur le dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  et le sulfure de carbone  $\text{CS}_2$ .

Données à 300K:  $\Delta_f H^0(\text{CO}_{2(g)}) = -393 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta_f H^0(\text{CS}_{2(l)}) = 88 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta_f H^0(\text{C}_{(g)}) = 717 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Masses molaires atomiques :  $M(\text{C}) = 12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $M(\text{O}) = 16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $M(\text{S}) = 32 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

- 1) Calculer l'enthalpie molaire standard de formation du sulfure de carbone gazeux sachant que son enthalpie massique de vaporisation est de  $380 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ .
- 2) Considérons la réaction :  $\text{CO}_{2(g)} + \text{CS}_{2(g)} = 2\text{COS}_{(s)}$ .  
Son enthalpie standard de réaction est de  $-8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . En déduire l'enthalpie molaire standard de formation de  $\text{COS}_{(s)}$ .

### Exercice 3\*\* : Consommation d'essence

On assimile le super à de l'isooctane de formule brute  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ . Pour une automobile de puissance  $P = 60 \text{ ch}$  ( $1 \text{ ch} = 736 \text{ W}$ ) se déplaçant à la vitesse stabilisée de  $v = 125 \text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$  sur autoroute, le conducteur indique une consommation de  $7,3 \text{ L}$  pour  $100 \text{ km}$  parcourus.

- 1) Calculer, à l'aide des données ci-dessous, l'enthalpie standard de combustion de l'isooctane.
- 2) Quelle est la quantité d'isooctane en mol consommée sur  $100 \text{ km}$  ?
- 3) Quelle est l'énergie thermique libérée par la combustion sur cette distance ?
- 4) Quel est le rendement du moteur ?

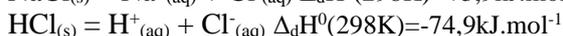
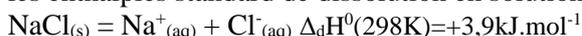
Données :

- enthalpies standard de formation à 298K  $\Delta_f H^0(\text{CO}_{2(g)}) = -394 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) = -242 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  
 $\Delta_f H^0(\text{C}_8\text{H}_{18(l)}) = -270 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- masse volumique et masse molaire de  $\text{C}_8\text{H}_{18}$  :  $\rho = 720 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $M = 114 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

### Exercice 4\* : Enthalpie standard de formation de $\text{Na}^+_{(aq)}$ et $\text{Cl}^-_{(aq)}$

Déterminer les enthalpies standard de formation des ions  $\text{Na}^+_{(aq)}$  et  $\text{Cl}^-_{(aq)}$  en solution aqueuse à  $25^\circ\text{C}$  connaissant :

- les enthalpies standard de formation  $\Delta_f H^0(\text{NaCl}_{(s)}) = -411,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta_f H^0(\text{HCl}_{(s)}) = -92,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;
- les enthalpies standard de dissolution en solution aqueuse :



### Exercice 5\* : Calorimétrie

Un calorimètre de capacité thermique  $C_{cal}=70 \text{ J.K}^{-1}$  contient une masse initiale  $m_e=400\text{g}$  d'eau à la température initiale  $T_{i,e}=50,0^\circ\text{C}$ . On ajoute une masse  $m_g=100\text{g}$  de glaçons à la température  $T_{i,g}=0^\circ\text{C}$ . Après évolution monobare adiabatique du système, durant laquelle la glace a fondu, la température finale est  $T_f=24,8^\circ\text{C}$ .

En déduire l'enthalpie massique et l'enthalpie molaire de fusion de la glace.

Données:  $c_{p,m}^0(\text{eau})=4,18\text{kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$  et  $M(\text{H}_2\text{O})=18\text{g.mol}^{-1}$

### Exercice 6\*\*\* : Combustion du gaz de ville – (Température de flamme)

Déterminer la température de flamme adiabatique lors de la combustion du gaz de ville (essentiellement constitué de méthane  $\text{CH}_4$ ) dans l'air.

Le mélange initial ne contient que du méthane, du dioxygène et du diazote à la température initiale  $T_i=298\text{K}$ . L'air est introduit de façon à ce que le méthane et le dioxygène soient dans les proportions stœchiométriques. (On rappelle que l'air contient une mole de dioxygène pour 4 moles de diazote.) Le diazote n'est pas consommé et la réaction est supposée totale.

Données :  $C_{p,m}^0(\text{N}_{2(g)})=31,2 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ;  $C_{p,m}^0(\text{O}_{2(g)})=34,2 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$   
 $C_{p,m}^0(\text{CO}_{2(g)})=37,1 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ;  $C_{p,m}^0(\text{H}_2\text{O}_{(g)})=33,5 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ;  $C_{p,m}^0(\text{H}_2\text{O}_{(l)})=75,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$   
Enthalpie standard de combustion du méthane à 298K :  
 $\text{CH}_{4(g)} + 2\text{O}_{2(g)} = \text{CO}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$   $\Delta_{\text{Comb}}H^0(298\text{K}, \text{CH}_{4(g)})=-890\text{kJ.mol}^{-1}$   
Enthalpie de vaporisation de l'eau :  $\Delta_{\text{vap}}H^0(\text{H}_2\text{O}_{(l)})=+43,8\text{kJ.mol}^{-1}$ ;

### Exercice 7\*\*\* : Réacteur en continu- (Avancement et température de flamme)

En phase gazeuse, l'oxydation du dioxyde de soufre se fait avec le dioxygène de l'air selon la réaction :  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ . On donne l'enthalpie standard de réaction à 750K :  $\Delta_r H^0 = -196,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

100 mol de mélange gazeux sortant d'un four à  $T_1=750\text{K}$  se répartissent en 8 mol de  $\text{SO}_2$ , 12 mol de  $\text{O}_2$  et 80 mol de  $\text{N}_2$ . Ce mélange est introduit en continu dans un convertisseur fonctionnant en régime stationnaire à pression constante de 1bar.

- 1) Le convertisseur fonctionne de façon isotherme à 750K. On observe en sortie que 98% du  $\text{SO}_2$  est oxydé en  $\text{SO}_3$ . Calculer la valeur de l'avancement  $\xi_1$  et la chaleur échangée par le convertisseur avec l'extérieur.
- 2) Le convertisseur fonctionne de façon adiabatique. On observe en sortie que 60% du  $\text{SO}_2$  est oxydé en  $\text{SO}_3$  et une température  $T_2$ . Calculer la valeur de l'avancement  $\xi_2$  et la température de sortie  $T_2$ .

Données :  $C_{p,m}^0(\text{SO}_{2(g)})=47,8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ;  $C_{p,m}^0(\text{O}_{2(g)})=31,6 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$   
 $C_{p,m}^0(\text{SO}_{3(g)})=65,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ;  $C_{p,m}^0(\text{N}_{2(g)})=29,8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

### Exercice 8\*\* : Equilibre liquide-vapeur de l'eau (potentiel chimique, Ch ThCh 2)

Dans le domaine de stabilité de l'eau liquide, celle-ci est en équilibre avec la vapeur d'eau, à la pression de vapeur saturante  $P_{\text{sat}}$  qui dépend de la température par la relation  $\log_{10}(P_{\text{sat}})=17,07-2768/T-3,75\log_{10}(T)$  avec  $P_{\text{sat}}$  en bar et T en Kelvin.

- 1) En un point quelconque de la courbe  $P_{\text{sat}}(T)$ , donner la relation entre les potentiels chimiques du corps pur dans chaque phase. Calculer la différence  $\mu_l^o - \mu_v^o$  à  $T=400\text{K}$ .
- 2) On dispose d'un mélange eau liquide-eau vapeur à  $T=400\text{K}$ , sous  $P=3,0\text{bar}$ . Ce mélange peut-il être en équilibre ?
- 3) Calculer la différence  $\mu_l - \mu_v$  à  $T=400\text{K}$ , sous  $P=3,0\text{bar}$  et prévoir l'évolution du système.

Réponses :

Ex 1 : 1)  $\Delta_f H^\circ_\xi = (\Delta_f H^\circ_1 + \Delta_f H^\circ_2)/2 = -310 \text{ kJ.mol}^{-1}$  2)  $\Delta_f H^\circ_\xi < 0$  réaction exothermique.

Ex 2 : 1)  $\Delta_f H^\circ(\text{CS}_2(\text{g})) = 117 \text{ kJ.mol}^{-1}$  2)  $\Delta_f H^\circ(\text{COS}(\text{s})) = -142 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Ex 3 : 1)  $\Delta_{\text{comb}} H^\circ(\text{C}_8\text{H}_{18}) = -5060 \text{ kJ.mol}^{-1}$  2)  $n = pV/M = 46,1 \text{ mol}$

3)  $\tilde{Q} = n \Delta_{\text{comb}} H^\circ = 233 \text{ MJ}$  4)  $r = P \Delta t / \tilde{Q} = PD \Delta t / \tilde{Q} = 0,546$  avec  $D = 100 \text{ km}$ .

Ex 4 :  $\Delta_f H^\circ(\text{Cl}^{\text{(aq)}}) = \Delta_f H^\circ(\text{HCl}(\text{s})) + \Delta_f H^\circ(\text{HCl}(\text{s})) = -167,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$   $\Delta_f H^\circ(\text{Na}^{\text{(aq)}}) = -240,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Ex 5 :  $\Delta_{\text{fus, massique}} H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 335 \text{ kJ.kg}^{-1}$   $\Delta_{\text{fus, molaire}} H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 6,03 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Ex 6 :  $T_f = 2549 \text{ K}$

Ex 7 : 1)  $\xi_1 = 3,92 \text{ mol}$  ;  $\tilde{Q}_p = -769,5 \text{ kJ}$  2)  $\xi_2 = 2,40 \text{ mol}$  ;  $T_2 = 899 \text{ K}$

Ex 8 : 1)  $\mu_0^l - \mu_0^v = RT \ln(P^{\text{sat}}/P^0) = 3,00 \text{ kJ.mol}^{-1}$

2)  $P = 3,0 \text{ bars} > P^{\text{sat}}(400\text{K}) = 2,47 \text{ bars}$  donc le mélange ne peut pas être en équilibre

3)  $\mu_l - \mu_v = RT \ln(P^{\text{sat}}/P) = -650 \text{ J.mol}^{-1} > 0$  donc évolution dans le sens de la liquéfaction de la vapeur d'eau.