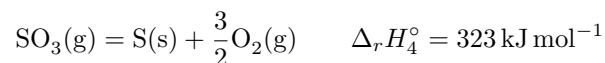


TD 6 : Thermochimie

Exercice 1: Combinaisons linéaires (★)

1. On effectue la combinaison linéaire $2 + 3 - 1$:



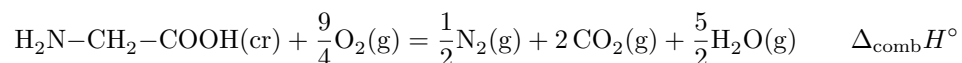
Comme $\text{S}(\text{s})$ et $\text{O}_2(\text{g})$ sont les états standard de référence des éléments soufre et oxygène, on a

$$\Delta_r H_4^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{S}(\text{s})) + \frac{3}{2}\Delta_f H^\circ(\text{O}_2(\text{g})) - \Delta_f H^\circ(\text{SO}_3(\text{g})) = -\Delta_f H^\circ(\text{SO}_3(\text{g}))$$

On en déduit $\Delta_f H^\circ(\text{SO}_3(\text{g})) = -323 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Exercice 2: Combustion de la glycine (★)

1. On écrit la réaction pour une mole de glycine :



$\text{N}_2(\text{g})$ et $\text{O}_2(\text{g})$ étant des états standard de référence, on a par application de la loi de Hess :

$$\Delta_{\text{comb}} H^\circ = \frac{5}{2}\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) + 2\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) - \Delta_f H^\circ(\text{glycine}(\text{cr})) = -887 \text{ kJ mol}^{-1}$$

2. On calcule la quantité de glycine introduite :

$$M_{\text{glycine}} = 75 \text{ g mol}^{-1} \quad \text{et} \quad n_{\text{glycine}} = \frac{m_{\text{glycine}}}{M_{\text{glycine}}} = 2 \text{ mol}$$

Le réactif limitant est donc O_2 . L'avancement maximal est

$$\xi_{\text{max}} = \frac{16}{9} = 1,78 \text{ mol}$$

La variation d'enthalpie du système au cours de la combustion est donc

$$\Delta H = \xi_{\text{max}} \Delta_{\text{comb}} H^\circ = -1577 \text{ kJ}$$

Remarque : Cela suppose équilibre thermique et mécanique ($P_i = P_f$ et $T_i = T_f$) et on néglige l'influence de la pression sur l'enthalpie de réaction : $\Delta_r H(T, P) \approx \Delta_r H^\circ(T)$.

Exercice 3: Enthalpie standard de formation de Na^+ et Cl^- (★)

1. Pour la réaction 2, comme H^+ est un état standard de référence, on a

$$\Delta_d H_2^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-) - \Delta_f H^\circ(\text{HCl}(\text{s}))$$

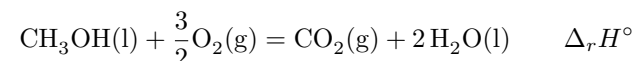
donc $\Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-) = \Delta_d H_2^\circ + \Delta_f H^\circ(\text{HCl}(\text{s})) = -167,2 \text{ kJ mol}^{-1}$

On en déduit à partir de la réaction 1 :

$$\Delta_f H^\circ(\text{Na}^+) = \Delta_d H_1^\circ - \Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-) + \Delta_f H^\circ(\text{NaCl}(\text{s})) = -240,1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Exercice 4: Calorimétrie : détermination de $\Delta_r H^\circ$ (★)

1. L'équation bilan est



La quantité de matière de méthanol initiale est

$$n_0 = \frac{m}{M(\text{CH}_3\text{OH})} = 0,01519 \text{ mol}$$

On considère le système constitué du calorimètre. On a $\Delta H = Q = 0$.

Comme H est une fonction d'état, on peut décomposer la transformation en

— la réaction chimique à la température initiale T_i :

$$\Delta H_1 = n_0 \Delta_r H^\circ$$

— l'élévation en température du système

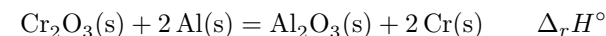
$$\Delta H_2 = C_p \Delta T$$

On résout $\Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$, soit

$$\Delta_r H^\circ = -\frac{C_p \Delta T}{n_0} = -727 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Exercice 5: Réduction de l'oxyde de chrome par l'aluminium - Température de flamme (★★)

- 1.



Comme $\Delta_r H^\circ < 0$, la réaction est exothermique.

2. Les réactifs sont introduits en proportion stœchiométrique. L'avancement maximale est $\xi_{\max} = 0,90 \text{ mol}$ et on forme $1,80 \text{ mol}$ de chrome.

3. La transformation est isobare et adiabatique donc $\Delta H = 0$.

On décompose la transformation en différentes étapes :

— réaction chimique à $T_i = 300 \text{ K}$:

$$\Delta H_1 = \xi_{\max} \Delta_r H^\circ = -504 \text{ kJ}$$

— élévation en température de $n_{\text{Cr}} = 1,8 \text{ mol}$ de Cr(s) à sa température de fusion, puis changement d'état, puis élévation de température de Cr(l) jusqu'à T_f :

$$\begin{aligned} \Delta H_2 &= n_{\text{Cr}} [C_{p,m}^\circ(\text{Cr})(T_{\text{fusion}}(\text{Cr}) - T_i) + \Delta_{\text{fus}} H^\circ(\text{Cr}) + C_{p,m}^\circ(\text{Cr})(T_f - T_{\text{fusion}}(\text{Cr}))] \\ &= n_{\text{Cr}} [C_{p,m}^\circ(\text{Cr})(T_f - T_i) + \Delta_{\text{fus}} H^\circ(\text{Cr})] \end{aligned}$$

— élévation en température de $n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0,9 \text{ mol}$ de $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ à sa température de fusion, puis changement d'état, puis élévation de température de $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})$ jusqu'à T_f :

$$\Delta H_3 = n_{\text{Al}_2\text{O}_3} [C_{p,m}^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3)(T_f - T_i) + \Delta_{\text{fus}} H^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3)]$$

H étant une fonction d'état, on a $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 0$. La résolution donne :

$$T_f = T_i - \left[\frac{\Delta H_1 + n_{\text{Cr}} \Delta_{\text{fus}} H^\circ(\text{Cr}) + n_{\text{Al}_2\text{O}_3} \Delta_{\text{fus}} H^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3)}{n_{\text{Cr}} C_{p,m}^\circ(\text{Cr}) + n_{\text{Al}_2\text{O}_3} C_{p,m}^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3)} \right] = 2350 \text{ K}$$

On a bien que

$$T_f > T_{\text{fus}}(\text{Cr}) \quad \text{et} \quad T_f > T_{\text{fus}}(\text{Al}_2\text{O}_3),$$

donc l'hypothèse d'une phase liquide est vérifiée

4. On obtiendra deux phases liquides, avec le chrome liquide au-dessus. Il sera plus facile de le récupérer que si on a un mélange de solides.

Exercice 6: Oxydation d'Ostwald - Température de flamme (★★)

1. Par application de la loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ(\text{NO(g)}) + 3\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O(g)}) - 2\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3(\text{g})) = -460,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

2. On a $\Delta H = Q = 0$ pour le système dans l'enceinte adiabatique isobare. On décompose la transformation, en notant $\xi_{\max}$ l'avancement maximale :

— réaction chimique à $T_i = 300 \text{ K}$:

$$\Delta H_1 = \xi_{\max} \Delta_r H^\circ$$

— élévation en température des produits (il n'y a plus de réactifs car ils ont été introduits en proportion stœchiométrique) :

$$\Delta H_2 = \xi_{\max} (T_f - T_i) (2C_{p,m1} + 3C_{p,m2})$$

On résout $\Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$:

$$T_f = T_i - \frac{\Delta_r H^\circ}{2C_{p,m1} + 3C_{p,m2}} = 2962 \text{ K}$$

3. L'avancement maximale est $\xi_{\max} = n_0/2$ avec n_0 la quantité d'ammoniac introduit. Donc on introduit $2x\xi_{\max}$ moles de vapeur d'eau.

Cela ne change pas ΔH_1 , mais cela change ΔH_2 qui devient

$$\Delta H_2 = \xi_{\max} (T_f - T_i) (2C_{p,m1} + (3 + 2x)C_{p,m2})$$

On résout $\Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$ pour déterminer x :

$$x = - \left[\left(\frac{\Delta_r H^\circ}{2(T_f - T_i)} + C_{p,m1} \right) \frac{1}{C_{p,m2}} + \frac{3}{2} \right] = 6,82$$

Exercice 7: Équilibre liquide-vapeur de l'eau (★)

1. À l'équilibre, il y a égalité des potentiels chimiques de chaque phase :

$$\mu_l(T, P_{\text{sat}}) = \mu_v(T, P_{\text{sat}}) \quad \text{avec} \quad \mu_l(T, P_{\text{sat}}) = \mu_l^\circ \quad \text{et} \quad \mu_v(T, P_{\text{sat}}) = \mu_v^\circ + RT \ln \left(\frac{P_{\text{sat}}}{P^\circ} \right)$$

On en déduit

$$\mu_l^\circ - \mu_v^\circ = RT \ln \left(\frac{P_{\text{sat}}}{P^\circ} \right)$$

À $T = 400 \text{ K}$, on calcule $P_{\text{sat}} = 2,47 \text{ bar}$ et

$$\mu_l^\circ - \mu_v^\circ = 3,00 \text{ kJ mol}^{-1}$$

2. Non car $P \neq P_{\text{sat}}$. Comme $P > P_{\text{sat}}$, le système va évoluer vers la formation de la phase liquide.

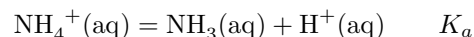
3.

$$\mu_l - \mu_v = \mu_l^\circ - \mu_v^\circ - RT \ln \left(\frac{P}{P^\circ} \right) = -650 \text{ J mol}^{-1}$$

On a donc $\mu_l < \mu_v$: le système évolue vers la formation de la phase de plus faible potentiel chimique, donc la phase liquide.

Exercice 8: Détermination d'une constante d'acidité (**)

1. La réaction est



Comme H^+ est l'état standard de référence de l'hydrogène, on a

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{NH}_3) - \Delta_f H^\circ(\text{NH}_4^+) = 52,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = S_m^\circ(\text{NH}_3) - S_m^\circ(\text{NH}_4^+) = -2,1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

On en déduit

$$\Delta_r G^\circ(T) = 52,2 \times 10^3 + 2,1T \quad \text{en} \quad \text{J mol}^{-1}$$

Comme $K(T) = \exp(-\Delta_r G^\circ/(RT))$, alors

$$K_a(298 \text{ K}) = 5,50 \times 10^{-10} \quad \text{et} \quad \boxed{\text{p}K_a = -\log(K_a) = 9,26}$$

2. On effectue le tableau d'avancement avec le coefficient de dissociation α_{eq} à l'équilibre :

	$\text{NH}_4^+(\text{aq})$	=	$\text{NH}_3(\text{aq})$	+	$\text{H}^+(\text{aq})$
$t = 0$	C		0		0
t_{eq}	$C(1 - \alpha_{\text{eq}})$		$C\alpha_{\text{eq}}$		$C\alpha_{\text{eq}}$

Par application de la loi d'action de masse, dans l'hypothèse d'une réaction faiblement avancée car $K_a \ll 1$, :

$$K_a = \frac{C\alpha_{\text{eq}}^2}{1 - \alpha_{\text{eq}}} \approx C\alpha_{\text{eq}}^2 \quad \text{soit} \quad \boxed{\alpha_{\text{eq}} \approx \sqrt{K_a/C} = 7,41 \times 10^{-5}}$$

On a bien $\alpha_{\text{eq}} \ll 1$ en accord avec une réaction faiblement avancée.

On en déduit

$$[\text{H}^+]_{\text{eq}} = 7,41 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \quad \text{et} \quad \boxed{\text{pH} = 5,13}$$

On notera qu'on a bien fait de négliger les ions H^+ apportés par l'autoprotolyse de l'eau devant ceux produits par la réaction étudiée.

Exercice 9: Dissociation d'un complexe solide (**)

1. D'après la loi d'action de masse :

$$K = \frac{P_{\text{eq}}}{P^\circ}$$

Or $\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln(K)$ et $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$, donc

$$\ln \left(\frac{P_{\text{eq}}}{P^\circ} \right) = \frac{\Delta_r S^\circ}{R} - \frac{\Delta_r H^\circ}{RT}$$

On en déduit :

$$\boxed{\Delta_r H^\circ = 9380R = 77,99 \text{ kJ mol}^{-1}} \quad \text{et} \quad \boxed{\Delta_r S^\circ = 19,38R = 161,1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$$

On a $\Delta_r S^\circ > 0$ ce qui est cohérent avec la réaction qui produit du gaz, donc du désordre, donc une augmentation d'entropie.

2. Le système à l'équilibre est constitué de 3 phases. On a donc $X = 5$ paramètres intensifs pour décrire le système : 3 titres molaires et P et T .

Pour chaque phase, $x = 1$ et il y a la loi d'action de masse que l'on peut écrire. Ainsi il y a $Y = 4$ relations entre ces paramètres.

Ainsi la variance vaut $\boxed{v = X - Y = 1}$. Si on fixe T alors la pression est déterminée par la loi d'action de masse. Elle est donc aussi fixée.

3. Il y a équilibre à 500 K si

$$P = P_{\text{eq}} = P^\circ \exp \left(19,38 - \frac{9380}{500} \right) = 1,859 \text{ bar}$$

Or $P = 1 \text{ bar} < P_{\text{eq}}$, donc $Q < K$ et le système cherche à évoluer dans le sens direct. Il y aura rupture d'équilibre. Le système évolue jusqu'à consommation totale du réactif.

Donc l'état final est

— 0,1 mol de $\text{CaCl}_2(\text{s})$;

— 0,1 mol de $\text{NH}_3(\text{g})$.

Exercice 10: Étude d'un équilibre en phase gazeuse homogène (★★)

1.

$$\Delta_f H^\circ(\text{HCl}(\text{g})) = \frac{2\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) - \Delta_r H^\circ}{4} = -92,5 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

À 298 K,

$$\Delta_r G^\circ(298 \text{ K}) = 2\Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) - 4\Delta_f G^\circ(\text{HCl}(\text{g})) = -78,0 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Or

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ \quad \text{donc} \quad \Delta_r S^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ - \Delta_r G^\circ}{T} = -121 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

2. Le transfert thermique, en transformation monobare, vaut

$$Q = \Delta H = \Delta_r H^\circ \xi_f \quad \text{avec} \quad \xi_f = \frac{n_{\text{Cl}_2}}{2} = \frac{m_{\text{Cl}_2}}{2M_{\text{Cl}_2}} = 7,04 \text{ mol}$$

On trouve $Q = -803 \text{ kJ}$.

3.

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = -RT \ln K \quad \text{donc} \quad \ln K(T) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}.$$

Par identification

$$a = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} = 1,37 \times 10^4 \text{ K} \quad \text{et} \quad b = \frac{\Delta_r S^\circ}{R} = -14,5.$$

$$\text{Ainsi, } \ln K(T) = \frac{1,37 \times 10^4}{T} - 14,5.$$

4. On commence par déterminer l'avancement à l'équilibre ξ_{eq} . On a

$$n_{\text{O}_2, \text{eq}} = 2,20 - \xi_{\text{eq}} \quad \text{et} \quad n_{\text{HCl}, \text{eq}} = 2,50 - 4\xi_{\text{eq}}.$$

La condition imposée donne

$$2,20 - \xi_{\text{eq}} = 2(2,50 - 4\xi_{\text{eq}}) \quad \text{soit} \quad \xi_{\text{eq}} = 0,40 \text{ mol}.$$

À la pression standard, $P = P^\circ$, d'après la loi d'action de masse

$$K(T_1) = \frac{x_{\text{Cl}_2}^2 x_{\text{H}_2\text{O}}^2}{x_{\text{HCl}}^4 x_{\text{O}_2}} \frac{P^\circ}{P} = \frac{16\xi_{\text{eq}}^4 (4,7 - \xi_{\text{eq}})}{(2,20 - \xi_{\text{eq}})(2,50 - 4\xi_{\text{eq}})^4}.$$

Avec $\xi_{\text{eq}} = 0,40 \text{ mol}$, on a

$$K(T_1) = \frac{16(0,40)^4 (4,7 - 0,4)}{(2,20 - 0,40)(2,50 - 4 \times 0,40)^4} = 1,49.$$

En utilisant

$$\ln K(T_1) = \frac{1,37 \times 10^4}{T_1} - 14,5 \quad \text{on a} \quad T_1 = \frac{1,37 \times 10^4}{\ln(1,49) + 14,5} = 920 \text{ K}.$$

5. Soit n_i le nombre de moles initial de HCl. Le taux de transformation imposé est tel que

$$\tau = \frac{n_i - n_{\text{eq}}}{n_i} = 0,8 \quad \text{soit} \quad \tau = \frac{4\xi_{\text{eq}}}{n_i} = 0,8 \quad \text{donc} \quad \xi_{\text{eq}} = 0,20n_i$$

La relation de la constante d'équilibre s'écrit

$$10,0 = \frac{16\xi_{\text{eq}}^4}{(n_i - 4\xi_{\text{eq}})^4} \frac{P^\circ}{P_{\text{O}_2, \text{eq}}} \quad \text{soit} \quad P_{\text{O}_2, \text{eq}} = 1,60 \text{ bar}.$$

Exercice 11: Evolution et équilibre (★)

1. Il y a un échange de protons dans cette réaction, donc c'est une réaction acido-basique.

2. On est en solution aqueuse, donc le quotient de réaction s'écrit $Q_r = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{HF}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{F}^-]}$.

À l'état initial, toutes les concentrations étant égales, le quotient de réaction est égal à 1.

On a donc à l'état initial

$$\Delta_r G = RT \ln \frac{Q_r}{K^\circ} = 8,31 \times 298 \times \ln(1/2,51 \cdot 10^{-2}) = 9,1 \text{ kJ/mol} > 0.$$

D'après le critère d'évolution, $\Delta_r G > 0 \Rightarrow$ le système évolue dans le sens indirect.

3. A l'équilibre, $\Delta_r G = 0 \Rightarrow Q_{r,eq} = K^\circ$. Un tableau d'avancement donne à l'équilibre,

$$[CH_3COOH]_e = [F^-]_e = 1 - x_e; [CH_3COO^-]_e = [HF]_e = 1 + x_e$$

$$Q_{r,eq} = \frac{(0,1+x_e)^2}{(0,1-x_e)^2} = K^\circ \quad \frac{0,1+x_e}{0,1-x_e} = \sqrt{K^\circ}$$

En isolant x_e , on obtient $x_e = -0,073 \text{ mol}$. $x_e < 0$ est cohérent avec une évolution dans le sens indirect.