

TD chimie n°1 - Application du premier principe à la transformation chimique

1 Applications directes du cours

1. État standard et état standard de référence

Préciser l'état standard, puis l'état standard de référence des composés suivants :

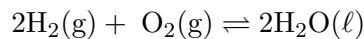
- CO_2 gazeux dans l'air, à $T = 298K$.
- Al liquide à $T = 298K$, sous $P = 1 \text{ bar}$.
- $K^+ + MnO_4^-$ (permanganate de potassium) dans une solution aqueuse à $c = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et $T = 298K$.

2. Volume molaire standard du plomb

Calculer le volume molaire standard du plomb à $T = 25^\circ C$, sachant que $\rho_{Pb}(25^\circ C) = 11,34 \text{ g.cm}^{-3}$ et $M_{Pb} = 207,2 \text{ g.mol}^{-1}$. Comparer au volume molaire standard d'un gaz parfait à $25^\circ C$.

3. Exemple de $\Delta_r H^0$ - Synthèse de l'eau

Quelle est l'enthalpie standard de réaction de la réaction explosive ci-dessous à $T = 25^\circ C$, sous pression atmosphérique ? En déduire l'énergie thermique transférée lors de la formation d'un kg d'eau liquide. On la supposera totale.



Données :

- $H_m^0(H_2O, \ell)(298K) = -285,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$;
- $H_m^0(O_2, g)(298K) = 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- $H_m^0(H_2, g)(298K) = 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

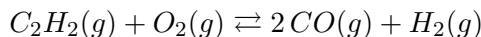
Cette réaction est mise à profit dans certaines voiture à hydrogène (cf photo ci-dessous). Quels sont les avantages et les inconvénients des piles à hydrogène utilisées dans ces véhicules ?



4. Acétylène et température de flamme

Dans une inflammation, la réaction de combustion met en jeu un phénomène si rapide que l'on peut admettre que les échanges énergétiques avec l'extérieur n'ont pas le temps de se faire : le phénomène peut être considéré comme adiabatique et la chaleur dégagée sert à élever la température du gaz de combustion.

On considère par exemple le chalumeau oxyacétylénique : sa flamme résulte de la combustion de l'acétylène avec l'oxygène pur selon la réaction :



- (a) On suppose tout d'abord que cette réaction s'effectue de façon quasi-totale, selon les proportions stœchiométriques avec du dioxygène pur, à une température de $25^\circ C$.

Déterminer la température maximale atteinte au niveau de la flamme (appelée "température de flamme").

- (b) Comment la température précédente est-elle modifiée si la combustion est réalisée avec une mole d'acétylène et 5 moles d'air.

Données : $\Delta_r H^0 = -447.3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (à $25^\circ C$)

molécule	capacité thermique molaire (en $J.K^{-1}mol^{-1}$)
$H_2(g)$	$C_{P,m,1}^0 = 27,6$
$CO(g)$	$C_{P,m,2}^0 = 29,3$
$N_2(g)$	$C_{P,m,3}^0 = 29$
$C_2H_2(g)$	

5. Calorimétrie

Un calorimètre de capacité thermique $C = 84 J.K^{-1}$ contient une masse $m_1 = 530g$ d'eau liquide à température $T_1 = 25^\circ C$. On y introduit une masse $m_2 = 49g$ de glace à la température $T_2 = 0^\circ C$. La température d'équilibre mesurée est de $T_f = 16.5^\circ C$. La pression dans le calorimètre reste constante lors de la transformation.

Sachant que la capacité thermique de l'eau liquide est $c_{eau} = 4.18 J.g^{-1}.K^{-1}$, exprimer puis calculer la chaleur latente de fusion L_{fus} de l'eau sous la pression atmosphérique.

2 Jus de fruits

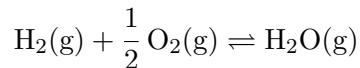
On veut refroidir un verre de jus de fruit pris à $30^\circ C$. La capacité calorifique du verre et du jus de fruit est de $550 J.K^{-1}$. On introduit pour cela des glaçons de glace d'eau (chaleur latente de fusion : $L = 3,3.10^5 J.kg^{-1}$; capacité thermique de la glace : $c_g = 2,1 \text{ kJ.kg}^{-1}.K^{-1}$) sortant du compartiment à glaçons ($-5^\circ C$); chaque glaçon a une masse de 7 g environ. On veut que la température finale de l'ensemble soit de $10^\circ C$. On supposera qu'il n'y a de transfert thermique qu'entre la glace et le verre de jus de fruit. On rappelle que la capacité thermique de l'eau liquide vaut $c_\ell = 4,18 \text{ kJ.kg}^{-1}.K^{-1}$.

Calculer le nombre de glaçons nécessaires.

Réponse : $N = 4$ glaçons.

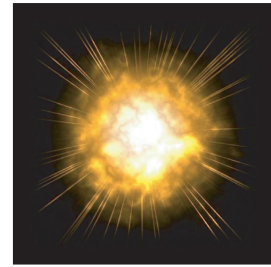
3 Pression d'explosion

On considère la réaction explosive de la synthèse de l'eau, donnée ci-dessous :



Données :

- * $\Delta_r H^0(\text{H}_2\text{O}(\text{g}), 298\text{K}) = -241.8 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- * $C_{V,m}^0 = 36,7 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, supposé indépendant de la température.



1. Justifier pourquoi une réaction explosive peut être considérée comme adiabatique et isochore.
2. Montrer qu'on peut écrire la relation suivante, valable pour toute réaction chimique en phase gazeuse :

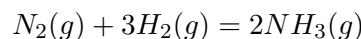
$$\Delta_r H^0 = \Delta_r U^0 + \sum_i \nu_{i,\text{gaz}} RT$$

3. En déduire l'énergie interne standard la réaction de synthèse de l'eau à 298 K.
4. Le mélange initial stœchiométrique est introduit à 298 K. Calculer la température et la pression atteintes en fin d'explosion sachant que la réaction peut être considérée comme totale. On pourra admettre que $\Delta_r U = \Delta_r U^0$.

Réponses : 3. $\Delta_r U^0 = -240.6 \text{ kJ.mol}^{-1}$, 4. $T_f = 6850\text{K}$ et $P_f = 15.3 \text{ bar}$.

4 À propos de l'ammoniac (🚗)

1. Une bouteille de 2L, complètement déformable, est pleine de gaz ammoniac à 25°C sous 1 atm = 1,013bar. On assimile NH_3 à un gaz parfait.
 - (a) Calculer la quantité de matière de NH_3 dans la bouteille.
 - (b) On y injecte de l'eau à 25°C à l'aide d'une seringue piquée à travers le bouchon. Dès que l'aiguille a traversé le bouchon, on constate que le piston de la seringue s'enfonce spontanément. Interpréter cette observation.
 - (c) Quelle masse d'eau faut-il laisser pénétrer pour obtenir, si tout le gaz se dissout, une solution à 1,0 mol.L⁻¹ ? Quel est alors le volume de la bouteille (on considérera que la dissolution se fait sans variation de volume de la solution) ? Est-ce possible ?
 - (d) Quel a été le travail des forces extérieures au cours de la dissolution ?
 - (e) La dissolution étant instantanée, on considère que les échanges thermiques avec l'extérieur sont quasi nuls. En admettant que la capacité thermique de la solution est égale à celle de l'eau, et en négligeant celle de la bouteille, calculer la température de la solution, juste après la dissolution.
2. L'ammoniac est obtenu industriellement par synthèse directe entre le diazote et le dihydrogène selon l'équation-bilan :



Cet équilibre est réalisé dans les proportions stœchiométriques à 450°C sous 250 bar.

- (a) Pourquoi les enthalpies standard de formation de $\text{N}_2(\text{g})$ et $\text{H}_2(\text{g})$ ne figurent pas dans les données ?
- (b) Qu'appelle-t-on approximation d'Ellingham ? Calculer l'enthalpie standard de la réaction à 450°C.
- (c) Calculer l'énergie thermique libérée lors de la synthèse de 1 kg d'ammoniac à 450°C sous 250 bar.

Données :

- Capacité thermique molaire de l'eau : $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}) = 75 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- Solubilité du gaz NH_3 dans l'eau à 25°C sous 1 atm : $s = 680 \text{ L}$ par litre d'eau.
- Enthalpie standard de dissolution du gaz NH_3 dans l'eau : $\Delta_d H^0 = -36,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- Masses molaires : $M(\text{NH}_3) = 17 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g.mol}^{-1}$
- Enthalpie standard de la réaction de synthèse de NH_3 à 25°C : $\Delta_f H^0 = -92,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Réponse : 1.e. $T_f = T_i - \frac{nM_{\text{H}_2\text{O}}\Delta H_{\text{dis}}^0}{mC_{p,m}^0} = 307 \text{ K}$.