

Correction TD : TM_1 Application du premier principe de la thermodynamique

Exercice 1 : Caractériser un système physico-chimique en transformation (*)

1. Pour chacun des cas suivants :

- Décrire le système étudié (Ouvert/fermé/isolé)
- Caractériser la transformation (Quasistatique/Réversible/Isobare/Isotherme...)
- Donner le signe du transfert thermique Q.

1.1. On dissout dans un bécher rempli d'eau à l'air libre des pastilles de soude. La dissolution est exothermique.

Le système est fermé pendant la transformation car il n'y a pas d'échange de matière.

La transformation est monotherme, monobare, irréversible.

La transformation est exothermique donc $Q < 0$.

1.2. Même question que précédemment mais cette fois la réaction se passe dans un calorimètre refermé par un bouchon non étanche mais calorifugé.

Le système est isolé. Il n'y a pas d'échange de matière au cours de la transformation et, comme le bouchon est calorifugé, il n'y a pas de transfert de matière vers l'extérieur.

Comme le système est calorifugé, $Q=0$.

La transformation est monotherme, monobare, irréversible, adiabatique donc $Q = 0$.

1.3. On réalise la combustion de l'hexane dans un réacteur métallique scellé, indéformable et non calorifugé. La combustion prend 1 minute.

Le système en transformation est fermé (il n'est pas isolé car le système n'est pas calorifugé).

La transformation est isochore, irréversible et pourrait être considérée comme adiabatique ($Q = 0$), puisque très rapide. (Après transformation, on a $Q < 0$)

1.4. Une grenade explose (combustion très rapide). On étudie le système "matière contenue initialement dans la grenade" pendant la phase d'expansion rapide de l'explosion.

Il n'y a pas d'échange de matière avec la "matière contenue initialement dans la grenade" pendant l'explosion compte tenu de sa rapidité.

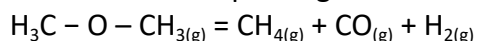
Compte tenu de la rapidité de la réaction, le système physico-chimique en transformation n'a pas réalisé de transfert thermique ou négligeable. On a donc $Q=0$.

On pourrait donc approximer le système lors de la transformation qui est de l'ordre de la seconde comme étant isolé.

Après transformation, le système a néanmoins réalisé un transfert thermique $Q < 0$. Le système a apporté de l'énergie au milieu extérieur et un échange de matière a eu lieu. Il peut donc être considéré comme ouvert si on ne considère pas uniquement la transformation.

La transformation est irréversible et monobare.

2. On considère l'équilibre de dissociation suivant en phase gazeuse :



Dans un réacteur indilatable de volume $V = 100 \text{ mL}$, à une température $T = 150 \text{ °C}$ maintenue constante, on introduit du méthoxyméthane à la pression $P_0 = 3,80 \times 10^4 \text{ Pa}$. Au bout de 510 s, $P_0 = 7,71 \times 10^4 \text{ Pa}$.

2.1. Parmi les variables d'état mentionnées, quelles sont les variables intensives ? extensives ? Justifier.

- Variable intensive : T et P
- Variable extensive : volume V

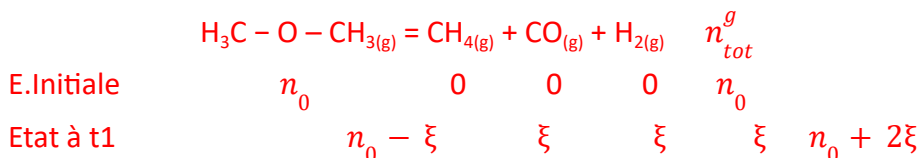
2.2. Calculer la quantité de matière de méthoxyméthane en début de réaction.

Initialement, la pression vaut $P_0 = 3,80 \times 10^4 \text{ Pa}$. D'après la loi des gaz parfaits :

$$P_0 V = n_0 RT \Rightarrow n_0 = \frac{P_0 V}{RT} = \frac{3,80 \times 10^4 \times 100 \times 10^{-6}}{8,314 \times 423} = 1,08 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

2.3. Calculer le taux de dissociation τ du méthoxyméthane à $t = 510 \text{ s}$.

Faisons un tableau d'avancement :



Le taux de dissociation est en réalité ici un taux de conversion. Il est défini comme : $\tau = \frac{\xi}{\xi_{\text{max}}} = \frac{\xi}{n_0}$.

Ainsi $n_{\text{tot}}^g = n_0(1 + 2\tau)$ et $n_{\text{tot}}^g = \frac{pV}{RT}$

$$1 + 2\tau = \frac{pV}{n_0 RT} \Rightarrow \tau = 0,52$$

Le taux de conversion du méthoxyméthane est de 52 % à $t = 510 \text{ s}$.

Données : Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Exercice 2 : Réactions de formation (*)

Dans chaque cas, écrire l'équation de la réaction de formation du constituant proposé :

1. $\text{CO}_{2(s)}$

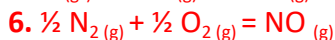
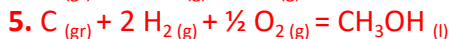
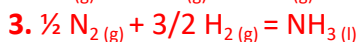
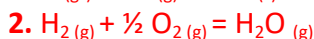
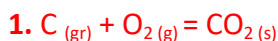
2. $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$

3. $\text{NH}_{3(l)}$

4. $\text{CO}_{(g)}$

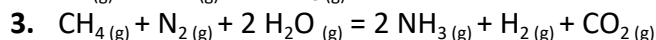
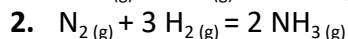
5. $\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}$

6. $\text{NO}_{(g)}$



Exercice 3 : Loi de Hess (*)

Déterminer l'enthalpie standard des réactions suivantes à partir des enthalpies standards de formation des différents constituants à 298 K. Commenter les valeurs trouvées.



Données : A 298 K,

Constituant	$\text{NH}_{3(g)}$	$\text{HCl}_{(g)}$	$\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$	$\text{CH}_{4(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{CO}_{2(g)}$
$\Delta_f H^\circ \text{ en kJ.mol}^{-1}$	-46,0	-314	-92,0	-74,9	-242	-393

Dans tous les cas, on applique la loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ$$

$$1. \Delta_r H^\circ_1 = \Delta_f H^\circ_{NH_4Cl(s)} - \Delta_f H^\circ_{HCl(g)} - \Delta_f H^\circ_{NH_3(g)} = 268 \text{ kJ/mol}$$

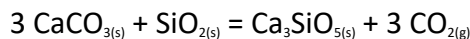
$$2. \Delta_r H^\circ_2 = 2n\Delta_f H^\circ_{NH_3(g)} - \Delta_f H^\circ_{N_2(g)} - 3\Delta_f H^\circ_{H_2(g)} = 2\Delta_f H^\circ_{NH_3(g)} = -92,0 \text{ kJ/mol}$$

Les enthalpies standard de formation pour le diazote gazeux et le dihydrogène gazeux sont nulles puisque l'azote et l'hydrogène y sont dans leur état standard de référence à 298 K.

$$3. \Delta_r H^\circ_3 = 2\Delta_f H^\circ_{NH_3(g)} + \Delta_f H^\circ_{H_2(g)} + \Delta_f H^\circ_{CO_2(g)} - 2\Delta_f H^\circ_{H_2O(g)} - \Delta_f H^\circ_{N_2(g)} - \Delta_f H^\circ_{CH_4(g)} = 73,9 \text{ kJ/mol}$$

Exercice 4 : Transfert thermique associé à une transformation chimique (**)

Le ciment Portland (catégorie la plus utilisée) est élaboré par réaction, dans un four chauffé à 1 700 K, d'un mélange de calcaire ($CaCO_3$) et d'argile (constitué de silice SiO_2 et d'alumine Al_2O_3). Le constituant principal de ce ciment non hydraté est le silicate de calcium Ca_3SiO_5 formé selon la réaction totale d'équation :



1. Calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ de cette réaction à 298 K.

D'après la loi de Hess,

$$\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) = \Delta_f H^\circ_{Ca_3SiO_{5(s)}} + 3\Delta_f H^\circ_{CO_{2(g)}} - \Delta_f H^\circ_{SiO_{2(s)}} - 3 * \Delta_f H^\circ_{CaCO_{3(s)}} = 419 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

2. On souhaite évaluer le transfert thermique Q_p à fournir pour transformer une tonne de calcaire selon la réaction précédente effectuée à 1700 K sous la pression P° : 1 bar.

2.1. Énoncer l'approximation d'Ellingham. Dans ce cadre, que vaut l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ à 1700 K ?

L'enthalpie standard de réaction est indépendante de la température, sur des intervalles de température où les constituants ne changent pas d'état.

Ainsi :

$$\Delta_r H^\circ(1700 \text{ K}) = \Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) = 419 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

2.2. Donner la relation liant le transfert thermique Q_p et l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$.

Pour une transformation monobare, monotherme, et en l'absence de travaux utiles, le premier principe s'écrit :

$$\Delta H_{chim} = Q_p \Rightarrow \Delta_r H^\circ \xi = Q_p$$

2.3. Calculer le transfert thermique Q_p à fournir pour transformer une tonne de calcaire.

On en déduit le transfert thermique à fournir pour transformer une tonne de calcaire :

$$Q_p = \Delta_r H^\circ \xi = \Delta_r H^\circ \frac{n_{CaCO_3}}{3} = \Delta_r H^\circ \frac{m_{CaCO_3}}{3M_{CaCO_3}} = 1,40 \times 10^6 \text{ kJ}$$

Données :

Données thermodynamiques à 298 K :

	$CaCO_{3(s)}$	$SiO_{2(s)}$	$Ca_3SiO_{5(s)}$	$CO_{2(g)}$
$\Delta_f H^\circ$ en kJ.mol^{-1}	-1206	-910	-2930	-393

Masses molaires atomiques : C : 12 g.mol^{-1} ; O : 16 g.mol^{-1} ; Ca : 40 g.mol^{-1} .