

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

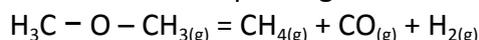
1.1. On dissout dans un bécher rempli d'eau à l'air libre des pastilles de soude. La dissolution est exothermique.

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

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

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.

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.

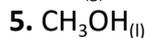
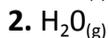
2.2. Calculer la quantité de matière de méthoxyméthane en début de réaction.

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

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

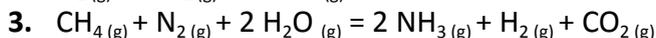
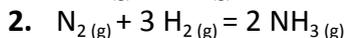
Exercice 2 : Réactions de formation (*)

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



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.

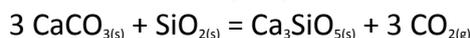


Données : A 298 K,

Constituant	$\text{NH}_3(\text{g})$	$\text{HCl}(\text{g})$	$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$	$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ \text{ en } \text{kJ}.\text{mol}^{-1}$	-46,0	-314	-92,0	-74,9	-242	-393

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.

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 ?

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

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

Données :

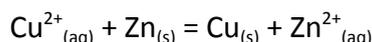
Données thermodynamiques à 298 K :

	$\text{CaCO}_{3(s)}$	$\text{SiO}_{2(s)}$	$\text{Ca}_3\text{SiO}_5(s)$	$\text{CO}_{2(g)}$
$\Delta_f H^\circ$ 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} .

Exercice 5 : Calorimétrie ()**

On souhaite déterminer l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ de la réaction rédox d'équation :



Pour cela on suit le protocole suivant :

Expérience 1 :

- On place 50 mL d'eau à $20,0^\circ\text{C}$ dans le calorimètre et on attend que l'équilibre thermique soit atteint, à $\theta_i = 20^\circ\text{C}$.
- On ajoute ensuite 50 mL d'eau à $30,0^\circ\text{C}$ et on attend que l'équilibre thermique soit atteint. On mesure alors $\theta_f = 23,1^\circ\text{C}$.

Expérience 2 :

- On place 150 mL d'une solution de sulfate de cuivre (Cu^{2+} , SO_4^{2-}) à la concentration $C = 0,200 \text{ mol.L}^{-1}$ dans le calorimètre, à température ambiante. On attend que l'équilibre thermique soit atteint et on mesure une température initiale $\theta_0 = 22,8^\circ\text{C}$.
- On ajoute ensuite, par un orifice, 20,0 mmol de zinc solide à la température ambiante θ_0 dans le calorimètre. En fin de réaction, quantitative, on mesure $\theta_1 = 27,4^\circ\text{C}$.

1. A partir des résultats de l'expérience 1, déterminer la valeur en eau du calorimètre, notée μ .

2. A partir des résultats de l'expérience 2, déterminer l'enthalpie standard de la réaction, notée $\Delta_r H^\circ$.

Données :

On considérera que la capacité massique à pression constante d'une solution aqueuse est environ égale à celle de l'eau pure, soit $c_p(\text{eau}) = 4,18 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$. La densité des solutions aqueuses sera prise égale à 1.

Exercice 6 : Température de flamme ()**

On étudie dans cet exercice la réaction de grillage du sulfure de plomb $\text{PbS}_{(s)}$. Il s'agit de la réaction de combustion de $\text{PbS}_{(s)}$ en présence de dioxygène $\text{O}_{2(g)}$ qui fournit $\text{PbO}_{(s)}$ et $\text{SO}_{2(g)}$. La réaction sera supposée totale.

1. Écrire l'équation bilan de cette réaction avec un coefficient stœchiométrique algébrique égal à -1 pour $\text{PbS}_{(s)}$.

2. Calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ à 298 K pour la réaction écrite à la question 1.

3. On part d'un mélange $\text{PbS}_{(s)} / \text{O}_{2(g)}$ dans les proportions stœchiométriques, à la température initiale $T_i = 298 \text{ K}$. La réaction est menée de façon isobare adiabatique. Calculer la température de flamme.

4. Reprendre le calcul de la question précédente, en supposant que le mélange initial est constitué d'air (80% de diazote, 20% de dioxygène). La quantité d'air ajoutée est juste suffisante pour provoquer la disparition de la totalité de $\text{PbS}_{(s)}$.

Données : A 298 K :

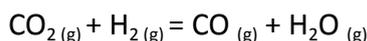
	$PbS_{(s)}$	$O_{2(g)}$	$N_{2(g)}$	$PbO_{(s)}$	$SO_{2(g)}$
$\Delta_f H^\circ$ en $kJ.mol^{-1}$	-100,4	0	0	-217,9	-296,9
$C_{p,m}^\circ$ en $J.K^{-1}.mol^{-1}$	49,5	29,4	29,1	45,8	29,9

On supposera que les capacités thermiques massiques à pression constante sont indépendantes de la température.

Exercice bonus si vous avez le temps :

Exercice 7 : Cycles thermodynamiques (*)**

1. A 298 K, l'enthalpie standard de la réaction suivante vaut : $\Delta_r H^\circ = -2,84 kJ.mol^{-1}$.



L'enthalpie standard de vaporisation de l'eau à 298 K vaut $L_{vap} = 44,27 kJ.mol^{-1}$. Calculer l'enthalpie standard de formation de $CO_{(g)}$.

Données : A 298 K,

Constituant	$H_2O_{(l)}$	$CO_{2(g)}$
$\Delta_f H^\circ$ en $kJ.mol^{-1}$	-286	-393

2. L'acide sulfurique est un constituant chimique de formule H_2SO_4 . Calculer l'enthalpie standard de formation de l'acide sulfurique en solution aqueuse $H_2SO_4(aq)$ à partir des enthalpies standards de réaction suivante :

- | | |
|--|---|
| (1) $\frac{1}{2} S_{2(g)} + O_{2(g)} = SO_{2(g)}$ | $\Delta_r H^\circ_1 = -297,0 kJ.mol^{-1}$ |
| (2) $SO_{2(aq)} = SO_{2(g)}$ | $\Delta_r H^\circ_2 = +32,2 kJ.mol^{-1}$ |
| (3) $SO_{2(aq)} + Cl_{2(g)} + 2 H_2O_{(l)} = H_2SO_{4(aq)} + 2 HCl_{(aq)}$ | $\Delta_r H^\circ_3 = -308,9 kJ.mol^{-1}$ |
| (4) $\frac{1}{2} Cl_{2(g)} + \frac{1}{2} H_{2(g)} = HCl_{(g)}$ | $\Delta_r H^\circ_4 = -91,9 kJ.mol^{-1}$ |
| (5) $HCl_{(g)} = HCl_{(aq)}$ | $\Delta_r H^\circ_5 = -72,3 kJ.mol^{-1}$ |
| (6) $2 H_{2(g)} + O_{2(g)} = 2 H_2O_{(l)}$ | $\Delta_r H^\circ_6 = -285,6 kJ.mol^{-1}$ |

3. La silice est un oxyde de silicium ayant pour formule SiO_2 . C'est un minéral dur, que l'on trouve dans les roches sédimentaires, métamorphiques et magmatiques.

3.1. Pourquoi les enthalpies standard de formation de $Si_{(s)}$ et $O_{2(g)}$ sont-elles nulles à 298 K ?

3.2. Écrire l'équation de la réaction de formation de la silice solide à 298 K.

3.3. Rappeler ce qu'est l'énergie d'une liaison. Écrire la réaction associée pour la liaison Si=O.

3.4. A l'aide d'un cycle thermodynamique, donner l'expression littérale et la valeur numérique de l'enthalpie de sublimation de la silice.

Données : A 298 K,

- Enthalpie standard de formation de $SiO_{2(s)}$: - 911 kJ/mol
- Enthalpie standard de sublimation du silicium : 399 kJ/mol
- Enthalpie standard de dissociation de liaison :

Liaison	Si=O	O=O
$\Delta_{diss} H^\circ$ en $kJ.mol^{-1}$	796	498