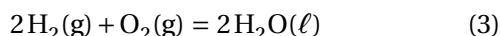
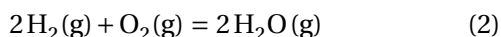
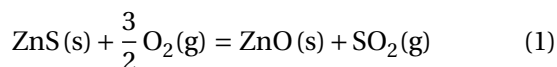


TD de thermochimie n° 1

Application du premier principe

1 — Enthalpies standard de réaction

1. Calculer les enthalpies standard de réaction des réactions suivantes :

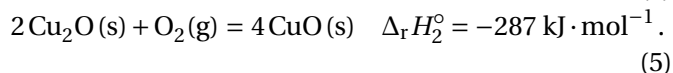
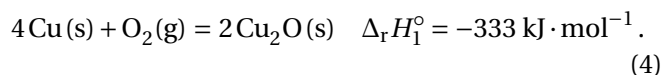


On donne les enthalpies standard de formation à 298 K :

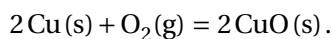
Constituant	ZnS(s)	ZnO(s)	SO ₂ (g)	H ₂ O(g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	-202,9	-348	-296,9	-241,8

On donne aussi l'enthalpie standard de vaporisation de l'eau : $\Delta_{\text{vap}} H^\circ = 44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2. On considère les réactions



En déduire l'enthalpie standard de réaction de la réaction



2 — Conversion de l'éthanol

On cherche à déterminer l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ de la réaction de conversion de l'éthanol CH₃CH₂OH en acide éthanoïque CH₃COOH, connaissant :

— l'enthalpie de combustion de l'acide éthanoïque $\Delta_r H_1^\circ = -875 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

— l'enthalpie de combustion de l'éthanol $\Delta_r H_2^\circ = -1368 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Sachant que lors d'une réaction de combustion, le carbone se retrouve sous forme de CO₂ gazeux et l'hydrogène sous forme d'eau liquide, écrire les équations des réactions de combustion mises en jeu. Le coefficient stœchiométrique de l'espèce considérée aura pour valeur 1 (en valeur absolue).

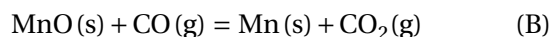
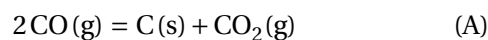
2. Écrire l'équation traduisant l'oxydation de l'éthanol en acide éthanoïque et en déduire la valeur de $\Delta_r H^\circ$.

3. Retrouver cette valeur à partir des enthalpies standard de formation suivantes, données en kJ·mol⁻¹ :

Constituant	CH ₃ COOH(ℓ)	H ₂ O(ℓ)	CH ₃ CH ₂ OH(ℓ)
$\Delta_f H^\circ$	-484,5	-285,8	-277,7

3 — Combinaison de réactions

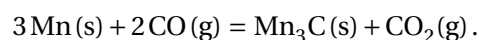
On considère les réactions suivantes :



Les enthalpies de réactions correspondantes à 300 K sont $\Delta_r H_A^\circ = -172 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r H_B^\circ = -105 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r H_C^\circ = -129 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Calculer l'enthalpie standard de formation du carbure de manganèse à 300 K.

2. Calculer l'enthalpie standard de réaction à 300 K de la réaction



Cette réaction est-elle endothermique ou exothermique ?

4 — Évitions hypoglycémie en DS

Si le cerveau ne représente que 2 à 3 % de la masse totale d'un être humain, en revanche, il compte à lui seul pour 15 à 20 % de sa dépense énergétique. Ainsi, le cerveau consomme en moyenne une puissance comprise entre 20 et 40 W. Le « carburant » du cerveau est le glucose C₆H₁₂O₆(s) qui réagit avec O₂ pour donner CO₂(g) et de l'eau.

Quelle masse de glucose faut-il absorber pour maintenir une activité cérébrale de 30 W pendant 4 heures de DS ?

Données à 298 K :

Constituant	CO ₂ (g)	H ₂ O(ℓ)	C ₆ H ₁₂ O ₆ (s)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	-393,5	-285,8	-1268
M (g·mol ⁻¹)			180

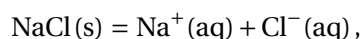
5 — Enthalpie standard de formation d'ions

Déterminer les enthalpies standard de formation de Na⁺(aq) et Cl⁻(aq) en solution aqueuse à 25 °C. On donne :

— l'enthalpie standard de formation de NaCl(s) à 298 K : $\Delta_f H_1^\circ = -411,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

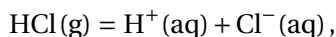
— l'enthalpie standard de formation de HCl(g) à 298 K : $\Delta_f H_2^\circ = -92,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

— l'enthalpie standard de dissolution de NaCl(s) en solution aqueuse à 298 K selon



soit $\Delta_d H_1^\circ = 3,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

— l'enthalpie standard de dissolution de $\text{HCl}(\text{g})$ en solution aqueuse à 298 K selon



$$\text{soit } \Delta_{\text{d}}H_2^\circ = -74,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

6 — Approximation d'Ellingham

On considère l'équilibre de Boudouard à 500 K :



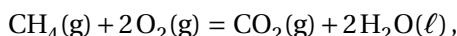
On donne à 298 K :

Constituant	C(graphite)	CO ₂ (g)	CO(g)
$\Delta_{\text{f}}H^\circ$ (en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)		-393,5	-110,5
$C_{\text{p,m}}^\circ$ (en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	8,5	37,1	29,1

1. Calculer $\Delta_{\text{r}}H^\circ$ à 298 K.
2. Calculer $\Delta_{\text{r}}H^\circ$ à 500 K.
3. Quelle est l'erreur relative faite sur $\Delta_{\text{r}}H^\circ$ si on la considère indépendante de la température (approximation d'Ellingham) ?

7 — Calcul de transfert thermique

On considère la réaction de combustion du méthane



réalisée de façon isobare et isotherme sous un bar et à 25 °C. On donne les enthalpies standard de formation : On donne les enthalpies standard de formation à 298 K :

Constituant	CH ₄ (g)	CO ₂ (g)	H ₂ O(ℓ)
$\Delta_{\text{f}}H^\circ$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	-74,8	-393,5	-285,8

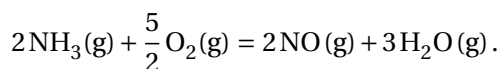
On donne les masses molaires $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M(\text{C}) = 12,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

On se place d'Ellingham : on considère $\Delta_{\text{r}}H^\circ$ indépendant de la température.

1. Calculer l'enthalpie standard de cette réaction de combustion.
2. Calculer l'énergie libérée par mole d'avancement de cette réaction.
3. Exprimer cette énergie libérée en joule par kg de méthane brûlé.

8 — Température atteinte dans un réacteur adiabatique

On considère la réaction d'Ostwald



Cette réaction est une étape dans la production de l'acide nitrique, ce dernier étant utilisé en majorité par l'industrie des engrais chimique.

On se place dans l'approximation d'Ellingham. La capacité thermique molaire standard à pression constante est de $29 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ pour les gaz diatomiques, et de $33,6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ pour la vapeur d'eau. On donne

Constituant	NH ₃ (g)	H ₂ O(g)	NO(g)
$\Delta_{\text{f}}H^\circ$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	-46,2	-241,8	90,4

1. Calculer l'enthalpie standard de réaction. Est-elle endothermique ou exothermique ?

2. On effectue cette réaction dans une enceinte adiabatique, à pression constante de 10^5 Pa , les gaz étant introduits à 300 K dans des proportions stœchiométriques. La réaction est supposée totale.

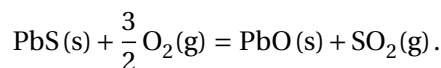
2.a) Calculer la température atteinte en fin de réaction.

2.b) Afin de réduire la température finale, on introduit initialement dans l'enceinte, en plus du dioxygène et de l'ammoniac en proportions stœchiométriques, x moles de vapeur d'eau par mole d'ammoniac.

Donner l'expression de la température finale en fonction de x . Faire l'application numérique pour $x = 2$.

9 — Grillage de la galène

On étudie la réaction industrielle de grillage de la galène (le minerai de plomb PbS) :



On donne, à 298 K, les enthalpies standard de formation (en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) et les capacités thermique molaires standard à pression constante (en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) :

Constituant	PbS(s)	PbO(s)	O ₂ (g)	SO ₂ (g)	N ₂ (g)
$\Delta_{\text{f}}H^\circ$	-100,4	-217,4		-296,8	
$C_{\text{p,m}}^\circ$	49,5	45,8	29,4	39,9	29,1

1. Calculer l'enthalpie standard de réaction de grillage à 298 K.

2. Calculer l'enthalpie standard de réaction de grillage à 1223 K.

3. Le minerai réagit avec l'air (80 % de $\text{N}_2(\text{g})$ et 20 % de $\text{O}_2(\text{g})$). Les réactifs entrent à la température de 298 K, et la réaction a lieu à 1223 K. Sachant que la chaleur dégagée par la réaction sert à chauffer uniquement les réactifs entrant, est-il nécessaire de chauffer ou de refroidir les réactifs sachant que le réacteur est supposé adiabatique ?

10 — Indice de pollution

Un véhicule automobile à essence roule à 130 km/h lorsque la puissance de son moteur est $P = 55 \text{ CH}$ ($1 \text{ CH} = 736 \text{ W}$). Le carburant utilisé est assimilé à de l'octane, de formule brute C_8H_{18} , stocké sous forme liquide de masse volumique $\mu = 720 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, mais brûlé sous forme gazeuse pour donner les corps gazeux $\text{CO}_2(\text{g})$ et $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$.

Le rendement global de ce moteur à essence est $\eta = 29 \%$.

L'enthalpie standard de combustion d'une mole d'octane avec le dioxygène est $\Delta_r H^\circ = -5100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Déterminer la consommation d'essence de ce véhicule en litres pour 100 km parcourus.
2. D'après le tableau, quel sera l'indice de pollution de ce véhicule?

indice de pollution	moteur à essence
A	$< 100 \text{ g CO}_2/\text{km}$
B	$100 \leq \text{gCO}_2/\text{km} < 130$
C	$130 \leq \text{gCO}_2/\text{km} < 160$
D	$160 \leq \text{gCO}_2/\text{km} < 190$
E	$190 \leq \text{gCO}_2/\text{km} < 220$
F	$220 \leq \text{gCO}_2/\text{km} < 250$
B	$\geq 250 \text{ g CO}_2/\text{km}$

11 — Moteur à explosion

Un moteur à explosion utilise la combustion de l'octane (C_8H_{18}) avec le dioxygène de l'air dans les conditions stœchiométriques, tous les constituants étant gazeux. On considérera l'air comme un mélange de 20 % de O_2 et 80 % de N_2 .

Le tableau donne les enthalpies standard de formation et les capacités thermiques molaires à pression constante c_p , considérées comme indépendantes de la température.

L'enthalpie standard de combustion d'une mole d'octane avec le dioxygène est $\Delta_r H^\circ = -5100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

	H_2O	CO_2	N_2	O_2
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-242	-393		
$c_p (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	37	37	29	29

1. Écrire la réaction de combustion de l'octane.
2. Déterminer l'enthalpie de formation de l'octane gazeux.
3. On suppose que la combustion du mélange d'octane et d'air, pris en proportion stœchiométrique, se fait dans des conditions adiabatique et isobare. La température initiale du mélange est $T_0 = 40 \text{ }^\circ\text{C}$. Déterminer la température en fin de combustion.