

TD de thermochimie n° 1

Application du premier principe — solution

~~~~ Équations bilan et grandeurs de réaction ~~~~

1 — Quand les coefficients varient

On a $\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ$, donc quand on multiplie les coefficients stœchiométrique d'une équation bilan par une constante λ , l'enthalpie standard de réaction (comme toute grandeur de réaction) est multipliée par λ .

1. Écrire $3\text{H}_2\text{O} = 2\text{NH}_3 + \frac{5}{2}\text{O}_2$ revient à multiplier les coefficients par -1 , donc

$$\Delta_r H_1^\circ = -\Delta_r H^\circ = 460,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

2. Écrire $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 6\text{H}_2\text{O}$ revient à multiplier les coefficients par 2, donc

$$\Delta_r H_2^\circ = 2\Delta_r H^\circ = 920,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

2 — Combinaison linéaire

Soient deux réactions d'équations bilan E_1 et E_2 , d'enthalpies standard de réaction respectives $\Delta_r H_1^\circ$ et $\Delta_r H_2^\circ$.

La réaction dont le bilan s'écrit selon la combinaison linéaire $E = \lambda E_1 + \mu E_2$ a pour enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ = \lambda \Delta_r H_1^\circ + \mu \Delta_r H_2^\circ$.

La réaction (3) s'écrit selon la combinaison linéaire

$$(3) = (1) - (2).$$

Son enthalpie standard de réaction vaut donc

$$\Delta_r H_3^\circ = \Delta_r H_1^\circ - \Delta_r H_2^\circ = 173,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

3 — Changement d'état

1. La loi de Hess donne

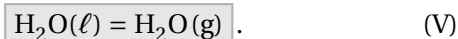
$$\Delta_r H_1^\circ = 2\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) - 2\Delta_f H^\circ(\text{H}_2(\text{g})) - \Delta_f H^\circ(\text{O}_2(\text{g})).$$

On a $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = 0$ et $\Delta_f H^\circ(\text{O}_2(\text{g})) = 0$ car ces constituants sont dans leur état standard de référence.

On en déduit

$$\Delta_r H_1^\circ = -483,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

2. Il s'agit d'écrire la réaction de vaporisation d'une mole d'eau :



3. On peut écrire la combinaison linéaire

$$(2) = (1) - 2(\text{V}).$$

On en déduit

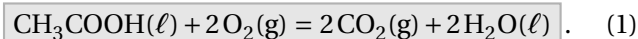
$$\Delta_r H_2^\circ = \Delta_r H_1^\circ - 2\Delta_{\text{vap}} H^\circ$$

d'où

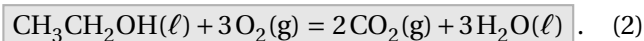
$$\Delta_r H_2^\circ = -571,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

4 — Conversion de l'éthanol

1. Combustion de l'acide éthanóïque :



Combustion de l'éthanol :



2. L'équation traduisant l'oxydation de l'éthanol en acide éthanóïque se déduit des équations bilan précédentes par la combinaison linéaire

$$(3) = (2) - (1)$$

soit après simplification



On en déduit

$$\Delta_r H_3^\circ = \Delta_r H_2^\circ - \Delta_r H_1^\circ = -1368 - (-875)$$

soit $\Delta_r H_3^\circ = -493 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$

3. À partir de l'équation (3), on calcule

$$\Delta_r H_3^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + \Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}).$$

On obtient $\Delta_r H_3^\circ = -492,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$

5 — Évitions l'hypoglycémie en DS

1. La différentielle de l'enthalpie $H(T, P, \xi)$ s'écrit

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P, \xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T, \xi} dP + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T, P} d\xi.$$

2. On a $dT = 0$ pour une évolution isotherme et $dP = 0$ pour une évolution isobare. La différentielle précédente s'écrit alors

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T, P} d\xi = \Delta_r H(T, P, \xi) d\xi.$$

Si les constituants sont pris dans leur état standard, on considère l'enthalpie standard de réaction :

$$dH = \Delta_r H^\circ(T) d\xi.$$

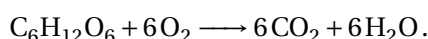
La variation entre l'état initial et l'état final est donnée par

$$\Delta H = \int_{H_i}^{H_f} dH = \Delta_r H^\circ(T) \int_{\xi_i=0}^{\xi_f} d\xi$$

soit

$$\Delta H = \Delta_r H^\circ(T) \xi_f.$$

3. Écrivons la réaction en jeu :



Son enthalpie standard de réaction est

$$\Delta_r H^\circ = 6 \times (-393,5) + 6 \times (-285,8) - (-1268),$$

soit $\Delta_r H^\circ = -2807,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

D'après le premier principe, l'énergie reçue par le système est égale à la variation de son enthalpie. L'énergie libérée est donc donnée par l'opposé de la variation d'enthalpie.

La réaction de n moles de glucose libère donc l'énergie $-n\Delta_r H^\circ$.

L'énergie nécessaire pour fournir une puissance de 30 W pendant 4 heures est

$$\mathcal{E} = 30 \times 4 \times 3600 = 420 \text{ kJ}.$$

La quantité de glucose nécessaire est donc

$$n = \frac{420}{2807,8}.$$

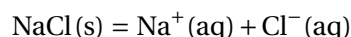
Si $M = 180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ est la masse molaire du glucose, on en déduit la masse

$$m = 180 \times \frac{420}{2807,8}$$

soit $m = 26,9 \text{ g}$.

6 — Enthalpie standard de formation d'ions

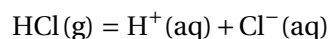
L'enthalpie standard de dissolution selon



s'écrit

$$\Delta_d H_1^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{Na}^+(\text{aq})) + \Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-(\text{aq})) - \Delta_f H^\circ(\text{NaCl(s)}).$$

De même pour



on a

$$\Delta_d H_2^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{H}^+(\text{aq})) + \Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-(\text{aq})) - \Delta_f H^\circ(\text{HCl(g)}).$$

Par convention, on a $\Delta_f H^\circ(\text{H}^+(\text{aq})) = 0$, d'où

$$\Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-(\text{aq})) = \Delta_d H_2^\circ + \Delta_f H^\circ(\text{HCl(g)}) = -74,9 - 92,3$$

soit

$$\Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-(\text{aq})) = -167,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

On a alors

$$\Delta_f H^\circ(\text{Na}^+(\text{aq})) = \Delta_d H_1^\circ - \Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-(\text{aq})) + \Delta_f H^\circ(\text{NaCl(s)})$$

d'où

$$\Delta_f H^\circ(\text{Na}^+(\text{aq})) = -240,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

7 — 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 CH = 736 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. En une heure, on parcourt 130 km; le moteur doit donc fournir l'énergie

$$E = P \Delta t = 55 \times 736 \times 3600 = 1,46 \times 10^8 \text{ J} = 146 \text{ MJ}.$$

Pour parcourir 100 km, il faut fournir $E_{100} = \frac{100}{130} \times E$, soit

$$E_{100} = 112 \text{ MJ}.$$

2. L'énergie thermique que doit fournir la réaction de combustion est donnée par $E_\chi = \frac{E_{100}}{\eta}$, soit

$$E_\chi = 387 \text{ MJ}.$$

3. La combustion de n moles d'octane libère l'énergie¹
 $E_n = n \times (-\Delta_r H^\circ)$

La quantité d'octane nécessaire pour parcourir 100 km est donc

$$n = \frac{E_\chi}{-\Delta_r H^\circ} = \frac{387 \times 10^6}{5100 \times 10^3} = 75,9.$$

La masse molaire de l'octane est $M = 8 \times 12 + 18 = 114$ g.

La masse de carburant cherchée est donc $m = nM = 75,9 \times 0,114$ soit $m = 8,65$ kg.

Le volume correspond est

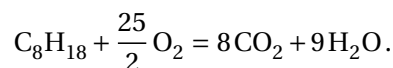
$$V = \frac{m}{\mu} = \frac{8,65}{720} = 1,2 \times 10^{-2} \text{ m}^3,$$

soit $V = 12$ L.

Le véhicule consomme 12 litre aux 100 kilomètres.

4. Il s'agit de déterminer la masse de CO_2 formée par la combustion.

Écrivons la réaction de combustion de l'octane :



► Commencer par équilibrer l'élément C, puis H et enfin O avec le coefficient de O_2 .

Pour n moles d'octane consommées on forme donc $8n$ moles de CO_2 , soit

$$n(\text{CO}_2) = 8 \times 75,9 = 607 \text{ mol}.$$

La masse molaire de CO_2 est $M(\text{CO}_2) = 12 + 2 \times 16 = 44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

La masse de CO_2 formée pour parcourir 100 km est donc

$$m(\text{CO}_2) = 607 \times 44 = 2,67 \times 10^4 \text{ g}.$$

Pour un kilomètre, on produit donc 267 g de CO_2 .

L'indice de pollution de ce véhicule est donc **G**

1. Cf. exercice 5 question 3 pour le principe.