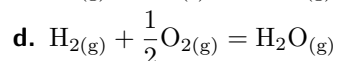
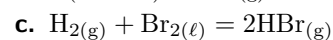
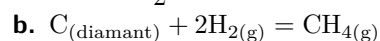
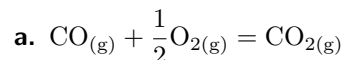


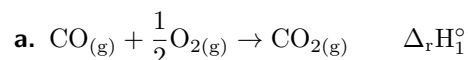
## TD Chimie 1 - Thermochimie - Premier principe

### 1 Réactions standard de formation

**Q1.** Corriger les réactions standard de formation suivantes, données pour une température de 25°C, en justifiant vos réponses :



**Q2.** Déterminer les enthalpies de réaction à 25°C des réactions suivantes :



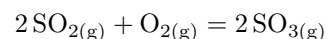
**Données : enthalpies de formation à 25°C**

Composés	$\text{CO}_{(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$\text{CO}_{2(g)}$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-110,35	-285,33	-392,92

**Enthalpie molaire de vaporisation de l'eau à 25°C :**  $\Delta_{\text{vap}} H^\circ = 43,72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

### 2 À propos de l'acide sulfurique : loi de Hess et température de flamme

Une étape importante de synthèse industrielle de l'acide sulfurique est l'oxydation du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre par le dioxygène de l'air. Cette réaction se fait vers  $T = 700 \text{ K}$  sous une pression de 1 bar :



**Données :**

Composés	$\text{SO}_{2(g)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{SO}_{3(g)}$	$\text{N}_{2(g)}$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-297		-396	
$C_{Pm}^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	39,9	29,4	50,7	29,1

**Q1.** Calculer à  $T = 298 \text{ K}$ , l'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H_{(298)}^\circ$ .

**Q2.** On donne à  $T = 700 \text{ K}$ ,  $\Delta_r H_{(700)}^\circ = -201 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Quelle remarque peut-on faire ?

**Q3.** On part de 10 moles de  $\text{SO}_2$ , 10 moles de  $\text{O}_2$  et 40 moles de  $\text{N}_2$ .

À  $T = 700 \text{ K}$  on obtient à l'équilibre 9 moles de  $\text{SO}_3$ . Donner l'avancement de la réaction et la composition du système à l'équilibre.

**Q4.** En supposant que la réaction se déroule dans un réacteur monobare adiabatique, déterminer la température finale du système.

### 3 Consommation d'essence

On assimile le super à de l'isooctane de formule brute  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ . Pour une automobile de puissance 60 ch (1 ch = 736 W), se déplaçant à la vitesse stabilisée de 125 km.h<sup>-1</sup> sur autoroute, le constructeur indique une consommation de 7,3 L pour 100 km parcourus.

**Q1.** Calculer, à l'aide des données, l'enthalpie standard de combustion de l'isooctane.

**Q2.** Quelle est la quantité d'isooctane (en mol) consommée sur 100 km ?

**Q3.** Quelle est l'énergie thermique libérée sur cette même distance ?

**Q4.** Quel est le rendement du moteur ?

**Données :**

Composés	$\text{C}_8\text{H}_{18(l)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{CO}_{2(g)}$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-270	-242	-394

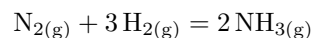
Masse volumique et masse molaire de  $\text{C}_8\text{H}_{18}$  :  $\rho = 720 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  ;  $M = 114 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

## 4 À propos de l'ammoniac

**Q1.** Une bouteille de 2 L, complètement déformable, est pleine de gaz ammoniac  $\text{NH}_3$  à  $25^\circ\text{C}$  sous  $1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar}$ . On assimile  $\text{NH}_3$  à un gaz parfait.

- Calculer la quantité (mol) de  $\text{NH}_3$  dans la bouteille.
- Quelle masse d'eau faut-il laisser pénétrer pour obtenir, si tout le gaz se dissout, une solution à  $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ? 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, compte-tenu de la solubilité de l'ammoniac dans l'eau?
- Quel a été le travail des forces extérieures au cours de la dissolution?
- La dissolution étant instantanée, on considère que les échanges thermiques avec l'extérieur sont quasiment 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.

**Q2.** 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  $450^\circ\text{C}$  sous 250 bar.

- Pourquoi les enthalpies standard de formation de  $\text{N}_{2(\text{g})}$  et  $\text{O}_{2(\text{g})}$  ne figurent pas dans les données?
- Qu'appelle-t-on approximation d'ELLINGHAM? Calculer l'enthalpie standard de réaction à  $450^\circ\text{C}$ .
- Calculer l'énergie thermique libérée lors de la synthèse de 1 kg d'ammoniac à  $450^\circ\text{C}$ , sous 250 bar.

**Données :**

- Capacité molaire de l'eau :  $C_{Pm}^\circ = 75 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
- Solubilité de  $\text{NH}_{3(\text{g})}$  dans l'eau à  $25^\circ\text{C}$ , sous 1 atm : 680 L/L d'eau.
- Enthalpie de dissolution de  $\text{NH}_{3(\text{g})}$  dans l'eau à  $25^\circ\text{C}$  :  $\Delta H_{\text{diss}}^\circ = -36,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Masses molaires :  $\text{NH}_3 = 17 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O} = 18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Enthalpie standard de formation de  $\text{NH}_{3(\text{g})}$  à  $25^\circ\text{C}$  :  $\Delta H_f^\circ = -46,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

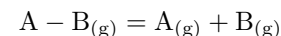
## 5 Thermochimie de la silice

On donne les énergies de dissociations des liaisons  $\text{Si}=\text{O}$  et  $\text{O}=\text{O}$  :  $D_{\text{Si}=\text{O}} = 796 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $D_{\text{O}=\text{O}} = 498 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . On donne également, à  $298 \text{ K}$ , l'enthalpie standard de sublimation du silicium,  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(\text{Si}) = 399 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et l'enthalpie standard de formation de l'oxyde de silicium :  $\Delta_f H^\circ(\text{SiO}_2) = -911 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Déduire des valeurs fournies, l'enthalpie de sublimation de la silice  $\text{SiO}_{2(\text{s})}$  à  $298 \text{ K}$ .

**Définition de l'énergie de dissociation :**

L'énergie de dissociation, exprimée en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , correspond à l'enthalpie standard de rupture de la liaison entre deux entités A et B pris à l'état gazeux. Elle est donc associée à la réaction :



Cette définition est valable quelque soit la nature de la liaison (simple, double ou triple).

## 6 Réaction explosive (\*)

On s'intéresse à la réaction entre le dibrome et le dihydrogène en phase gazeuse. Cette réaction, supposée totale, produit de l'acide bromique  $\text{HBr}_{(\text{g})}$  en partant d'un mélange à 20% en volume de  $\text{H}_2$  et 80% en volume de  $\text{Br}_2$  à la température  $T_i = 298 \text{ K}$ . Elle s'effectue dans une bonbonne de volume indéformable  $V = 10 \text{ L}$ , suffisamment rapidement pour être supposée adiabatique, sous une pression de 1 bar susceptible de varier lors de la réaction d'explosion.

L'enthalpie standard de la réaction est  $\Delta_r H^\circ = -72,45 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  à  $298 \text{ K}$ . On suppose que tous les gaz présents ont un comportement de gaz parfait à l'état initial et à l'état final de la réaction.

- Donner l'équation de la réaction. On prendra un coefficient stœchiométrique algébrique de +2 pour l'acide bromique.
- Quelle est la nature de la transformation? En déduire que la variation d'énergie interne  $\Delta U$  du milieu réactionnel entre l'état initial et la fin de la réaction est nulle.
- On définit l'énergie interne standard de la réaction  $\Delta_r U^\circ = \left( \frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{V,S}$ , avec  $\xi$  l'avancement de la réaction. Quelle relation existe entre l'énergie thermique échangée au cours de la réaction en considérant la température et le volume constants, notée  $\Delta U_1$ ,  $\Delta_r U^\circ$  et l'avancement de la réaction? Justifier la réponse.  
On prendra par la suite  $\Delta_r U^\circ = \Delta_r H^\circ$ .
- On suppose que l'énergie thermique dégagée lors de cette étape sert à chauffer les espèces présentes. En déduire l'expression de la variation d'énergie interne  $\Delta U_2$  lors de ce réchauffement, en fonction de l'avancement  $\xi$  et des capacités thermiques molaires standard à volume constant  $C_{vm}^\circ$  de chaque espèce présente à l'état final.

Q5. En déduire que la relation donnant la température  $T_f$  à la fin de la réaction peut s'écrire :

$$T_f = T_i - \frac{2\Delta_r H^\circ}{25R}$$

Il s'agit de la température d'explosion.

Q6. Quelle est la valeur de la pression finale dans l'enceinte  $P_f$  ?

## 7 Équilibres industriels de conversion et d'épuration (\*)

### Q1. Équilibre de conversion

Le dihydrogène nécessaire à la synthèse de l'ammoniac est obtenu à partir du mélange constitué du monoxyde de carbone gazeux et de l'eau liquide, ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ), selon la réaction homogène gazeuse :



On dispose des tables de données thermodynamiques à 298 K, des enthalpies standard de formation  $\Delta_f H^\circ$  ainsi que de l'enthalpie standard de vaporisation de l'eau liquide à 298 K :  $\Delta_{\text{vap}} H^\circ = 44 \text{ kJ.mol}^{-1}$

- Calculer l'enthalpie standard de (1) à 298 K.
- En déduire celle de (2) :  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$
- L'équilibre (1) est réalisé à 800 K, sous 1 bar à partir d'un mélange équimolaire gazeux en CO et  $\text{H}_2\text{O}$ . Une trempe du système, parvenu à l'état d'équilibre, montre qu'il ne reste que 30% de la quantité d'eau initialement présente. Préciser le taux de conversion et les valeurs des pressions partielles à l'équilibre.

### Q2. Épuration

Une usine produisant du zinc rejette un gaz épuré (E) à 298 K et 1 bar dont la composition volumique est la suivante : 22% CO, 11%  $\text{CO}_2$ , 1%  $\text{H}_2$ , 66%  $\text{N}_2$ .

Le gaz épuré (E), pour ne pas être rejeté dans l'atmosphère, est brûlé dans une chaudière. Après la combustion, tous les produits sont gazeux.

- Calculer les enthalpies standard de combustion  $\Delta_r H_3^\circ$  de  $\text{H}_2$  et  $\Delta_r H_4^\circ$  de CO à 298 K. On prendra  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ .
- Calculer la température maximale atteinte par l'ensemble des gaz en considérant la combustion totale, isobare et adiabatique si :
  - dans le gaz épuré, seuls CO et  $\text{H}_2$  sont combustibles ;

- le dioxygène juste nécessaire à la combustion est apporté par l'air (20%  $\text{O}_2$  et 80%  $\text{N}_2$ ) à 298 K sous 1 bar

### Données (parties A et B)

Composés	$\text{CO}_{(g)}$	$\text{CO}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{N}_{2(g)}$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	-110	-394	-242	0
$C_{Pm}^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$		$44 - 0,020 T$	$30 + 0,010 T$	$28 + 0,004 T$

## Aides pour les exercices

### Exercice 1

**Q1. Définition d'une réaction de formation :** réaction produisant une espèce avec un coefficient stœchiométrique de +1 à partir des éléments simples qui la constitue, pris dans leurs états standards.

**Q2.**  $\Delta_r H_1^\circ = -282.57 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta_r H_2^\circ = 40.96 \text{ kJ mol}^{-1}$

### Exercice 2

**Q1.**  $\Delta_r H^\circ = -198 \text{ kJ mol}^{-1}$

**Q2.** Montrer que l'écart-relatif est inférieur à 2%

**Q3.** Avancement final de la réaction : 4,5 mol. Un tableau d'avancement permet de conclure.

**Q4.** Modèle de la température de flamme :  $T_f \simeq 1200 \text{ K}$

### Exercice 3

**Q1.**  $\Delta_r H^\circ = -5.6 \times 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$

**Q2.**  $n = 46 \text{ mol}$

**Q3.**  $Q = 233 \times 10^6 \text{ J}$

**Q4.**  $\eta = 55 \%$

### Exercice 4

**Q1. a.**  $n_{\text{NH}_3} = 8.2 \times 10^{-2} \text{ mol}$

**b.**  $V_0 = 82 \text{ mL}$

**c.**  $W = 1.9 \times 10^2 \text{ J}$

**d.**  $T_f = 307 \text{ K}$

**Q2. a.**  $\Delta_r H^\circ = -92.2 \text{ kJ mol}^{-1}$

**b.**  $n_{\text{NH}_3} = 58.8 \text{ mol}$  et  $Q = -2.7 \times 10^3 \text{ kJ}$

### Exercice 5

$$\Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{SiO}_2(\text{s})) = 216 \text{ kJ mol}^{-1}$$

### Exercice 6

**Q2.**  $\Delta U = 0$  pour une transformation adiabatique et isochore.

**Q3.**  $\Delta U_1 = \xi \Delta_r U^\circ$

**Q4.**  $\Delta U_2 = \frac{5P_i V}{2T_i} (T_f - T_i)$

**Q5.**  $T_f = T_i - \frac{2\Delta_r H^\circ}{25R} \simeq 995 \text{ K}$

**Q6.**  $P_f \simeq 3.4 \text{ bar}$

### Exercice 7

**Q1. a**  $\Delta_r H_1^\circ = -42 \text{ kJ mol}^{-1}$

**b**  $\Delta_r H_2^\circ = 2 \text{ kJ mol}^{-1}$

**c** Avec  $\alpha = 0.3$ , on obtient :  $p_{\text{H}_2\text{O}}^f = 0.15 \text{ bar}$ ;  $p_{\text{CO}}^f = 0.15 \text{ bar}$  et  $p_{\text{CO}_2}^f = p_{\text{H}_2}^f = 0.35 \text{ bar}$ .

**Q2. a**  $\Delta_r H_3^\circ = -242 \text{ kJ mol}^{-1}$  et  $\Delta_r H_4^\circ = -284 \text{ kJ mol}^{-1}$

**b** Combustion totale, adiabatique et isobare : en prenant en compte la dépendance des  $C_{Pm}^\circ$  avec la température, on obtient l'équation du second degré :  $-0.101(T_f^2 - T_i^2) + 4618(T_f - T_i) - 6490 \times 10^3 = 0$  donc  $T_f \simeq 1770 \text{ K}$  (résolution à la calculatrice).