



MP*
MPI*

Application du premier principe de la thermodynamique à la transformation chimique

Exercice 1 Étude d'une réaction de combustion

Le butane maintenu sous pression à l'état liquide peut servir à alimenter une réaction de combustion dans le dioxygène de l'air en créant du dioxyde de carbone gazeux et d'eau liquide.

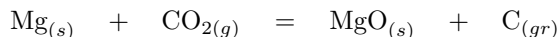
Données :

	$C_4H_{10(g)}$	$CO_{2(g)}$	$H_2O_{(g)}$	$C_4H_{10(l)}$	$H_2O_{(l)}$
$\Delta_f H^\circ$ en kJ/mol	-126,0	-393,5	-241,8		
$\Delta_{vap} H^\circ$ en kJ/mol				22,4	44,0

- Établir l'équation bilan de cette réaction de combustion avec le coefficient stœchiométrique algébrique du butane égal à -1.
- Déterminer l'enthalpie standard de réaction de combustion en utilisant les données.

Exercice 2 Étude d'une transformation monobare et monotherme

- Équilibrer l'équation bilan suivante et déterminer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ associée à 298 K.



On considère un système fermé de composition initiale 2,0 mmol de $Mg_{(s)}$ et 2,0 mmol de $CO_{2(g)}$. Ce système évolue de façon monobare et monotherme à 298 K. La réaction est supposée totale.

- Déterminer la variation d'enthalpie ΔH du système et le transfert thermique reçu au cours de la transformation.
- Pouvait-on prévoir le signe du transfert thermique.

Données : À 298 K, $\Delta_f H^\circ(CO_{2(g)}) = -393,5$ kJ/mol; $\Delta_f H^\circ(MgO_{(s)}) = -601,6$ kJ/mol.

Exercice 3 Calorimétrie

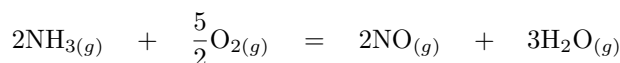
Pour mesurer l'enthalpie standard de réaction de l'autoprotolyse de l'eau, on utilise un calorimètre de valeur en eau $\mu = 62$ g contenant un volume $V_a = 100$ mL d'acide chlorhydrique de concentration $c_a = 0,50$ mol/L. Le thermomètre indique initialement la température ambiante $T_0 = 22,3$ °C. On ajoute lentement de la soude à la concentration $c_b = 1,0$ mol/L et on note l'évolution de la température du système qui passe par un maximum pour $T_f = 25,4$ °C.

Déterminer l'enthalpie de la réaction d'autoprotolyse de l'eau.

Données : Capacité thermique massique de l'eau $c_{eau} = 4,18$ J · K⁻¹ · g⁻¹.

Exercice 4 Température de flamme

On s'intéresse à la réaction totale à 298 K sous 1 bar :



- Calculer l'enthalpie standard de réaction à 298 K.



Cette réaction est mise en œuvre dans une enceinte adiabatique à la pression de 1 bar. Les gaz sont introduits en proportions stœchiométriques à 298 K.

2. Calculer la température en fin de réaction.

Données :

— enthalpies standard à 298 K en kJ/mol :

	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{NO}_{(g)}$	$\text{NH}_3_{(g)}$
$\Delta_f H^\circ$	-243	87,9	-46,5

— capacités thermiques molaires à pression constante en J/mol/K :

	gaz diatomique	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{NH}_3_{(g)}$
$C_{p,m}$	29,1	33,6	35,1

Exercice 5 Flamme de chalumeau

On étudie la réaction de combustion de l'éthyne (auss appelé acétylène dans le langage courant) $\text{C}_2\text{H}_2_{(g)}$. La combustion de l'éthyne dans le dioxygène gazeux donne de l'eau et du dioxyde de carbone tous deux sous forme gazeuse.

Données à 298 K :

	$\text{CO}_2_{(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{C}_2\text{H}_2_{(g)}$	$\text{O}_2_{(g)}$	$\text{N}_2_{(g)}$
$\Delta_f H^\circ$ en kJ/mol	-390	-240	230	0	0
$C_{p,m}$ en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	40	40	40	30	30

1. Écrire l'équation de combustion de l'éthyne avec le coefficient stœchiométrique algébrique de l'éthyne égal à -1.

On étudie la combustion d'un mélange stœchiométrique air/éthyne. Les gaz entrent à la température de 298 K et la pression $p^\circ = 1$ bar dans la flamme. On considèrera que le système évolue de façon adiabatique. On supposera que l'air est constitué à 80% de diazote et à 20% de dioxygène (en quantité de matière).

2. Exprimer en fonction des données, $\Delta_{\text{comb}}H^\circ$ l'enthalpie standard de réaction de combustion de l'éthyne à 298 K

3. À l'aide d'un chemin thermodynamique que l'on explicitera, calculer la température des gaz après combustion complète sous pression constante de 1 bar (température de flamme T_F).

Exercice 6 Réaction de combustion de l'éthane

La réaction de combustion d'un hydrocarbure est la réaction entre une mole de cet hydrocarbure et du dioxygène gazeux, formant de l'eau liquide et du dioxyde de carbone gazeux.

1. Écrire l'équation bilan de la réaction de combustion de l'éthane gazeux et calculer l'enthalpie standard de combustion $\Delta_{\text{comb}}H^\circ$ associée à cette réaction à 298 K

2. En déduire la valeur de l'enthalpie standard de dissociation de la liaison C-C à 298 K.

Données à 298 K : $\Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_6_{(g)}) = -85$ kJ/mol ; $\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2_{(g)}) = -394$ kJ/mol ; $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = -286$ kJ/mol ; $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(\text{C}_{(gr)}) = 717$ kJ/mol ; $\Delta_{\text{dis}}H^\circ(\text{H-H}) = 432$ kJ/mol ; $\Delta_{\text{dis}}H^\circ(\text{C-H}) = 411$ kJ/mol.

Exercice 7 Énergie de résonance

On appelle réaction de combustion d'un hydrocarbure la réaction entre une mole de cet hydrocarbure et du dioxygène gazeux, formant de l'eau liquide et du dioxyde de carbone gazeux. L'enthalpie standard de la réaction de combustion du benzène liquide est $\Delta_{\text{comb}}H^\circ(\text{C}_6\text{H}_6_{(l)}, 298 \text{ K}) = -3268$ kJ/mol. Le but de cet exercice est de déterminer de deux façons l'enthalpie standard de formation du benzène liquide à 298 K.

1. Déterminer $\Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_6_{(l)}, 298 \text{ K})$ en utilisant la valeur de $\Delta_{\text{comb}}H^\circ(\text{C}_6\text{H}_6_{(l)}, 298 \text{ K})$ et les enthalpies standard de formation données ci-après.

2. Évaluer cette fois $\Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_6_{(l)}, 298 \text{ K})$ au moyen des énergies de liaison, en supposant que le benzène présente au niveau du cycle carboné une alternance de liaisons C-C simples et doubles.

3. En déduire l'énergie gagnée par le système grâce à la délocalisation des électrons sur le cycle benzénique, appelée énergie de résonance.

Données à 298 K :

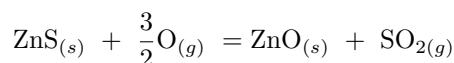
— enthalpie de sublimation du graphite : $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(\text{C}_{(gr)}) = 717$ kJ/mol ;

— enthalpie de vaporisation du benzène liquide $\Delta_{\text{vap}}H^\circ(\text{C}_6\text{H}_6_{(l)}) = -3268$ kJ/mol ;

— énergies de liaison en kJ/mol :	C-C	C=C	C-H	H-H	O=O	O-H	C=O
	D	347	602	414	431	138	464
— enthalpie de formation en kJ/mol :		H ₂ O _(l)	H ₂ O _(g)	CO _{2(g)}			
	$\Delta_f H^\circ$	-285	-242	-394			

Exercice 8 Obtention de zinc

L'obtention de zinc par métallurgie se fait en deux étapes : une opération de grillage du sulfure de zinc (ou blende) ZnS en oxyde de zinc ZnO, puis réduction de cet oxyde. On étudie les aspects thermodynamiques de l'opération de grillage de la blende qui constitue à la transformer le sulfure de zinc, à une température de 1350 K, selon le bilan :



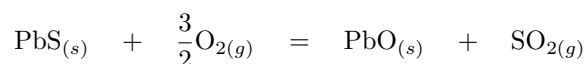
Données à 298 K

	ZnO _(s)	ZnS _(s)	SO _{2(g)}	O _{2(g)}	N _{2(g)}	SiO ₂
$\Delta_f H^\circ$ en kJ/mol	-348	-203	-297			
$C_{p,m}$ en J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	51,6	58,1	51,1	34,2	30,7	72,5

- Calculer l'enthalpie de la réaction à 298 K.
- La réaction est autoentretenu si l'énergie libérée par la réaction permet de maintenir la température du mélange à $T > 1350$ K. On suppose dans un premier temps que le sulfure de zinc est pur. On fait réagir une mole de blende avec la quantité stoechiométrique d'air (assimilé à un mélange de fraction molaire 0,2 en dioxygène gazeux et 0,8 en diazote gazeux). En supposant le réacteur monobare et adiabatique, calculer la température atteinte par le mélange réactionnel. Conclure.
- En réalité, la blende n'est pas pure et contient une fraction molaire x de silice SiO₂. Quelle doit être la teneur maximale x en silice pour que la réaction demeure auto-entretenu ?

Exercice 9 Grillage de la galène

Le minerai de plomb contient essentiellement de la galène PbS_(s). Afin d'éliminer le soufre, il faut d'abord effectuer une opération que l'on appelle grillage. La réaction correspondante a pour équation :



Afin de décomposer le sulfate de plomb PbSO_{4(s)} qui peut se former au cours du grillage, la température doit être au moins égale à 1223 K. On admet pour la suite de l'exercice que l'enthalpie standard de la réaction de grillage ne varie pas avec la température : $\Delta_r H^\circ(1223 \text{ K}) \approx \Delta_r H^\circ(298 \text{ K})$

- À l'aide des données, exprimer puis calculer l'enthalpie standard de la réaction de grillage à 298 K. Commenter le signe de la valeur numérique obtenue.

Les réactifs considérés sont le minerai et de l'air atmosphérique. On introduit les réactifs dans les proportions stoechiométriques de la réaction. Ils entrent à la température de 298 K et la réaction a lieu à 1223 K. Schématiquement, on pourra considérer que la chaleur dégagée à pression constante sert à échauffer uniquement les réactifs entrants.

- En supposant la transformation totale et adiabatique, déterminer la température à laquelle sont portés les réactifs grâce à la chaleur dégagée par la réaction à 1223 K. La réaction peut-elle alors être auto-entretenu ?

En fait, le minerai n'est pas de la galène pure et contient un mélange de PbS_(s) et de gangue dont la capacité thermique molaire vaut 48 J · K⁻¹ · mol⁻¹.

- Déterminer la fraction molaire du minerai en galène PbS_(s) qui permet d'obtenir une élévation de température des réactifs limitée à 1223 K.

Données :

On considère que les enthalpies standard de formation et les capacités thermiques molaires à pression constante ne varient pas dans les intervalles de température considérés.

	PbS _(s)	PbO _(s)	O _{2(g)}	SO _{2(g)}	N _{2(g)}
$\Delta_f H^\circ$ en kJ.mol ⁻¹	-100	-217	0	-297	0
$C_{p,m}^\circ$ en J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	49,5	45,8	29,4	39,9	29,1

**Exercice 10** Énergie réticulaire du chlorure d'argent

L'énergie réticulaire d'un cristal ionique est l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ associée à la réaction de dissociation du cristal en ses ions constitutifs, isolés et à l'état gazeux, à 298 K.

- Écrire, en précisant l'état physique de chaque constituant, les équations de réaction permettant de définir :
 - l'enthalpie standard de formation du chlorure d'argent solide à 298 K ;
 - l'énergie d'ionisation de l'argent ;
 - l'énergie d'attachement électronique du chlore.
- Déterminer l'énergie réticulaire E_{ret} du chlorure d'argent. (On pourra s'aider d'un cycle thermodynamique et on négligera l'influence de la température.

Données à 298 K : $\Delta_f H^\circ(\text{AgCl}_{(s)}) = -127 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_{ion} H^\circ(\text{Ag}) = 727 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_{att} H^\circ(\text{Cl}) = -350 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_{sub} H^\circ(\text{Ag}) = 285 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_{dis} H^\circ(\text{Cl-Cl}) = 242 \text{ kJ/mol}$.

Exercice 11 Plouf!

Un homme saute dans l'eau tout habillé et pèse 1 kg de plus en sortant. Un vent frais souffle pour le sécher.

Combien de grammes de glucose doit-il manger pour que son corps compense la perte d'énergie par transfert thermique qu'il doit supporter ?

Données à 298 K : $\Delta_{vap} H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = 44 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_{comb} H^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6_{(s)}) = -2,8 \text{ MJ/mol}$.

Exercice 12 Apnée de la baleine

Une baleine bleue dissipe de l'énergie pour maintenir sa température constante et se mouvoir sous l'eau. Cette énergie provient de la combustion d'acides gras à longues chaînes carbonées dont la formule brute approchée est $(\text{CH}_2)_n$. Le dioxygène nécessaire à cette réaction est obtenu par les baleines en respirant l'air extérieur puis est stocké dans les muscles grâce à la myoglobine selon la réaction $\text{Mb} + \text{O}_2 = \text{MbO}_2$.

Combien de temps une baleine peut-elle rester sous l'eau ?

Données :

- 20% de la masse musculaire de la baleine est composée de myoglobine. $M(\text{Mb}) = 17 \text{ kg/mol}$.
- La baleine dissipe 0,5 W par kg de muscle pour maintenir sa température constante et pour se mouvoir.
- $\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2_{(g)}) = -393 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = -286 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_f H^\circ(\text{CH}_2)_n = -31n \text{ kJ/mol}$.