

TD Transformations chimiques de la matière : aspects thermodynamique et cinétique 01 : Application du premier principe

Conseils :

- Dans les réactions fondamentales de la thermodynamique (énergie de liaison, etc...), il faut faire attention à l'état physique des réactifs et produits. Ceux-ci sont souvent gazeux.
- Il faut penser à convertir les températures en Kelvins sauf dans le cas de différence de températures.
- Soyez rigoureux sur les notations : Δ , Δ_r , $^\circ$, δ ... ont tous des significations particulières.

Level 1

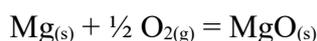
Exercice 01 : Réaction de formation

Ecrire les réactions de formation des composés suivants à 298 K:

- 1) Acide nitrique liquide $\text{HNO}_{3(l)}$,
- 2) Hydroxyde d'aluminium III solide $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$,
- 3) Sulfate de sodium solide $\text{Na}_2\text{S}_{(s)}$,
- 4) Styrène $\text{C}_8\text{H}_{8(l)}$.

Exercice 02 : Calcul de $\Delta_r H^\circ$

Considérons la réaction d'équation-bilan :

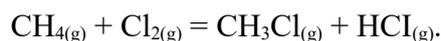


	$\text{Mg}_{(s)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{MgO}_{(s)}$
$\Delta_f H^\circ$ (298 K) en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$?	?	- 601,7
Température de fusion	923 K	-	> 1000 K
$C^\circ_{p,m}$ en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	24,7	29,4	37,2
Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	24,3	32,0	40,3

- 1) Que valent les enthalpies standard de formation du magnésium $\text{Mg}_{(s)}$ et du dioxygène gazeux ?
- 2) Calculer l'enthalpie standard de la réaction à 298 K. La réaction est-elle endothermique, exothermique ou athermique ?
- 3) Quelle énergie thermique est mise en jeu à 298 K pour l'obtention isotherme isobare de 1 kg de $\text{MgO}_{(s)}$?
- 4) Connaissant $\Delta_{\text{fusion}} H^\circ = 9,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, supposée indépendante de T, en déduire $\Delta_r H^\circ(1000)$.

Exercice 03 : Énergies de liaison

Calculer l'enthalpie standard de la réaction en phase gazeuse d'équation-bilan :



	C-H	C-Cl	C-Cl	H-Cl
D (kJ.mol ⁻¹)	425,1	239,7	327,2	428,0

Exercice 04 : Enthalpie réticulaire du bromure de sodium

Calculer l'enthalpie réticulaire du bromure de sodium au moyen des données suivantes :

- Énergie d'ionisation du sodium : 493,8 kJ.mol⁻¹
- Affinité électronique du brome : 339,0 kJ.mol⁻¹
- Enthalpie standard de formation du bromure de sodium : - 360,0 kJ.mol⁻¹
- Enthalpie de vaporisation du dibrome : 31 kJ.mol⁻¹
- Enthalpie de sublimation du sodium : 108,8 kJ.mol⁻¹
- Enthalpie de dissociation de la liaison Br – Br : 192,5 kJ.mol⁻¹

Level 2

Exercice 05 : Inflammation de l'éthane dans l'air

Calculer la température maximum de la flamme obtenue lors de la combustion isobare de l'éthane dans deux fois le volume d'air théorique. La température initiale des gaz est $T_1 = 25^\circ\text{C}$. On donne l'enthalpie standard de combustion de l'éthane à 25°C : $\Delta_{\text{comb}}H^\circ = - 1428,6 \text{ kJ/mol}$.

Dans la gamme de températures considérée, les capacités calorifiques molaires des gaz valent environ $29 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Exercice 06: Aluminothermie

On mélange dans un creuset 0,9 mol d'oxyde de chrome Cr_2O_3 et 1,8 mol de poudre d'aluminium initialement à $T_0 = 300 \text{ K}$. On amorce la réaction : celle-ci est extrêmement violente et sera considérée instantanée. Après la réaction, on obtient de l'alumine et du chrome liquide dans le creuset.

1) D'après la structure électronique de l'aluminium et de l'oxygène, justifier la formule de l'alumine Al_2O_3 . On rappelle que l'aluminium est situé colonne 13, période 3, dans la classification des éléments.

2) Déterminer la température des produits de cette réaction d'aluminothermie.

Données :

- Enthalpie standard de la réaction :



- Capacités calorifiques molaires standard (que les éléments soient solides ou liquides)

$$C_p^\circ(\text{Cr}) = 40 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ et } C_p^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) = 120 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- Enthalpies standard de fusion :

$$\Delta_{\text{fus}}H^\circ(\text{Cr}) = + 20 \text{ kJ/mol à } T_{\text{fus}} = 1910 \text{ }^\circ\text{C} \text{ et } \Delta_{\text{fus}}H^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) = + 110 \text{ kJ/mol à } T_{\text{fus}} = 2050 \text{ }^\circ\text{C}$$

Exercice 07 : Etude thermochimique de l'étage cryotechnique d'Ariane V



Les caractéristiques techniques de l'étage principal et du moteur VULCAIN de la fusée Ariane V sont données ci-dessous :

- diamètre : 5,4 m
- hauteur : 30 m
- masse totale : 170 tonnes
- poussée : 100 tonnes
- contenance : 25 tonnes de H₂ liquide et 130 tonnes de O₂ liquide
- temps de consommation : 570 secondes

Les ergols (carburant H₂ et O₂) sont vaporisés et réchauffés à environ T_i = 298 K avant d'être mélangés.

Données à 298 K :

- $\Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(g)}) = -241,8 \text{ kJ/mol}$
- $C_{p,m}^\circ (\text{H}_{2(g)}) = 27,3 \text{ (J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$
- $C_{p,m}^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(g)}) = 30,5 \text{ (J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$
- Masses molaires : M(H) = 1 g/mol et M(O) = 16 g/mol

1) On note x_0 la fraction molaire initiale du comburant. Calculer x_0 .

2) Ecrire l'équation bilan de la réaction de combustion entre les ergols. Les ergols ne sont pas en proportions stoechiométriques, lequel est en excès ?

3) Donner un ordre de grandeur des enthalpies standard de formation de H_{2(g)} et de O_{2(g)}.

Par la suite, on notera n_0 le nombre de moles total initial (comburant et carburant).

- *Etat initial* : $(1 - x_0)n_0$ moles de H_{2(g)} et $x_0.n_0$ moles de O_{2(g)} à P° et T_i = 298 K.
- *Etat final* : gaz résiduel à P° et T_f. On admet que l'air extérieur n'intervient pas lors de cette combustion.

4) Donner la composition du gaz résiduel dans l'état final.

5) Déterminer la variation d'enthalpie ΔH du système entre l'état initial et l'état final. Calculer la température de flamme adiabatique due à ce mélange.

Level 3

Exercice 08 : Explosif militaire

Le PETN ou pentaérythritoltétranitrate est un explosif militaire, de formule C(CH₂ONO₂)₄. Sa décomposition produit du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone, du diazote et de l'eau vapeur.

1) Etablir l'équation bilan de cette décomposition et calculer l'enthalpie standard de cette réaction à 25 °C.

2) Déterminer la température maximale des gaz fournis par l'explosion de 100 g de PETN à pression constante.

Données :

- Enthalpies standard de formation $\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol⁻¹) à 298K :

$C(CH_2ONO_2)_{4(s)}$: - 370,9 ; $CO_{(g)}$: - 110,52 ; $H_2O_{(g)}$: -241,83 ; $CO_{2(g)}$: - 393,51

- Capacités thermiques molaires à pression constante C_p° (J.K⁻¹.mol⁻¹) :

$CO_{(g)}$: 29,31 ; $N_{2(g)}$: 27,71 ; $H_2O_{(g)}$: 30,54 ; $CO_{2(g)}$: 44,22

Exercice 09 : Energie de résonance

On appelle combustion d'un hydrocarbure, la réaction de cet hydrocarbure avec le dioxygène gazeux, conduisant à l'obtention exclusive de dioxyde de carbone gazeux et d'eau liquide. On note $\Delta_{comb}H^\circ$ l'enthalpie standard de réaction de la combustion.

Pour le benzène liquide, $\Delta_{comb}H^\circ(C_6H_{6(l)}, 298\text{ K}) = - 3268\text{ kJ.mol}^{-1}$.

Le but de l'exercice est de déterminer de deux façons l'enthalpie standard de formation du benzène liquide à 298 K.

1) Déterminer $\Delta_f H^\circ(C_6H_{6(l)}, 298\text{ K})$ en utilisant la valeur de $\Delta_{comb}H^\circ(C_6H_{6(l)}, 298\text{ K})$ et les enthalpies standard de formation données ci-après.

2) Evaluer cette fois $\Delta_f H^\circ(C_6H_{6(l)}, 298\text{ K})$ 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 :

	$H_2O_{(l)}$	$H_2O_{(g)}$	$CO_{2(g)}$
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	- 285,2	- 241,8	- 393,5

- Enthalpie standard de sublimation du graphite : $\Delta_{sub}H^\circ(C_{(graph)}) = 717\text{ kJ.mol}^{-1}$
- Enthalpie de vaporisation du benzène liquide : $\Delta_{vap}H^\circ(C_6H_{6(l)}) = 43\text{ kJ.mol}^{-1}$
- Energie de la liaison C=C : $D_{C=C} = 602\text{ kJ.mol}^{-1}$
- Enthalpies standard de dissociation de liaisons (kJ.mol⁻¹) :

	H	C	O
O	464	343	138
C	414	347	
H	431		