

Exercices : Thermodynamique des systèmes chimiques

1.5 Exercices d'application

1.5.1 Synthèse de l'eau

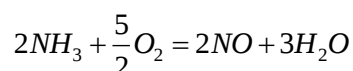
Quelle est l'énergie thermique libérée lors de la formation d'un kg d'eau liquide à 25°C, sous pression atmosphérique, selon la réaction explosive :



Donnée : $M(H_2O) = 18 \text{ g.mol}^{-1}$

1.5.2 Température initiale et température de flamme

On considère la réaction en phase gazeuse sous pression constante de 10^5 Pa :



On fait cette réaction dans une enceinte adiabatique. On donne son enthalpie standard à 300 K : $\Delta_r H^0(300K) = -460,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$. La réaction est supposée totale.

On introduit à la température T_1 , inférieur à 300 K, 2 moles d'ammoniac, 2,5 moles de dioxygène et 10 moles de diazote (composition de l'air).

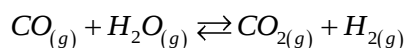
Calculer T_1 pour que la température finale soit de 1300 K. On suppose que la réaction rapide a lieu à 300 K.

Données :

	O ₂ , N ₂ , NO	H ₂ O	NH ₃
Capacité thermique molaire à pression constante $C_{p,m}$ en J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	27,2	34,3	28

1.5.3 Equilibre de conversion

Calculer pour l'équilibre de conversion l'enthalpie standard de réaction à 298 K : $\Delta_r H_{298}^0$. Préciser son caractère exo ou endothermique.

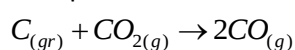


Données :

	CO _(g)	H ₂ O _(g)	CO _{2(g)}	H _{2(g)}
Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ en kJ.mol ⁻¹	-110,5	-241,8	-393,5	0

1.5.4 Relation de Kirchhoff

Déterminer l'enthalpie de réaction à 1000K pour la réaction d'équation-bilan :



sachant que pour cette réaction :

$$\Delta_r H^0(298K) = 172,47 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Données : valeurs des $C_{p,m}^\circ$ en J.K⁻¹.mol⁻¹

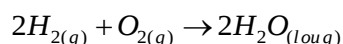
$$CO_{(g)} : 29,31 + 3,07.10^{-3}T$$

$$C_{(gr)} : 11,29 + 10,87.10^{-3}T$$

$$CO_{2(g)} : 44,22 + 8,79.10^{-3}T$$

1.5.5 Discontinuité de $\Delta_r H^\circ(T)$ lors d'un changement d'état

On étudie la synthèse de l'eau selon l'équation-bilan :



Données : à 25°C

	$O_{2(g)}$	$H_{2(g)}$	$H_2O_{(l)}$
Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ en kJ.mol^{-1}	0	0	-285,2
Capacité thermique molaire standard $C_{p,m}^\circ$ en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	28,8	29,4	75,3

1) Calculer l'enthalpie standard de réaction à 25°C.

2) Exprimer l'enthalpie standard de réaction pour toute température inférieure à 100°C.

3) A 100°C, l'eau se vaporise : $\Delta_{\text{vap}} H^\circ = 43,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$

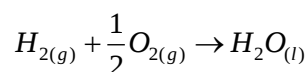
Déterminer l'enthalpie standard de réaction pour une température comprise entre 100°C et 200°C

sachant que : $C_{p,m}^0(H_2O_{(g)}) = 33,6 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

4) Tracer le graphe $\Delta_r H^\circ = f(T)$ pour $T \in [25^\circ\text{C}, 200^\circ\text{C}]$.

1.5.6 Relation de Kirchhoff

On considère la réaction d'équation-bilan :



Déterminer l'entropie standard de cette réaction :

1) à 25°C

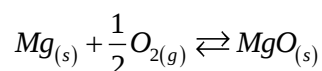
2) à 80°C

Données : à 25°C (en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)

	$O_{2(g)}$	$H_{2(g)}$	$H_2O_{(l)}$
Entropie molaire standard S_m°	205,0	130,6	69,9
Capacité thermique molaire standard $C_{p,m}^\circ$	$30,0 + 4,2.10^{-3}T$	$27,3 + 3,3.10^{-3}T$	75,3

1.5.7 Variation de $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ avec T

Considérons la réaction d'équation-bilan :



Données :

	$Mg_{(s)}$	$O_{2(g)}$	$MgO_{(s)}$
Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ en kJ.mol^{-1}	0	0	-601,7
Entropie molaire standard S_m° en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	32,7	205	26,9
Capacité thermique molaire standard $C_{p,m}^\circ$ en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	24,7	29,4	75,3

1) Calculer l'enthalpie et l'entropie standard de réaction à 298 K.

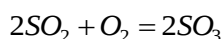
2) Exprimer $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ pour toute température T, inférieur au point de fusion du magnésium (923K).

3) Connaissant $\Delta_{\text{fus}} H^\circ = 9,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$, supposée indépendante de T, en déduite $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ à 1000 K en supposant $C_{p,m}^0(Mg_{(s)}) \approx C_{p,m}^0(Mg_{(l)})$

1.6 Exercices

1.6.1 A 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 :



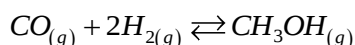
Données :

	$\text{SO}_{2(g)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{SO}_{3(g)}$	$\text{N}_{2(g)}$
Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ en kJ.mol^{-1}	-297	0	-396	0
Capacité thermique molaire standard $C_{p,m}^\circ$ en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	39,9	29,4	50,7	29,1

- 1) Calculer à $T = 298\text{ K}$ l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ(298)$.
- 2) Calculer à $T = 700\text{ K}$, $\Delta_r H^\circ(700)$. Quelle remarque peut-on faire ?
- 3) On part de 1 à moles de SO_2 , 10 moles de O_2 , 40 moles de N_2 . A $T = 700\text{ K}$, on obtient à l'équilibre 9 moles de SO_3 . Donner l'avancement de la réaction et la composition du système à l'équilibre.
- 4) En supposant que la réaction se déroule dans un réacteur monobare adiabatique, déterminer la température finale du système.

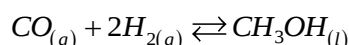
1.6.2 A propos du méthanol

On étudie la préparation industrielle du méthanol en présence d'un catalyseur selon l'équation :



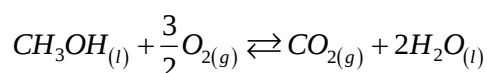
Les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques et on suppose de plus la réaction totale.

- 1) Calculer l'enthalpie standard de réaction à 298 K et 523 K .
- 2) La température de vaporisation du méthanol est de 377 K .
2.a) Proposer un cycle thermodynamique, faisant intervenir l'enthalpie de vaporisation du méthanol $\Delta_{\text{vap}} H^\circ(377) = 37,4\text{ kJ.mol}^{-1}$, permettant de déterminer l'enthalpie standard de la réaction à 298 K d'équation :



Faire l'application numérique.

- 2.b) En déduire l'enthalpie standard de formation du méthanol liquide à 298 K .
- 2.c) Le méthanol peut être utilisé comme carburant, il se produit alors la réaction d'équation :



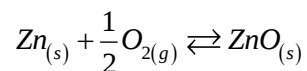
Quelle est l'énergie libérée par la combustion d'une mole de méthanol liquide à 298 K ?

Données : à 298 K

	$\text{CO}_{(g)}$	$\text{H}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$\text{CH}_3\text{OH}_{(g)}$	$\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}$
Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ en kJ.mol^{-1}	-110,5	0	-285,8	-201,2	
Capacité thermique molaire standard $C_{p,m}^\circ$ en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	28,6	27,8		8,4	81,1

1.6.3 Oxydation du zinc

On étudie la réaction du zinc avec le dioxygène de l'air dans les proportions stœchiométriques (n moles de Zn engagées) :



- 1) Calculer l'enthalpie standard de la réaction à 298 K.
- 2) La transformation est isobare, et la réaction étant de plus totale et rapide, déterminer la température finale atteinte par le système.
- 3) Quelle quantité de matière de diazote doit-on introduire pour atteindre une température finale de 330 K ? On prendra $n = 1,00$ mol.

Données : à 298 K

	$\text{Zn}_{(s)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{ZnO}_{(s)}$	$\text{N}_{2(g)}$
Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	0	0	-348,1	0
Capacité thermique molaire standard $C_{p,m}^\circ$ en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	25,4	29,4	40,3	29,3