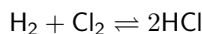


## Exercices : 12 - Thermochimie

### A. Loi de Hess

#### 1. Formation du chlorure d'hydrogène

On donne l'enthalpie molaire de formation de HCl à 25 °C :  $\Delta_f H^\circ = -92,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . On considère la réaction :



- Calculer l'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H^\circ$  à 25 °C.
- On donne :  $\frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} = -4,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Calculer l'enthalpie standard de réaction à 125 °C. Conclure sur la validité de l'approximation d'ELLINGHAM.

Réponse :  $\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) = -184,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_r H^\circ(398 \text{ K}) = -185,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . L'écart est très faible, l'approximation d'ELLINGHAM est tout à fait justifiée.

#### 2. Énergie de liaison

Calculer l'enthalpie standard d'hydrogénation du but-1-ène  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$  en butane à 298 K connaissant les énergies standard de liaison suivantes en  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  :

C – C	C = C	C – H	H – H
$345 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$620 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$415 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Réponse :  $\Delta_r H^\circ = 620 + 436 - (345 + 830) = -119 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

#### 3. Formation du benzène

La réaction de formation directe du benzène de formule  $\text{C}_6\text{H}_6$  est impossible à réaliser à 25 °C. Pour déterminer l'enthalpie standard de formation de ce corps à 25 °C, on réalise son oxydation, par un excès de dioxygène, en dioxyde de carbone et eau liquide (méthode de LIEBIG). La combustion, à 25 °C, dans une bombe calorimétrique de volume constant, d'un échantillon de 0,67 g de benzène liquide libère une quantité d'énergie égale à 28,04 kJ.

- Déterminer  $\Delta_r U^\circ$  et  $\Delta_r H^\circ$  pour l'oxydation d'une mole de benzène à 25 °C.
- En déduire l'enthalpie standard de formation du benzène liquide à 25 °C.

Données : la masse molaire du benzène est de  $78 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . On donne aussi les enthalpies de formation à 25 °C :

	eau (liquide)	dioxyde de carbone
$H_f^\circ$	$-285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$-393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

#### 4. Essence sans plomb

Le plomb tétraéthyle  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  a été utilisé pour améliorer le pouvoir antidétonant des carburants ; il est en général remplacé dans l'*Eurosuper 95* par le méthyle, tertio-butyle éther ou MTBE,  $(\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{O} - \text{CH}_3$ .

La voie industrielle d'obtention du MTBE utilise l'action du méthanol sur l'isobutène  $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH}_2$ , en présence d'acide sulfurique selon la réaction en phase gazeuse  $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{MTBE}$ .

On suppose que les entropie et enthalpie standard de la réaction ne dépendent pas de la température. À la température de 298 K, l'enthalpie libre standard de la réaction vaut  $-21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

- Calculer l'enthalpie standard de la réaction.
- Calculer l'entropie standard de la réaction.
- Calculer l'enthalpie libre standard de réaction à 400 K.

Données : on précise les valeurs des énergies de liaison :

C – C	C = C	O – H	C – O	C – H
$345 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$620 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$463 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$360 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$415 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

### 5. Combustion de la glycine

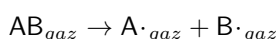
La glycine, ou acide 2-aminoéthanoïque, de formule  $\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ , est un acide  $\alpha$ -aminé solide à la température ambiante.

On donne à  $25^\circ\text{C}$  les énergies de liaison, en  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  :

H – H	C – C	C – H	O = O	C – O	O – H	N $\equiv$ N	N – H	C – N
432	370	413	498	360	418	945	390	305

Les enthalpies standard de sublimation du carbone et de la glycine seront prises respectivement égales à 717 et 176  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ . Les enthalpies standard de formation du dioxyde de carbone gazeux et de la glycine solide sont respectivement  $-394$  et  $-504$   $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

- On peut définir l'énergie de liaison  $AB$  comme l'enthalpie standard (moyenne) de la réaction de dissociation :



Déterminer l'énergie de la liaison  $\text{C} = \text{O}$  dans la glycine à 298 K.

- Calculer l'enthalpie standard de combustion de la glycine solide à 298 K, sachant qu'il ne se forme que de l'eau, du dioxyde de carbone et du diazote, tous gazeux.
- On réalise une combustion en faisant réagir 150 g de glycine et 4 mol de dioxygène. Calculer, à 298 K, la variation d'enthalpie du système au cours de cette combustion.

## B. Application du premier principe

### 6. Température de flamme

Calculer la température de flamme d'un chalumeau oxyhydrique ( $\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2$ ) sachant que l'enthalpie standard de formation de l'eau vapeur à  $25^\circ\text{C}$  est  $-242$   $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  et que la relation donnant la capacité molaire à pression constante de la vapeur d'eau en fonction de la température est  $c_p^\circ = 30,1 + 9,6 \times 10^{-3}T$  en  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ . On suppose la combustion suffisamment rapide pour qu'il n'y ait pas d'échange thermique entre l'intérieur de la flamme et l'extérieur.

### 7. Dissolution et refroidissement

Pour fabriquer un fixateur photographique, on utilise du thiosulfate de sodium pentahydraté de formule brute  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]_s$  que l'on dissout dans l'eau. On constate lors de la dissolution de ce sel une diminution de la température de la solution. On fournit les données suivantes :

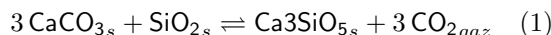
	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{aq}$	$\text{Na}^+_{aq}$	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]_s$	$\text{H}_2\text{O}_{liq}$
$\Delta_f H^\circ$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-644,3	-239,7	-2602	-285,9

La capacité thermique molaire à pression constante de l'eau liquide est  $c_{p,\text{H}_2\text{O}_{liq}}^\circ = 75,3$   $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ . La masse volumique de l'eau est considérée comme constante sur le domaine de température envisagé :  $\mu = 996$   $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ . On donne les masses molaires atomiques suivantes en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$  : Na : 23,0, S : 32,1, O : 16,0 et H : 1,0.

- Écrire la réaction de mise en solution du sel en prenant comme référence une mole de ce sel.
- Calculer l'enthalpie standard de réaction de ce processus. Commenter.
- Pour préparer une solution de fixation, on dissout à la pression standard  $p^\circ$ ,  $m = 200$  g de thiosulfate de sodium pentahydraté dans un volume  $V = 1,0$  L d'eau. Calculer le transfert thermique mis en jeu lors de ce processus. On notera que la dissolution est totale car on n'atteint pas la solubilité maximale de ce sel.
- Quelle doit-être la température  $\theta_e$  (exprimée en  $^\circ\text{C}$ ) de l'eau avant dissolution pour que la température finale en fin de dissolution soit  $\theta_f = 25,0^\circ\text{C}$ ? On considère qu'il n'y a pas de transfert thermique avec le milieu extérieur. La capacité thermique de la solution est approximée à celle de l'eau liquide.

### 8. Effets thermiques lors de la fabrication du ciment

Le ciment Portland (type le plus utilisé) est élaboré par réaction, dans un four chauffé à 1 700 K, d'un mélange de calcaire  $\text{CaCO}_3$  et d'argile (constituée de  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Le constituant principal de ce ciment non hydraté est le silicate de calcium  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ , formé selon la réaction totale :



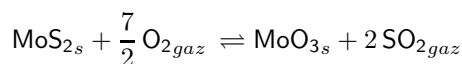
On donne les masses molaires suivantes en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$  :  $M_{\text{Ca}} = 40$ ,  $M_{\text{O}} = 16$ ,  $M_{\text{C}} = 12$ ,  $M_{\text{H}} = 1$  ainsi que les enthalpies de formation et capacités thermiques du tableau qui suit :

	$\text{CaCO}_{3s}$	$\text{SiO}_{2s}$	$\text{Ca}_3\text{SiO}_{5s}$	$\text{CO}_{2gaz}$	$\text{CH}_{4gaz}$	$\text{H}_2\text{O}_{gaz}$
$\Delta_f H^\circ$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-1 207	-911	-2 930	-394	-74	-242
$c_p^\circ$ en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	82	44		37	35	34

- Calculer le transfert thermique  $Q_1$  à fournir pour transformer une tonne de  $\text{CaCO}_3$  selon la réaction (1) effectuée à 1 700 K sous la pression  $p = p^\circ = 1 \text{ bar}$ .
- Calculer le transfert thermique  $Q_2$  à fournir pour porter cette masse de calcaire et la masse nécessaire de silice de 298 K à 1 700 K, à pression constante  $p = p^\circ$ .
- Si l'énergie nécessaire à ces deux processus est apportée par la combustion du méthane sous  $p = p^\circ$ , calculer la masse de méthane minimale consommée pour les effectuer. Critiquer le modèle utilisé.

### 9. Grillage du sulfure de molybdène

Le molybdène et ses dérivés sont extraits de la molybdénite  $\text{MoS}_2$ , après concassage, broyage puis enrichissement par flottation (pour éliminer les concentrés de cuivre et de tungstène), le minerai est grillé à l'air dans un réacteur (l'eau est évaporée et le soufre est éliminé sous forme de  $\text{SO}_2$ ), selon la réaction supposée totale :



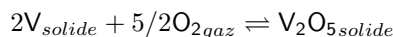
On fournit le tableau de données suivant où les capacités thermiques sont supposées indépendantes de la température :

	$\text{Mo}_s$	$\text{MoS}_{2s}$	$\text{MoO}_{3s}$	$\text{O}_{2gaz}$	$\text{SO}_{2gaz}$	$\text{N}_{2gaz}$
$\Delta_f H^\circ$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	0	-235,1	-745,1	0	-296,8	0
$c_p^\circ$ en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	24,1	63,5	75,0	29,4	29,9	29,1

- À l'aide des données thermodynamiques fournies, calculer l'enthalpie standard de la réaction à 298 K.
- L'opération de grillage est réalisée en partant d'un mélange stœchiométrique de  $\text{MoS}_2$  et d'air (renfermant 20% de dioxygène et 80% de diazote), initialement à 298 K. Quelle est la température maximale finale  $T_f$  atteinte par le mélange, compte tenu de l'énergie dégagée par le grillage isobare de  $\text{MoS}_2$ .

### 10. Pression d'explosion

Le vanadium est extrêmement explosif et sa poudre brûle très facilement dans l'air selon la réaction :



- Évaluer l'enthalpie molaire standard de cette réaction.

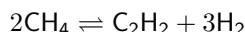
On enferme, dans un calorimètre parfaitement isolé, de volume invariable et de capacité thermique  $C = 836 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ , 0,2 mol de vanadium et 2 mol d'air à  $T_i = 300 \text{ K}$  et  $p_i = 2 \text{ bar}$ . On amorce la réaction et on suppose qu'elle se produit totalement.

- Calculer les pression et température finales. Commenter ces résultats. On donne :

	$\text{V}_{solide}$	$\text{V}_2\text{O}_{5solide}$	$\text{O}_{2gaz}$	$\text{N}_{2gaz}$
$\Delta_f H^\circ$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	0	-1255	0	0
$c_p^\circ$ en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	26,3	122,0	29,1	29,4

### 11. Mode de production de l'éthyne

Actuellement, l'acétylène (ou éthyne) de formule  $C_2H_2$  est produit par pyrolyse du méthane, principal constituant du gaz naturel selon la réaction :



1. Calculer  $\Delta_r H^\circ$  à 25 °C puis 1500 °C, température qui correspond aux conditions industrielles sachant que  $\frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} = 81,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
2. Le mélange réactionnel est initialement à 25 °C et comprend du méthane et du dioxygène en défaut. La combustion du méthane en dioxyde de carbone et vapeur d'eau fournit la chaleur nécessaire pour atteindre 1500 °C et effectuer la pyrolyse du méthane restant. En admettant que l'ensemble des opérations se déroule dans un réacteur adiabatique sous une pression constante égale à 1bar, calculer la valeur minimale que doit avoir la fraction molaire en dioxygène dans le mélange initial.

Données à 298 K :

	$CH_{4gaz}$	$C_2H_{2gaz}$	$H_2O_{gaz}$	$CO_{2gaz}$	$O_{2gaz}$	$H_{2gaz}$
$\Delta_f H^\circ$ (kJ · mol <sup>-1</sup> )	-74,6	227,4	-241,8	-393,5	0	0
$c_p^\circ$ (J · K <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup> )	22,0	42,6	30,5	44,2	29,7	27,7

### 12. Dosage calorimétrique

- **Matériel** : un vase Dewar de 500 mL, un thermocouple de précision 0,1 °C, une fiole jaugée de 200 mL, une burette graduée de 25 mL, un agitateur en verre.
- **Produits** : solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $c_b = 4,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , solution d'acide chlorhydrique de concentration  $c_a$  inconnue.
- **Manipulation** :
  - prélever un volume  $v_a = 200 \text{ mL}$  d'acide chlorhydrique en équilibre thermique avec la pièce, le verser dans le vase Dewar et mesurer la température ;
  - remplir la burette de la solution d'hydroxyde de sodium à la température de la pièce ;
  - ajouter 0,5 mL de cette solution dans le vase, agiter et relever la température ;
  - procéder ainsi, régulièrement, de 0,5 mL en 0,5 mL en relevant à chaque fois la température du mélange après agitation ;
  - tracer la courbe des températures mesurées en fonction du volume  $v_b$  versé en hydroxyde de sodium.

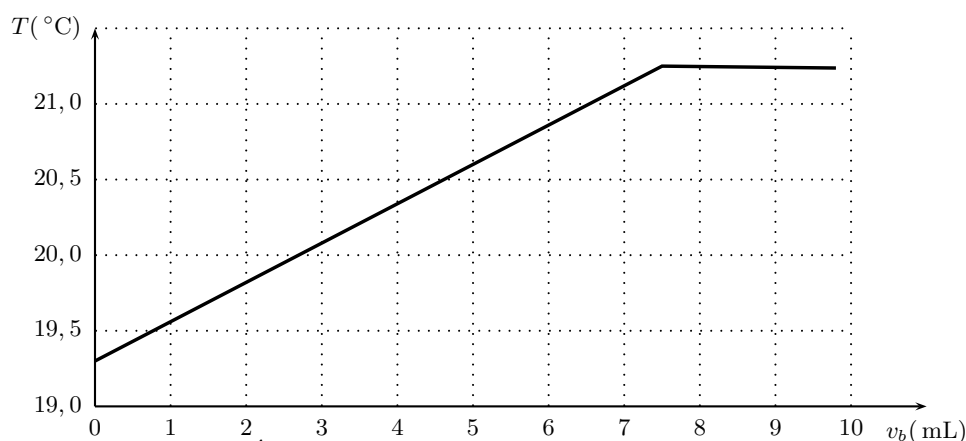


FIGURE 1 – Évolution de la température lors du dosage acido-basique

Pour les solutions aqueuses considérées,  $C_{p,v}^\circ = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  et l'enthalpie standard de réaction de l'équilibre  $H^+_{aq} + OH^-_{aq} = H_2O_{liq}$  est de  $-56,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . De plus, le tracé obtenu expérimentalement est celui de la figure 1.

1. On suppose que le système réactif acide + base versée évolue à enthalpie constante. Justifier cette hypothèse.
2. La réaction  $H^+_{aq} + OH^-_{aq} = H_2O_{liq}$  est totale. Déterminer l'avancement  $\xi$  de cette réaction en fonction du volume  $v_b$  de base versé avant l'équivalence. En déduire la variation d'enthalpie  $\Delta H_1$  du système si les produits restaient à la température initiale  $T_i$ .

- Déterminer la température  $T$  du mélange final après agitation, avant l'équivalence, en fonction de  $T_i$ ,  $v_b$ ,  $v_a$ ,  $c_b$  et de la capacité volumique à pression constante  $C_{p,v}^\circ$ . Justifier l'allure de la première partie de la courbe de dosage.
- Comment évolue la température après l'équivalence ? Obtenir la concentration  $c_a$  de l'acide chlorhydrique.

### 13. Modélisation du fonctionnement d'un moteur

Le moteur du Coupé 406 est un V6 24 soupapes de 2946 cm<sup>3</sup>. Son fonctionnement sera modélisé par le cycle idéal de BEAU DE ROCHAS représenté sur le schéma de la figure 2 (les 6 cylindres étant assimilés à un seul).

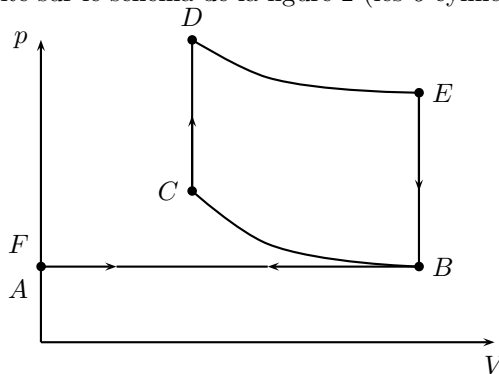


FIGURE 2 – Cycle BEAU DE ROCHAS

L'admission se fait à  $T_0 = 300\text{ K}$  sous une pression  $p^\circ = 1\text{ bar}$ . On donne :

	$\text{C}_7\text{H}_{16_{gaz}}$	$\text{H}_2\text{O}_{gaz}$	$\text{CO}_{2_{gaz}}$	$\text{O}_{2_{gaz}}$	$\text{N}_{2_{gaz}}$
$c_p^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	270	45	57	36	34

- Le carburant injecté est modélisé par un mélange air-combustible dans les proportions stœchiométriques où le combustible est  $\text{C}_7\text{H}_{16}$  (heptane). Écrire l'équation de combustion avec l'air (80% de  $\text{N}_2$  et 20% de  $\text{O}_2$ ) et expliquer pourquoi on considérera que la nature et la quantité de gaz ne changent pas au cours du cycle.
- Exprimer le travail fourni par le moteur  $W$  en fonction des températures puis le rendement. On peut montrer qu'il s'exprime en fonction du taux de compression  $\alpha_v = V_B/V_C$  par  $\eta = 1 - \alpha_v^{1-\gamma}$ . Faire l'application numérique avec  $\alpha_v = 10,5$  et  $\gamma = 1,40$ .
- Déterminer la température  $T_C$  atteinte juste avant l'explosion en  $C$ .
- L'enthalpie de combustion du combustible à  $T_C$ , sous 1 bar, est  $\Delta_r H^\circ(T_C) = -4\,687\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Calculer  $\Delta_r U^\circ(T_C)$ .
- Calculer la température  $T_D$ . En réalité, elle est proche de 1600 K, notablement plus basse que la valeur obtenue. Proposez des explications.
- En reprenant l'expression du travail  $W$  calculée à la question 2, déterminer le travail fourni pour 1 mole de combustible dans le cas où  $T_D = 1600\text{ K}$ .
- En admettant que le gaz frais admis à chaque tour du moteur correspond à la cylindrée, calculer la puissance fournie à 5500 tours par minute. Cette valeur est-elle compatible avec les données du constructeur qui prévoit une puissance maximale de 210 chevaux à 5500 tours par minute (1 cheval-vapeur est équivalent à 736 W) ?