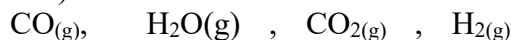


Thème : 1^{er} principe de la thermodynamique appliqué à la réaction chimique

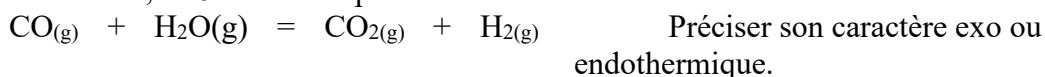
APPLICATIONS DIRECTES

1. Nature énergétique d'une réaction

a) Ecrire les réactions de formation des composés suivants :



b) Déterminer, à 25°C l'enthalpie standard de la réaction suivante :



2. Obtention du plomb à partir de son minerai

Températures de fusion sous une pression de 1 bar :

$T_f(\text{PbO}) = 1\,161\text{ K}$; $T_f(\text{PbS}) = 1\,387\text{ K}$

Données thermodynamiques supposées indépendantes de la température :

Composé	$\text{PbO}_{(l)}$	$\text{PbS}_{(s)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{SO}_{2(g)}$	$\text{N}_{2(g)}$
Enthalpie standard de formation ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	- 210	- 120		- 300	

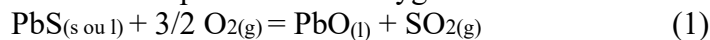
Enthalpie standard de fusion du monoxyde de plomb PbO :

à 1 161 K, $\Delta_{\text{fus}} H^\circ = 12\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

- Pourquoi certaines valeurs d'enthalpies standard de formation sont-elles absentes du tableau de données ?
- Déterminer l'enthalpie standard de formation du monoxyde de plomb solide.

Grillage du sulfure de plomb

Le sulfure de plomb est chauffé en présence de dioxygène. Une réaction d'oxydation (1) se produit :



- Justifier pourquoi l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ(1)$ est différentes pour $T < 1\,161\text{ K}$ et pour $1\,161\text{ K} < T < 1387\text{ K}$? AN pour $1161\text{ K} < T < 1387\text{ K}$.
- La réaction est-elle endothermique ou exothermique ?

3. Calorimétrie :

Dans un calorimètre parfaitement calorifugé, de capacité thermique $C = 1700\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ et de température initiale $\theta_0 = 15^\circ\text{C}$, on verse 100 g d'eau de capacité thermique massique constante $c = 4\,180\text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ de température initiale $\theta_1 = 80^\circ\text{C}$.

Déterminer la température finale de l'ensemble.

4. 1er Principe de la thermodynamique

- Définir système ouvert, fermé, isolé, transformation adiabatique, transformation isochore, transformation isobare.
- Enoncer le 1er principe de la thermodynamique.
- Que devient cet énoncé lorsque le système est isolé ?
- Que devient cet énoncé lorsque le système est au repos macroscopique ?
- On considère un système qui n'est soumis qu'à des forces de pression. Définir la pression, donner ses unités. Comment s'exprime le travail reçu par ce système ?
- On considère un système au repos macroscopique, soumis uniquement à des forces de pression, et qui subit une transformation isochore. Exprimer le 1er principe.
- On considère un système au repos macroscopique, soumis uniquement à des forces de pression telle que la pression initiale P_i soit égale à la pression finale P_f qui est P^0 la pression atmosphérique. Exprimer le 1er principe.

- h. Définir la fonction enthalpie, donner son unité. Quelle est l'unité du produit pression*volume ?
- i. Déterminer la variation d'enthalpie du système dans la transformation de la question g.

5. Energie interne et enthalpie de l'eau liquide

1. Donner la valeur et les unités de la capacité thermique massique c de l'eau liquide.
2. En déduire l'expression de la variation d'énergie interne d'une masse $m = 200$ g d'eau liquide qui passe d'une température de 20°C à 80°C , sous la pression atmosphérique. AN
3. Même question pour la variation d'enthalpie.
4. Quelle est la température lorsqu'on vaporise de l'eau sous un bar ? Est-ce que l'eau reçoit de la chaleur ? Est-ce que sa température varie ? Comment s'exprime la variation d'enthalpie de cette transformation ?

6. Energie interne et enthalpie de l'eau et de l'air à l'état gazeux

On assimile l'eau à l'état gazeux à un gaz parfait.

- a) Calculer numériquement le volume molaire de l'eau à l'état gazeux et celui de l'air à 25°C et sous 1 bar.
- b) Donner la relation entre la capacité thermique molaire à volume constant C_{VM} et l'énergie interne U_M molaire d'un gaz parfait. Donner les unités de toutes les grandeurs.
- c) Donner la relation entre la capacité thermique molaire à pression constante C_{PM} et l'enthalpie molaire H_M d'un gaz parfait. Donner les unités de toutes les grandeurs.
- d) Donner la relation entre l'enthalpie molaire et l'énergie interne molaire d'un gaz parfait. En déduire une relation entre la capacité thermique molaire à pression constante, la capacité thermique molaire à volume constant et R constante des gaz parfaits.
Exprimer ces deux capacités thermiques en fonction de R et $\gamma = C_{PM} / C_{VM}$.
- e) Donner la relation entre une capacité thermique massique et une capacité thermique molaire. Sachant que $\gamma = 1,4$ pour de l'air assimilé à un gaz parfait, calculer numériquement ses capacités thermiques molaires, puis massiques à volume et pression constants. Comparer à la capacité thermique massique de l'eau liquide.

EXERCICES

I. Détermination de l'énergie thermique de la synthèse explosive de l'eau

1. Calculer l'énergie libérée lors de la formation d'1 kg d'eau liquide à 25°C , sous $P^\circ = 1$ bar, à partir de dihydrogène et de dioxygène à l'état gazeux, pris en proportions stœchiométriques.

Données : $\Delta_f H^\circ(T) = -570$ kJ pour former 2 moles d'eau

2. On suppose que la réaction explosive est suffisamment rapide pour être adiabatique et isobare. On suppose aussi que le dioxygène provient de l'air et que le mélange est stœchiométrique au départ. Déterminer la température maximale atteinte par les produits de la réaction.

Données supplémentaires :

$$L_{\text{vap}}(\text{H}_2\text{O}) = 44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ; C_{PM}(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = 75,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} ;$$

$$C_{PM}(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) = 33,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} ; C_{PM}(\text{N}_{2(g)}) = 29,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

II. Fusion de la glace :

Données : Capacité thermique massique de l'eau $c = 4,2 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$; Chaleur latente de fusion de la glace : $L_f = 336 \text{ kJ.kg}^{-1}$.

Dans un récipient parfaitement calorifugé contenant une masse $M = 1 \text{ kg}$ d'eau à $\theta_1 = 20^\circ\text{C}$ on place un bloc de glace à $\theta_0 = 0^\circ\text{C}$ de masse $m = 500 \text{ g}$. Déterminer la composition et la température du mélange à l'équilibre.

III. Mélange de pétroles

On mélange, dans un récipient adiabatique de capacité thermique C , à pression constante une masse $m_1 = 0,5 \text{ kg}$ de pétrole à la température $\theta_1 = 77^\circ\text{C}$ avec une masse $m_2 = 2 \text{ kg}$ de pétrole, à la température $\theta_2 = 17^\circ\text{C}$. La température initiale du récipient adiabatique est θ_2 .

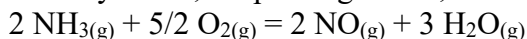
La capacité thermique massique du pétrole est $c = 2100 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$.

Déterminer la température finale du mélange.

Pour l'application numérique, on prendra $C = 0$, quelle est la signification physique de cette hypothèse ?

IV. Température maximale

On considère la réaction d'oxydation, en phase gazeuse, de l'ammoniac en monoxyde d'azote selon :



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

Cette réaction se déroule dans une enceinte adiabatique, en présence d'air, sous une pression constante de 5 bars. On suppose que $\Delta_r H(298\text{K}, 5 \text{ bar}) \approx \Delta_r H^\circ(298 \text{ K})$.

Le mélange initial stœchiométrique est introduit à 298 K .

2) Calculer la température atteinte par les produits en fin de réaction.

Données : à 298 K : $\Delta_f H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$: $\text{NH}_{3(g)}$: - 46,19; $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$: - 241,83; $\text{NO}_{(g)}$: 90,37;

$C_p^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$: gaz diatomiques: 27,2 ; $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$: 34,3 .

V. Synthèse du trioxyde de soufre :

Une étape importante de la synthèse industrielle de l'acide sulfurique est l'oxydation en phase gazeuse 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.

a) Ecrire la réaction rapportée à une mole de dioxygène.

Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, si aucun des constituants du mélange ne change d'état, l'enthalpie standard de réaction est indépendante de la température.

A l'état initial, on mélange 10 moles de SO_2 et 10 moles de O_2 de l'air. Lorsque l'équilibre est atteint à 700 K , il s'est formé 9 moles SO_3 .

b) Déterminer l'avancement de la réaction et donner la composition du système à l'équilibre.

c) En supposant que la réaction ait lieu dans un réacteur adiabatique, déterminer la température finale du système.

Données à 298 K :

	SO_2	O_2	SO_3	N_2
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	-297		-396	
$C_p^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	39,9	29,4	50,7	29,1