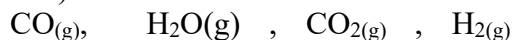


Thème : 1^{er} principe de la thermodynamique appliqué à la réaction chimique

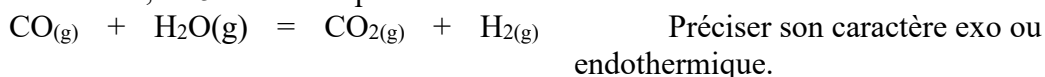
APPLICATIONS DIRECTES

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	

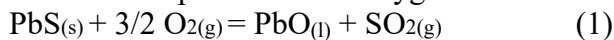
Enthalpie standard de fusion du monoxyde de plomb PbO :

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.
- 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 Transfert thermique pour de l'eau :

Calculer le transfert thermique nécessaire à l'échauffement d'une mole d'eau de 10°C à 120°C sous pression atmosphérique.

Données : capacité thermique massique de l'eau liquide $c = 4,18 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$.

chaleur latente de vaporisation à 100°C : $L_V = 2260 \text{ kJ.kg}^{-1}$

capacité thermique molaire à pression constante de la vapeur d'eau:

$$C_{PM} = 34 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

II. Température de flamme adiabatique

Déterminer la variation de température maximale théorique de la combustion isobare du monoxyde de carbone dans les trois cas suivants :

- a) Avec la quantité stœchiométrique de dioxygène pur
- b) Avec les réactifs pris en quantité équimolaires ;
- c) Avec la quantité stœchiométrique de dioxygène en provenance de l'air.

Les données nécessaires seront prises dans les tables thermodynamiques.

III. Combustion de la glycine

La glycine de formule $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ est un acide α -aminé solide à température ambiante. On donne l'enthalpie standard de formation de la glycine solide : $-504 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Les autres données thermodynamiques seront cherchées dans les tables.

1. 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.
2. On réalise une combustion en faisant réagir 150 g de glycine et 4 mol de dioxygène. Calculer à 298 K la variation d'enthalpie au cours de cette réaction.

IV. Obtention de ciment à partir de calcaire

Corps	$\text{CaCO}_3 (\text{s})$	$\text{SiO}_2 (\text{s})$	$\text{Ca}_3\text{SiO}_5 (\text{s})$	$\text{CO}_2 (\text{g})$	$\text{CH}_4 (\text{g})$	$\text{O}_2 (\text{g})$	$\text{N}_2 (\text{g})$	$\text{H}_2\text{O} (\text{g})$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-1 206	- 910	- 2 930	- 393				
$C_p^\circ (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$				37,1	35,3	29,4	29,1	33,6

Masses molaires ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : $M(\text{Ca}) = 40$; $M(\text{C}) = 12$; $M(\text{O}) = 16$.

Le ciment de Portland (catégorie la plus utilisée) est élaboré par réaction, dans un four chauffé à 1700 K, d'un mélange de calcaire (CaCO_3) et d'argile (constitué de SiO_2 et Al_2O_3)

Le constituant principal de ce ciment non hydraté est le silicate de calcium Ca_3SiO_5 formé selon la réaction totale (1) : $3 \text{ CaCO}_3 (\text{s}) + \text{SiO}_2 (\text{s}) \rightarrow \text{Ca}_3\text{SiO}_5 (\text{s}) + 3 \text{ CO}_2 (\text{g})$

1. Calculer $\Delta_r H^\circ_1$ l'enthalpie standard de la réaction (1). On se place dans l'approximation d'Ellingham, c'est à dire qu'on suppose qu'en l'absence de changement d'état l'enthalpie standard de réaction est indépendante de la température.

2. Calculer le transfert thermique Q_p à fournir pour transformer une tonne de $\text{CaCO}_3 (\text{s})$ selon la réaction (1) effectuée à 1 700 K et sous 1 bar.

3. L'énergie précédente peut être apportée par la réaction totale (2) de combustion du méthane, où l'eau est à l'état gazeux.

a. Ecrire la réaction (2), son enthalpie standard vaut $\Delta_r H^\circ_2 = -830 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 298 K.

b. La réaction est réalisée avec de l'air, dans les proportions stœchiométriques. En supposant la réaction rapide, déterminer la température finale des produits de la réaction.

c. Pour effectuer la réaction (1), on veut utiliser l'énergie fournie à pression constante par le retour à 1700 K des constituants obtenus à l'issue de la réaction (2). Quelle masse de méthane $\text{CH}_4 (\text{g})$ faut-il brûler par la réaction (2) pour transformer une tonne de $\text{CaCO}_3 (\text{s})$ selon la réaction (1) ?