

THERMODYNAMIQUE DE LA TRANSFORMATION CHIMIQUE

Chapitre 1 : Application du premier principe à la transformation chimique

Exercice 1 : Vrai ou faux ?

- L'état standard d'un gaz sous T, P est le gaz parfait sous $T^0 = 298\text{ K}$ et sous $P^0 = 1\text{ bar}$.
- L'état standard de référence d'un élément peut changer suivant la température.
- Le signe de l'enthalpie standard de réaction donne des informations sur l'évolution du désordre du système lors de la réaction.
- Une grandeur standard dépend de la température et de la pression.
- Lors d'une réaction chimique isobare isotherme en phase gazeuse, l'enthalpie du système ne varie pas : $\Delta H = 0$.
- Pour une combustion réalisée dans un calorimètre adiabatique sous pression atmosphérique, l'enthalpie du système {calorimètre + système chimique} ne varie pas : $\Delta H = 0$.

Exercice 2 : Enthalpie standard de formation

On se propose d'écrire l'équation-bilan de la réaction dont l'enthalpie standard de réaction correspond à l'enthalpie standard de formation à 298 K. Relever les erreurs dans les propositions suivantes, s'il y en a.

- 1) $\text{CO}(g) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) = \text{CO}_2(g)$
- 2) $\text{C}(\text{diamant}) + 2\text{H}_2(g) = \text{CH}_4(g)$
- 3) $\text{H}_2(g) + \text{Br}_2(l) = 2\text{HBr}(g)$
- 4) $\text{H}_2(g) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) = \text{H}_2\text{O}(g)$

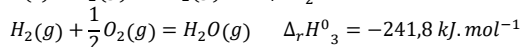
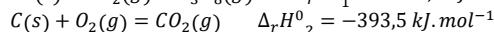
Données : sous $P^0 = 1\text{ bar}$: $T_{\text{fus}}(\text{Br}_2) = -7^\circ\text{C}$ $T_{\text{éb}}(\text{Br}_2) = 59^\circ\text{C}$

Exercice 3 : Loi de Hess et réaction de combustion

On appelle réaction de combustion d'un hydrocarbure la réaction entre une mole de cet hydrocarbure et du dioxygène gazeux, formant de l'eau gazeuse et du dioxyde de carbone gazeux.

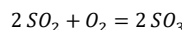
- 1) Écrire l'équation-bilan de la réaction de combustion du propane gazeux.
- 2) On appelle enthalpie standard de combustion du propane gazeux $\Delta_{\text{com}}H^0(\text{propane}(g))$ l'enthalpie standard de cette réaction.

Calculer l'enthalpie standard de combustion du propane gazeux à 298 K à partir des données suivantes :



Exercice 4 : Température de flamme

Une étape importante de la 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 :

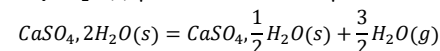


	$\text{SO}_2(g)$	$\text{O}_2(g)$	$\text{SO}_3(g)$	$\text{N}_2(g)$
$\Delta_f H^0 (\text{kJ.mol}^{-1})$ à 298 K	-297		-396	
$C_{pm}^0 (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	39,9	29,4	50,7	29,1

- 1) Calculer à $T = 298\text{ K}$, l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0(298)$.
- 2) Calculer à $T = 700\text{ K}$, l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0(700)$.
- 3) On part de 10 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 et adiabatique, déterminer la température finale du système.

Exercice 5 : Entretien d'une réaction

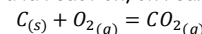
La déshydratation du gypse $\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}(s)$ permet d'obtenir le plâtre $\text{CaSO}_4, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}(s)$. La réaction totale



est pratiquée à 400°C .

L'approximation d'Ellingham consiste à considérer que l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction associées à une équation de réaction sont indépendantes de la température en absence de changement d'état, sur un intervalle de température donné.

- 1) Calculer l'enthalpie standard de la réaction de déshydratation à 400°C , dans l'approximation d'Ellingham. Conclure sur la nécessité ou non de chauffer le réacteur.
- 2) Quelle est l'énergie nécessaire pour produire un sac de plâtre classique du commerce de 40 kg, si on introduit le gypse à 298 K dans le four.
- 3) Pour apporter l'énergie nécessaire à la réaction, on réalise la combustion du charbon



à 400°C . Le charbon et l'air nécessaires sont introduits dans le foyer à la température de 25°C . On utilise le double de la quantité d'air nécessaire et les gaz sont évacués à la température du four. Le rendement thermique du four est de 80%, quelle quantité de charbon faut-il brûler pour produire un sac de plâtre de 40 kg.

On donne, à 25°C , en les supposant indépendants de la température :

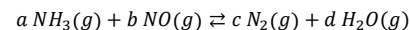
	Gypse	Plâtre	$\text{H}_2\text{O}(g)$	$\text{CO}_2(g)$	$\text{O}_2(g)$	$\text{N}_2(g)$
$\Delta_f H^0 (\text{kJ.mol}^{-1})$	-2021	-1575	-241,8	-393,5		
$C_{pm}^0 (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	186			33,6	29,1	37,1

Masse molaire du plâtre : 145 g.mol^{-1}

Capacité calorifique molaire du charbon : $8,6\text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Exercice 6 :

On étudie la réaction d'élimination par l'ammoniac $\text{NH}_3(g)$ du monoxyde d'azote $\text{NO}(g)$ d'un effluent gazeux :



- 1) Équilibrer l'équation-bilan de la réaction.
- 2) Calculer l'enthalpie standard de la réaction à 298 K. Commenter.

- 3) On réalise la réaction dans un réacteur monobare et adiabatique. Les gaz sont introduits dans les proportions stœchiométriques à 298 K et on note n le nombre de moles de NO introduit. La réaction est totale. Calculer la température en fin de réaction.
- 4) Pour ne pas endommager l'installation, on souhaite limiter la température à 1200 K. Pour cela on introduit avec le mélange stœchiométrique xn moles d'eau vapeur. Déterminer x .

Données thermodynamiques indépendantes de la température :

	$H_2O(g)$	$NO(g)$	$NH_3(g)$	$N_2(g)$
$\Delta_f H^0 (kJ.mol^{-1})$	-243	90,3	-46,5	
$C_{pm}^0 (J.K^{-1}.mol^{-1})$	33,6	29,9	35,1	30,7