Exercices de Thermochimie

Martin Andrieux, Nathan Maillet

Température de flamme adiabatique -

Un chalumeau oxhydrique réalise la combustion d'un mélange d'hydrogène et d'oxygène dans les proportions stœchiométriques et sous la pression de 1 bar. On donne pour :

$$H_2(g) + (1/2) O_2(g) \rightarrow H_2O(g)\Delta_r H^\circ = -243 \text{ kJ/mol}^{-1} \text{ à } 20 \text{ °C}.$$

Pour la vapeur d'eau : $C_p^{\circ} = C_0 + \alpha\theta(\theta \text{ en }^{\circ}C)$, avec $C_0 = 36.8 \text{ J mol}^{-1} \, {}^{\circ}C^{-1}$ et $\alpha = 0.013 \text{ J mol}^{-1} \, {}^{\circ}C^{-2}$. La température initiale étant prise à 20 celsius, calculer la température maximale que peut atteindre la flamme.

 $\theta_{\rm max} = 3918~^{\circ}{\rm C}$

Variétés allotropiques du soufre

Le soufre existe à l'état solide sous les variétés allotropiques S_{α} et S_{β} . Sous la pression $P^0=1$ bar, la température de transition est de 95,5 °C. Dans ces conditions, la différence d'entropie molaire est $S_m(S_{\alpha})-S_m(S_{\beta})=7,87\,\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$ et la différence de volume molaire est $V_m(S_{\alpha})-V_m(S_{\beta})=0,8\,\mathrm{cm^3\,mol^{-1}}$, ces valeurs étant supposées indépendantes de T et P dans le domaine considéré.

- 1. Rappeler, pour un corps pur, l'expression de dµ en fonction de dP et dT.
- 2. Quelle est la variété allotropique stable à 25 °C et 1 bar?
- 3. Calculer l'élévation de la température de transition lorsque la pression augmente de 10 bar.
- 1. $\mathrm{d}(\mu_{\alpha}^0 \mu_{\beta}^0) = -[S_{m\alpha}^0 S_{m\beta}^0]\mathrm{d}T$; il en découle que, si $\mathrm{d}T < 0$, alors $\mu_{\alpha}^0 < \mu_{\beta}^0$, de sorte que S_{α} est la variété stable.
- 2. $\Delta T \equiv 0.1 \,\mathrm{K}$

Équilibres hétérogènes -

À 820 °C, on considère les équilibres :

$$CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$$

$$MgCO_3(s) = MgO(s) + CO_2(g)$$
 $K_2^{\circ} = 0,4$

 $K_1^{\circ} = 0, 2$

- 1. Dans un cylindre maintenu à 820 °C, de volume $V_0 = 22,72 \, \mathrm{L}$, on introduit 0,1 mol de CaCO₃.
 - Calculer la composition du système dans l'état final.

- On augmente le volume V du cylindre. Représenter en fonction de V la pression P et le nombre de moles de CaO.
- 2. Dans un récipient vide de volume $V_0 = 22,72\,\mathrm{L}$, maintenu à 820 °C, on place 0,1 mol de CaCo, et on introduit progressivement du CO_2 . Représenter la pression P du système en fonction du nombre de moles de CO_2 introduites.
- 3. Dans un cylindre de volume très grand, initialement vide et maintenu à 820 °C, on introduit une mole de CaO, une autre de MgO et 3 moles de CO₂.
 - Quelle est la variance du système? Commenter.
 - À l'aide d'un piston, on comprime lentement le système. Étudier et tracer la courbe donnant la pression P en fonction du volume V du cylindre.