TD 1: APPLICATION DU PREMIER PRINCIPE A LA TRANSFORMATION CHIMIQUE

Référence : MP EZZINE Youssef Version du: 03/12/2018 Page 1

Exercice 1 : Calcul d'une variation d'enthalpie

→ Savoir faire

- 1 Décomposer la transformation globale en une suite de transformations pour lesquelles il est facile d'obtenir l'enthalpie standard de réaction.
- 2 Tenir compte des changements d'état des espèces en faisant intervenir les enthalpies standard de changement d'état.
- 3 Écrire le cycle enthalpique associé.
- ullet Calculer le ΔH de la transformation en tenant compte des ΔH_i des différentes étapes.

Soit la transformation
$$Zn(s) \rightarrow Zn(g)$$

 $T_1 = 298,15K \rightarrow T_2 = 1200K$

 $(1\ et\ 2)$ A $T_2=1200K$, le zinc est à l'état gazeux, il faut donc envisager :

- • Le chauffage isobare du zinc solide de $T_1=298,15K$ à sa température de fusion $T_{\it fus}:\Delta H_1$
- La fusion du zinc à $T=T_{\mathit{fus}}:\Delta H_2$
- Le chauffage isobare du liquide jusqu'à la température d'ébullition $T_{eb}:\Delta H_3$
- La vaporisation du zinc liquide à $T_{\acute{e}b}:\Delta H_4$
- Le chauffage de la vapeur de $\,T_{eb}\,$ à $\,T_{2}\,=\,1200K\,:\,\Delta\,H_{5}\,$

(3) le cycle enthalpique est le suivant :

(4) L'enthalpie étant une fonction d'état :

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5$$

Avec $\Delta H_i = \xi_f \Delta_r H_i^0$ et $\xi_f = 5 \; mol$

$$\Delta H_{1} \, = \, \xi_{f} \int\limits_{T_{1}}^{T_{fus}} C_{p}^{0} \left(Zn, s \right) dT \, = \, 54280 \; J \qquad \qquad \Delta H_{2} \, = \, \xi_{f} \Delta_{fus} H^{0} \left(T_{fus} \right) = \, 36610 \; J$$

$$\Delta H_{3} \, = \, \xi_{f} \int_{T_{\text{fus}}}^{T_{\text{vap}}} C_{p}^{0} \left(Z n, l \right) dT \, = \, 76479 \; J \qquad \qquad \Delta H_{4} \, = \, \xi_{f} \Delta_{\text{vap}} H^{0} \left(T_{\text{vap}} \right) = \, 576555 J$$

TD 1: APPLICATION DU PREMIER PRINCIPE A LA TRANSFORMATION CHIMIQUE

Référence : MP EZZINE Youssef Version du: 03/12/2018 Page 2

$$\Delta H_{5} = \xi_{f} \int_{T_{vap}}^{T_{2}} C_{p}^{0} (Zn, g) dT = 2061 J$$

On obtient alors finalement : $\Delta H = 746 \ kJ$

Exercice 2 : Calcul d'une température de flamme

Equation bilan de la combustion et bilan de matière :

	$CH_4\left(g ight)$	$+\frac{3}{2}O_{2}\left(g\right)$	$=2H_2O\left(g\right)$	+CO(g)	$ m N_2$
EI	1	1,5	0	0	$1,5 \times 4 = 6$
EF	0	0	2	1	6

Application de la loi de Hess:

$$\Delta_{comb}H^{0}\left(298K\right)=2\Delta_{f}H^{0}\left(H_{2}O,g\right)+\Delta_{f}H^{0}\left(CO,g\right)-\Delta_{f}H^{0}\left(CH_{4},g\right)-\frac{3}{2}\Delta_{f}H^{0}\left(O_{2},g\right)$$

A.N. :
$$\Delta_{comb}H^{0}(298K) = -525,9 \ kJ.mol^{-1}$$

D'où :
$$\Delta H \,=\, \xi_f \Delta_{comb} H^0 \,=\, 1 \times \left(-525,9\,\right) = \,-525,9\,\,kJ$$

Or, les 10% de chaleur dégagée constituent des pertes thermiques et il reste seulement :

$$\Delta H_a = -525,9 \times \frac{90}{100} = -473,31 \text{ kJ}$$

La variation d'enthalpie lorsque les produits passe de 298K à T_f est :

$$\Delta H_b \,=\, \Delta H_{H_2O} \,+\, \Delta H_{CO} \,+\, \Delta H_{N_2}$$

$$\Delta H_{b} = 2 \int\limits_{298}^{T_{f}} C_{p}^{0} \Big(H_{2}O, g \Big) dT + 1 \times \int\limits_{298}^{T_{f}} C_{p}^{0} \Big(CO, g \Big) dT + 6 \times \int\limits_{298}^{T_{f}} C_{p}^{0} \Big(N_{2}, g \Big) dT$$

La transformation étant adiabatique $\Delta H_a + \Delta H_b = 0$

L'équation donne alors $0,02557\times T_f^2+255,7\times T_f-551785=0$

D'où :
$$T_f = 1825 \ K$$

TD 1: APPLICATION DU PREMIER PRINCIPE A LA TRANSFORMATION CHIMIQUE

Référence : MP EZZINE Youssef Version du: 03/12/2018 Page 3

Exercice 3 : Synthèse du méthanol

L'enthalpie standard de réaction se calcul à partir des enthalpies standard de formation des constituants de la réaction (loi de Hess). A 298K :

$$\Delta_r H^0 \, = \, \Delta_f H^0 \left(\mathit{CH}_3 \mathit{OH}, g \right) - \, \Delta_f H^0 \left(\mathit{CO}, g \right) - \, \underbrace{2 \Delta_f H^0 \left(H_2, g \right)}_{\substack{0 \ car \ état \ s \ tan \ dard \ de \ r'eférence}} \,$$

A.N. :
$$\Delta_r H^0 = -90, 4kJ.mol^{-1} < 0$$
 la réaction est exothermique dans le sens direct.

Exercice 4 : Reformage du méthane

1. Pour calculer $\Delta_f H^0\left(H_2O,g\right)$ à 298K, on tient compte de la vaporisation de $H_2O_{\left(l\right)}$ dont l'enthalpie standard de vaporisation à 298K est donnée.

$$\left(1\right)H_{2}\left(g\right)+\frac{1}{2}O_{2}\left(g\right)=H_{2}O\left(l\right) \qquad \quad \Delta_{f}H^{0}\left(H_{2}O,l\right)=-285,8\ kJ.mol^{-1}$$

$$\left(2\right)H_{2}O\left(l\right)=H_{2}O\left(g\right) \qquad \qquad \Delta_{r}H^{0}\,=\,\Delta_{vap}H^{0}\left(H_{2}O\left(l\right)\right)=\,40,7\,\,kJ.mol^{-1}$$

$$\left(3\right)H_{2}\left(g\right)+\frac{1}{2}O_{2}\left(g\right)=H_{2}O\left(g\right) \text{ avec } \left(3\right)=\left(1\right)+\left(2\right)$$

$$\Rightarrow \overline{\left(\Delta_{f}H^{0}\left(H_{2}O,g\right) = \Delta_{f}H^{0}\left(H_{2}O,l\right) + \Delta_{vap}H^{0}\left(H_{2}O\left(l\right)\right)}\right)}$$

A.N. :
$$\Delta_f H^0(H_2O, g) = -245,1 \ kJ.mol^{-1}$$

2. Pour la réaction (1) à 298K, lenthalpie standard de réaction, notée $\Delta_r H^0$ est d'après la loi de Hess :

$$\Delta_r H^0 = \Delta_f H^0\left(\mathit{CO}, g\right) + 3\Delta_f H^0\left(H_2, g\right) - \Delta_f H^0\left(\mathit{CH}_4, g\right) - \Delta_f H^0\left(H_2 O, g\right)$$

A.N. : $\Delta_r H^0=209,4~kJ.mol^{-1}>0$, donc la réaction $\left(1\right)$ est endothermique dans le sens direct.

Exercice 5 : Enthalpie de dissolution de CaCl_{2(s)}

1. Il s'agit ici de la mise en solution d'un sel soluble :

$$CaCl_{2}(s) \xrightarrow{eau} Ca^{2+}(aq) + 2Cl^{-}(aq)$$

2. On a dissous : $n = \frac{3}{111} = 2,7.10^{-2} mol \text{ de } CaCl_2$

Le calorimètre étant adiabatique, et la transformation monobare, on a : $\Delta H = Q = 0$

$$\text{Or}: \Delta H = \Delta H_{diss} + \Delta H_{\nearrow T} = \xi_f \Delta_{diss} H^0 + \int\limits_{T_i}^{T_f} C_p^{syst} dT$$

TD
THERMODYNAMIQUE
DE LA
TRANSFORMATION
CHIMIQUE

TD 1: APPLICATION DU PREMIER PRINCIPE A LA TRANSFORMATION CHIMIQUE

Référence : MP EZZINE Youssef Version du: 03/12/2018 Page 4

Avec $C_p^{syst} = m(solution)c(solution)$ et $\xi_f = n$

A.N.: $\Delta_{diss}H^0 = -80,5 \ kJ.mol^{-1}$

3. $\Delta_{diss}H^0 < 0$: la réaction est exothermique et dégage de la chaleur.

Exercice 6: Enthalpie de précipitation de AgCl(s)

1. Il s'agit de la précipitation de AgCl(s) à partir de ses ions hydratés :

$$Ag^{+}(aq) + Cl^{-}(aq) = AgCl(s)$$

2. On suppose le calorimètre monobare et adiabatique : $\Delta H = Q = 0$

Avec
$$\Delta H = \Delta H_{prec} + \Delta H_{\nearrow T} = 0$$
 , d'où : $\Delta H_{prec} = -\Delta H_{\nearrow T} = -mc\Delta\,T$

A.N. :
$$\Delta H_{prec}\,=\,-658,4J$$

La réaction a donc dégagé 658,4 J (réaction exothermique)

3. L'enthalpie standard molaire de précipitation est donnée par : $\Delta H = \xi_f \Delta_r H^0$ ξ_f est déterminé à l'aide d'un tableau d'avancement :

L'avancement final est donc : $\xi_f = 10^{-2} \ mol$

On a donc :
$$\boxed{\Delta_r H^0 \,= \frac{\Delta H_{prec}}{\xi_f}} \text{ A.N. : } \Delta_r H^0 \,= \,-65,8 \,\, kJ.mol^{-1}$$

4. $\Delta_r H^0 < 0$: la réaction est exothermique et dégage de la chaleur.

Exercice 7 : Une réaction d'isomérisation

La réaction d'isomérisation est la suivante : $C_4H_{10} \xrightarrow{\Delta_{iso}H^0} iso\,C_4H_{10}$ Les enthalpies de combustion sont associées à la réaction suivante :

$$C_4 H_{10}\left(\,g\,\right) + \frac{13}{2} O_2\left(\,g\,\right) \xrightarrow{\quad \Delta_{comb} H^0 \quad} 4CO_2\left(\,g\,\right) + \, 5H_2O\left(\,l\,\right)$$

Un cycle permet d'exprimer les enthalpies entre-elles :

$$\begin{array}{c} \Delta_{comb}H_{1}^{0}=-2\ 877,13\ kJ\cdot mol^{-1}\\ \downarrow \Delta_{isom}H^{0}\\ C_{4}H_{10}\ (2\text{-m\'ethylpropane}) \\ \hline \Delta_{comb}H_{2}^{0}=-2\ 868,76\ kJ\cdot mol^{-1} \\ \end{array}$$

On a alors :
$$\boxed{\Delta_{isom}H^0 \,=\, \Delta_{comb}H_1^0 \,-\, \Delta_{comb}H_2^0} \; \text{A.N.} : \Delta_{isom}H^0 \,=\, -8,37 \; kJ.mol^{-1}$$

TD 1: APPLICATION DU PREMIER PRINCIPE A LA TRANSFORMATION CHIMIQUE

Référence : MP EZZINE Youssef Version du: 03/12/2018 Page 5

Exercice 8 : Propulsion de fusées

1. D'après la loi de Hess:

$$\begin{split} \Delta_r H^0 &= 3 \overbrace{\Delta_f H^0 \left(N_2, g\right)} + 2 \Delta_f H^0 \left(CO_2, g\right) + 4 \Delta_f H^0 \left(H_2O, g\right) \\ &- \Delta_f H^0 \left(H_2 NN \left(CH_3\right)_2, l\right) - 2 \Delta_f H^0 \left(N_2O_4, l\right) \end{split}$$

A.N. :
$$\Delta_r H^0 = -1825, 2 \ kJ.mol^{-1}$$

Pour un kg de mélange, on a :
$$n=\frac{m}{M\left(\mathit{r\'eactifs}\right)}=\frac{1000}{244}=4,1\;mol\;$$
 de réactifs

L'enthalpie standard de réaction par kilogramme de mélange est donc :

$$\Delta H^0=4.1\times \left(-1825,2\right)=-7483,3~kJ.kg^{-1}$$
 Cette réaction est exothermique et dégage de la chaleur.

De même, la loi de Hess donne $\Delta_r H^0 = -329 \; kJ.mol^{-1}$

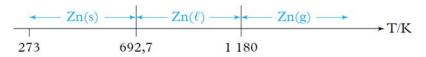
Pour un kilogramme de réactif, on a :
$$n=\frac{m}{M\left(\textit{réactifs}\right)}=\frac{1000}{2\times117,5}=4,25\;mol\;$$
 de

réactifs.

L'enthalpie standard de réaction par kilogramme de mélange est donc :

$$\Delta H^0 = 4.25 \times (-329) = -1400 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

Exercice 9 : Réduction de l'oxyde de zinc



La réaction doit être étudié dans trois domaines de température sous $p^0 = 1bar$:

- 273
$$\leq T \leq$$
 692,7K : ZnO(s) + CO(g) = CO_2(g) + Zn(s)

$$\Delta_r H_1^0 = +347,98 + 110,54 - 393,5 + 0 = 65,02 \ kJ.mol^{-1}$$

$$-692,7 \le T \le 1180K : ZnO(s) + CO(g) = CO_2(g) + Zn(l)$$

$$\Delta_r H_2^0 = +347,98 + 110,54 - 393,5 + 6,67 = 71,69 \ kJ.mol^{-1}$$

-
$$T \ge 1180 K : ZnO(s) + CO(g) = CO_2(g) + Zn(g)$$

$$\Delta_r H_3^0 \, = \, +347,98 + 110,54 - 393,5 + 121,44 \, = \, 186,46 \, \, kJ.mol^{-1}$$

Exercice 10: Enthalpie standard de formation des ions halogénures gazeux

1.
$$\frac{1}{2}X_{2\left(\substack{\textit{état standard} \\ \textit{de référence}}\right)} + 1e^- \rightarrow X^-\left(g\right)$$
 auquel on associe $\Delta_f H^0\left(X^-,g\right)$

Le cycle suivant permet de déterminer $\Delta_f H^0(X^-,g)$ 2.

TD 1: APPLICATION DU PREMIER PRINCIPE A LA TRANSFORMATION CHIMIQUE

Référence : MP EZZINE Youssef Version du: 03/12/2018 Page 6

On a alors
$$\Delta_{f}H^{0}\left(X^{-},g\right)=\Delta_{r}H_{1}^{0}+\frac{1}{2}\Delta_{dis}H^{0}\left(X-X,g\right)-AE\left(X,g\right)$$

 $\text{Sachant que } \Delta_r H_1^0 = \frac{1}{2} \Delta_f H^0\left(X_2,g\right) \text{ puisque } X_{2\left(\substack{\textit{\'etat standard}\\\textit{de r\'ef\'erence}}\right)} \text{ a une enthalpie de } X_{2\left(\substack{\textit{\'etat standard}\\\textit{de r\'ef\'erence}}\right)} \text{ a une enthalpie de } X_{2\left(\substack{\textit{\'etat standard}\\\textit{de r\'ef\'erence}}\right)} \text{ a une enthalpie de } X_{2\left(\substack{\textit{\'etat standard}\\\textit{de r\'ef\'erence}}\right)} \text{ a une enthalpie de } X_{2\left(\substack{\textit{\'etat standard}\\\textit{de r\'ef\'erence}}\right)} \text{ a une enthalpie de } X_{2\left(\substack{\textit{\'etat standard}\\\textit{de r\'ef\'erence}}\right)} \text{ a une enthalpie de } X_{2\left(\substack{\textit{\'etat standard}\\\textit{de r\'ef\'erence}}\right)} \text{ a une enthalpie de } X_{2\left(\substack{\textit{\'etat standard}\\\textit{de r\'ef\'erence}}\right)} \text{ a une enthalpie de } X_{2\left(\substack{\textit{\'etat standard}\\\textit{de r\'ef\'erence}}\right)} \text{ a une enthalpie } X_{2\left(\substack{\textit{\'etat standard}\\\textit{de r\'ef\'erence}}}\right)} \text{ a une enthalpie } X_{2\left(\substack{\textit{\'etat standard}\\\textit{de r\'ef\'erence}}}} X_{2\left(\substack{\textit{\'etat standard}\\\textit{de r\'ef\'erence}}}}\right)} \text{ a une enthalpie } X_{2\left(\substack{\textit{\'etat standard}$

formation nulle. On résume les résultats dans le tableau suivant :

Halogène	F	C1	Br	I
$\Delta_{\mathbf{r}}\mathbf{H}_{1}^{0}$ en k $\mathbf{J}\cdot\mathbf{mol}^{-1}$	0	0	16	31
$\frac{1}{2} \; \Delta_{dis} H^0(X_2,g) \; en \; kJ \cdot mol^{-1}$	79	121	96	76
A.E. (X, g) en $kJ \cdot mol^{-1}$	+ 334	+ 355	+ 331	+ 302
$\Delta_f H^0(X^-, g)$ en $kJ \cdot mol^{-1}$	-255	-234	-219	- 195

Exercice 11 : Réduction de l'oxyde de chrome III (Mines Ponts PC)

1.
$$Cr_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Cr$$

2. La réaction étant instantanée, on peut supposer que le système est adiabatique Q=0 Si de plus elle se déroule dans un réacteur monobare : $\Delta H=Q=0$

A 300K, l'enthalpie de réaction $\Delta H_{red}=\xi_f\Delta_r H^0$, ξ_f est obtenu par un tableau d'avancement :

On a donc $\xi_f = 0.9 \ mol$

On décompose alors la variation d'enthalpie totale en plusieurs étapes :

$$\begin{split} \Delta H &= \xi_f \Delta_r H^0 + \int\limits_{300K}^{2183K} C_p^{syst} dT + n_{Cr} \Delta_{fus} H^0 \left(Cr, s \right) + \int\limits_{2183K}^{2323K} C_p^{syst} dT \\ &+ n_{Al_2O_3} \Delta_{fus} H^0 \left(Al_2O_3, s \right) + \int\limits_{2323K}^{T_f} C_p^{syst} dT \end{split}$$

On obtient alors : $T_f = 2350 \ K$

TD 1: APPLICATION DU PREMIER PRINCIPE A LA TRANSFORMATION CHIMIQUE

Référence : MP EZZINE Youssef Version du: 03/12/2018 Page 7

Exercice 12: Grillage du sulfure de plomb (ENSAM)

$$PbS\left(s\right)+\frac{3}{2}O_{2}\left(g\right)=PbO\left(s\right)+SO_{2}\left(g\right)$$

1. On utilise la relation de Kirchhoff : $\frac{d\Delta_r H^0}{dT} = \Delta_r C_p^0$

D'où par intégration :
$$\Delta_r H^0\left(650K\right) = \Delta_r H^0\left(298K\right) + \int\limits_{298}^{650} \Delta_r C_p^0 dT$$

Avec:

$$\Delta_{r}C_{p}^{0} \, = \, C_{p}^{0} \left(SO_{2},g\right) + \, C_{p}^{0} \left(PbO,s\right) - \, C_{p}^{0} \left(PbS,s\right) - \frac{3}{2}C_{p}^{0} \left(O_{2},g\right) = \, -3.9 \, \, J.K^{-1}.mol^{-1}$$

 $\Delta_r H^0$ (298K) est obtenue par la loi de Hess :

$$\begin{split} & \Delta_r H^0 \left(298K \right) = \Delta_f H^0 \left(SO_2, g \right) + \Delta_f H^0 \left(PbO, s \right) - \Delta_f H^0 \left(PbS, s \right) = -394, 4 \ kJ.mol^{-1} \\ & \text{D'où} : \left[\Delta_r H^0 \left(650K \right) = -395, 8 \ kJ.mol^{-1} \right] \end{split}$$

2. Le réacteur étant isobare $\Delta H=Q$. On suppose la réaction suffisamment rapide pour que les échanges avec l'extérieur n'aient pas eu le temps de s'effectuer : Q=0 Finalement $\Delta H=Q=0$.

On construit un cycle thermodynamique afin de calculer ΔH .

- On réalise dans un premier temps la transformation à 650K : $\Delta H_1 = \xi_f \Delta_r H^0 \left(650K\right)$

On détermine ξ_f par un tableau d'avancement :

$$PbS(s) + \frac{3}{2} O_2(g) \rightarrow PbO(s) + SO_2(g)$$

État initial : 1 1,5 0 0 Etat final : 0 0 1 1

On a donc : $\xi_f = 1 \; mol$

- On calcul la variation d'enthalpie due à l'augmentation en température des produits restants (il y a aussi dans le réacteur $n_{N2}=4n_{O2}=4\times1, 5=6\ mol$ de N_2 !)

$$\Delta H_{2} = \int\limits_{650}^{T_{f}} C_{p}^{syst} dT = \int\limits_{650}^{T_{f}} \left[1 \times C_{p}^{0} \left(PbO, s\right) + 1 \times C_{p}^{0} \left(SO_{2}, g\right) + 6C_{p}^{0} \left(N_{2}, g\right)\right] dT$$

Finalement :
$$\Delta H_1 + \Delta H_2 = 0 \Rightarrow -395800 + 284, 1(T_f - 650) = 0$$

Soit : $T_f = 2043 \ K$

TD 1: APPLICATION DU PREMIER PRINCIPE A LA TRANSFORMATION CHIMIQUE

Référence : MP EZZINE Youssef Version du: 03/12/2018 Page 8

Exercice 13: Métallurgie du zinc par voie sèche. Grillage de la blende (ENS)

1. D'après la loi de Hess :

$$\Delta_r H^0\left(298K\right) = \Delta_f H^0\left(ZnO,s\right) + \Delta_f H^0\left(SO_2,g\right) - \Delta_f H^0\left(ZnS,s\right)$$

A.N.:
$$\Delta_r H^0$$
 (298K) = -441,96 kJ.mol⁻¹

Puis d'après la relation de Kirchhoff : $\frac{d\Delta_r H^0\left(T\right)}{dT} = \Delta_r C_p^0$

$$\text{Avec } \Delta_{r}C_{p}^{0} \,=\, C_{p}^{0}\left(ZnO,s\right) +\, C_{p}^{0}\left(SO_{2},g\right) -\, C_{p}^{0}\left(ZnS,s\right) -\frac{3}{2}C_{p}^{0}\left(O_{2},g\right)$$

$$\text{A.N.}: \Delta_r C_p^0 = -6,67.10^{-3} kJ.K^{-1}.mol^{-1}$$

D'où :
$$\Delta_r H^0\left(1350K\right) = \Delta_r H^0\left(298K\right) + \Delta_r C_p^0\left(1350-650\right)$$

A.N. :
$$\Delta_r H^0 (1350K) = -448,98 \ kJ.mol^{-1}$$

2. Si on suppose le réacteur adiabatique monobare : $\Delta H = Q = 0$

Avec
$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

 ΔH_1 représente la chaleur dégagée par la réaction à 1350K : $\Delta H_1 = \xi_f \Delta_r H^0 \left(1350\right)$

 ΔH_2 représente la variation d'enthalpie des réactifs due à l'augmentation de température :

$$\Delta H_2 = \int\limits_{298}^{T_f} C_p^{syst} dT$$

1 mole de ZnS nécessite l'emploi de 1,5 mole de dioxygène accompagnée de 6 moles de diazote, d'où : $C_p^{syst} = C_p^0\left(ZnS,s\right) + 1,5C_p^0\left(O_2,g\right) + 6C_p^0\left(N_2,g\right) = 293,31\ J.K^{-1}$

Finalement, l'équation donne :
$$C_p^{syst}\left(T_f-298\right)+1\times\Delta_rH^0\left(1350\right)=0$$

Soit : $T_f=1829\ K$: la réaction est donc auto-entretenue, la chaleur dégagé par la réaction permet de dépasser la valeur de 1350 K permettant à la réaction de se faire $T_f>1350\ K$.

3. Pour que la réaction soit auto-entretenue, il suffit que le mélange initial puisse être amené à T_0 =1350 K grâce à la chaleur libérée par la combustion de n_{ZnS} mole de ZnS Pour 100g de minerai, il contient m grammes de ZnS et donc 100-m de SiO_2

Soit en quantité de matière :
$$n_{ZnS}=\frac{m}{M\left(ZnS\right)}$$
 et $n_{SiO_2}=\frac{100-m}{M\left(SiO_2\right)}$

Ce qui est modifié est alors :

$$\begin{split} C_{p}^{syst} &= n_{Z\!n\!S} C_{p}^{\,0} \left(Z\!n\!S, s \, \right) + 1,5 n_{Z\!n\!S} C_{p}^{\,0} \left(O_{2}, g \, \right) + \, 6 n_{Z\!n\!S} C_{p}^{\,0} \left(N_{2}, g \, \right) + \, n_{S\!iO_{\!2}} C_{p}^{\,0} \left(S\!iO_{\!2}, g \, \right) \\ \xi_{f} &= n_{Z\!n\!S} \end{split}$$

L'équation se réécrit alors :
$$C_p^{syst}\left(T_f-298\right)+n_{Z\!n\!S}\times\Delta_r H^0\left(1350\right)=0$$

TD 1: APPLICATION DU PREMIER PRINCIPE A LA TRANSFORMATION CHIMIQUE

Référence : MP EZZINE Youssef Version du: 03/12/2018 Page 9

$$\left[C_{p}^{0}\left(ZnS,s\right)+1,5C_{p}^{0}\left(O_{2},g\right)+6C_{p}^{0}\left(N_{2},g\right)+\frac{n_{SiO_{2}}}{n_{ZnS}}C_{p}^{0}\left(SiO_{2},g\right)\right]\!\!\left(T_{f}-298K\right)\\ +\Delta_{r}H^{0}\left(1350\right)=0$$

$$T_{f} \, = \, 298 \, - \, \frac{\Delta_{r}H^{0}\left(1350\right)}{C_{p}^{0}\left(ZnS,s\right) + 1,5C_{p}^{0}\left(O_{2},g\right) + \, 6C_{p}^{0}\left(N_{2},g\right) + \, \frac{n_{SiO_{2}}}{n_{ZnS}}C_{p}^{0}\left(SiO_{2},g\right)} \geq T_{0}$$

On tire $\frac{n_{SiO_2}}{n_{ZnS}}$ d'où m=46,8g de ZnS pour 100g de minerai !

Résolution de problème : Energie d'un corps gras

La résolution de problème doit être scindée en plusieurs sous-problèmes plus simples. Ici, il convient d'opérer en deux étapes. La première étape consiste à lier le résultat demandé à une caractéristique thermochimique de la réaction chimique (ici l'enthalpie standard de la réaction de combustion de l'acide palmitique qui modélise la matière grasse du gâteau au chocolat). La deuxième étape consiste à utiliser les données afin de déterminer numériquement la valeur de l'enthalpie standard de combustion de l'acide palmitique.

Première étape

On note $\Delta_r H^\circ$ l'enthalpie standard de la réaction de combustion de l'acide palmitique. En utilisant les données, on évalue à $-0,4\Delta_r H^\circ \times \xi$ l'énergie fournie par la consommation du gâteau au chocolat. On désigne par ξ l'avancement de la réaction de combustion. Cet avancement correspond à la disparition de 100 g d'acide palmitique : $\xi = \frac{m(\text{acide})}{M(\text{acide})}$ par la réaction :

$$C_{16}H_{32}O_2 \ (s) \quad + \quad 23 \ O_2 \ (g) \qquad = \qquad 16 \ CO_2 \ (g) \quad + \quad 16 \ H_2O \ (liq).$$

Soit d la distance parcourue par un homme à $10 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$, la dépense énergétique est évaluée en kcal par : $11 \times 60 \times d$ (d en km), soit 275880d (en J).

Ainsi:
$$-0.4\Delta_{\rm r}H^{\circ} \times \frac{100}{256} = 275880d.$$

TD 1: APPLICATION DU PREMIER PRINCIPE A LA TRANSFORMATION CHIMIQUE

Référence : MP EZZINE Youssef Version du: 03/12/2018

Page 10

Deuxième étape

On cherche à calculer la valeur de l'enthalpie standard de réaction.

En utilisant la loi de HESS : $\Delta_r H^\circ = 16\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) + 16\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H^\circ(\text{acide})$.

Il reste à déterminer l'enthalpie standard de formation de l'acide palmitique, associée à la réaction de formation :

$$16 C (s) + O_2 (g) + 16 H_2 (g) = C_{16}H_{32}O_2 (s).$$

Cette réaction correspond à la combinaison des bilans suivants :

- 16 bilans de sublimation du carbone;
- 1 bilan de dissociation de liaison O=O;
- 16 bilans de dissociation de liaison H-H;
- l'inverse de : 15 bilans de rupture de liaison C-C, 1 bilan de rupture de liaison C=O, 1 bilan de rupture de liaison C-O, 1 bilan de rupture de liaison O-H et 31 bilans de rupture de liaison C-H;
- l'inverse de 1 bilan de sublimation de l'acide palmitique.

Ainsi il vient:

$$\begin{split} \Delta_{\rm f} H^{\circ}({\rm acide}) &= 16 \Delta_{\rm sub} H^{\circ}({\rm C}) + D({\rm O=O}) + 16 D({\rm H-H}) \\ &- 15 D({\rm C-C}) - D({\rm C=O}) - D({\rm C-O}) - D({\rm O-H}) - 31 D({\rm C-H}) - \Delta_{\rm sub} H^{\circ}({\rm acide}). \end{split}$$

Applications numériques : $\Delta_f H^{\circ}(acide) = -859 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta_r H^{\circ} = -9989 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et d de l'ordre de 5.7 km!

Remarque : le travail utile est lié à la variation ΔG de la fonction G (enthalpie libre). Les données fournies (exclusivement enthalpiques) permettent ici de privilégier un lien direct avec la variation ΔH de la fonction enthalpie.