

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 1
--	--	---

Exercice 1 : Calcul d'une variation d'enthalpie

Un système contient 5,00 moles de zinc à 298,15 K.

Calculer la variation d'enthalpie du système lorsque la température atteint 1 200 K.

Données sous $P^0 = 1 \text{ bar}$:

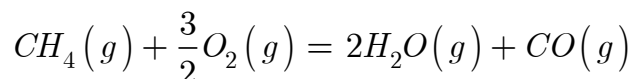
$$T_{fus}(Zn, s) = 692,73 K ; \Delta_{fus} H^0(T_{fus}) = 7322 J.mol^{-1}$$

$$T_{éb}(Zn, l) = 1180,17 K ; \Delta_{vap} H^0(T_{éb}) = +115,311 kJ.mol^{-1}$$

	$Zn(s)$	$Zn(l)$	$Zn(g)$
C_p^0 en $J.mol^{-1}.K^{-1}$	$22,36 + 0,0104T$	31,38	20,79

Exercice 2 : Calcul d'une température de flamme

Le méthane réagit dans l'air avec la proportion théorique d'oxygène selon l'équation bilan :



En admettant que 10 % de la chaleur dégagée par la réaction soient perdus, déterminer la température atteinte, dite température de flamme, lorsqu'on fait réagir, sous P^0 , du méthane avec la quantité d'air nécessaire à sa disparition complète.

Les gaz sont pris initialement à 25 °C.

Données à 298K :

	$CO(g)$	$CH_4(g)$	$H_2O(g)$	$N_2(g)$
$\Delta_f H^0 kJ.mol^{-1}$	-110,5	-74,8	-245,1	
$C_p^0 J.K^{-1}.mol^{-1}$	$28,42 + 4,10.10^{-3}T$		$30,01 + 10,71.10^{-3}T$	$27,88 + 4,27.10^{-3}T$

L'air est formé de 20% de dioxygène et de 80% de diazote en volume

Exercice 3 : Synthèse du méthanol

On considère la réaction de synthèse du méthanol : $CO(g) + 2H_2(g) = CH_3OH(g)$

Calculez l'enthalpie standard de réaction à 298 K.

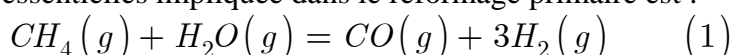
Données thermodynamiques à 298 K sous $p^0 = 1 \text{ bar}$:

$$\Delta_f H^0(CO, g) = -110,6 kJ.mol^{-1} \text{ et } \Delta_f H^0(CH_3OH, g) = -201,0 kJ.mol^{-1}$$

Exercice 4 : Reformage du méthane

Le gaz naturel, d'abord désulfuré, subit les réactions de reformage qui s'effectuent en deux étapes, le reformage primaire et le reformage secondaire.

Une des réactions essentielles impliquée dans le reformage primaire est :



1. Calculez l'enthalpie standard de formation de $H_2O(g)$ à 298 K.

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 2
--	--	---

2. Calculez l'enthalpie standard de réaction à 298 K de la réaction (1). Commentez son signe.

Données thermodynamiques à 298 K sous $p^0 = 1 \text{ bar}$:

	CO(g)	H ₂ O(l)	H ₂ (g)	CH ₄ (g)	$\Delta_{\text{vap}} H^0 (\text{H}_2\text{O})$
$\Delta_f H^0 (\text{kJ.mol}^{-1})$	-110,6	-285,8	0	-74,9	40,7 kJ.mol ⁻¹

Exercice 5 : Enthalpie de dissolution de CaCl₂(s)

Lorsque l'on dissout 3,0 g de CaCl₂(s) dans 150ml d'eau placés dans un calorimètre adiabatique, la température de la solution passe de 22,4°C à 25,8°C.

1. Ecrire l'équation de la transformation.
2. Déterminer l'enthalpie molaire de dissolution de CaCl₂(s)
3. S'agit-il d'une réaction endo ou exothermique ?

Données : $c(\text{solution}) = 4,18 \text{ J.g}^{-1}.\text{°C}^{-1}$

$$M(\text{CaCl}_2) = 111 \text{ g.mol}^{-1}$$

Exercice 6 : Enthalpie de précipitation de AgCl(s)

Dans un vase calorimétrique adiabatique, on ajoute 50ml d'une solution à 0,2mol.L⁻¹ de NaCl à 24,10°C dans 100mL d'une solution à 0,1 mol.L⁻¹ de AgNO₃ à 24,10°C. La température du milieu passe à 25,15°C.

1. Ecrire l'équation de la transformation.
2. Quelle est la chaleur dégagée par la réaction ?
3. En déduire l'enthalpie standard molaire de la réaction de précipitation
4. S'agit-il d'une réaction endo ou exothermique ?

Données : $c(\text{solution}) = 4,18 \text{ J.g}^{-1}.\text{°C}^{-1}$ $\rho(\text{solution}) = 1 \text{ kg.L}^{-1}$

Exercice 7 : Une réaction d'isomérisation

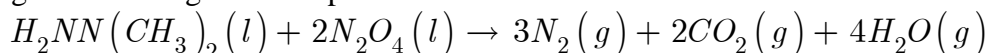
Déterminer l'enthalpie de la réaction d'isomérisation du butane C₄H₁₀ en 2-méthylpropane à l'aide des données suivantes :

$$\Delta_{\text{comb}} H^0 (\text{C}_4\text{H}_{10}) = -2877,13 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{comb}} H^0 (\text{isoC}_4\text{H}_{10}) = -2868,76 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Exercice 8 : Propulsion de fusées

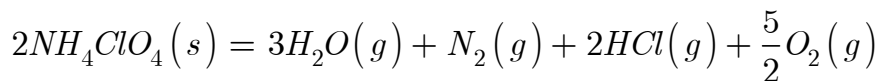
1. Le module lunaire Eagle qui se posa sur la Lune et revint à la capsule Apollo, était propulsé grâce à l'énergie libérée par la réaction suivante :



Evaluer l'enthalpie standard de réaction par kilogramme de mélange sachant que celui-ci est réalisé à partir des conditions stœchiométriques et $M(\text{réactifs}) = 244 \text{ g.mol}^{-1}$

2. Le perchlorate d'ammonium est utilisé dans les fusées porteuses de la navette spatiale. La réaction de décomposition peut s'écrire :

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 3
--	--	---



Evaluer son enthalpie standard de décomposition par kilogramme avec $M(\text{réactifs}) = 235 \text{ g.mol}^{-1}$.

On donne les enthalpies standard de formation en kJ.mol^{-1} :

	$H_2NN(CH_3)_2$	N_2O_4	H_2O	CO_2	NH_4ClO_4	HCl
$\Delta_f H^0$	51,6	9,7	-241,8	-393,5	-290,5	-92,3

Exercice 9 : Réduction de l'oxyde de zinc

Elle est basée sur la réaction $ZnO(s) + CO(g) = CO_2(g) + Zn$

Selon la température à laquelle on opère, le zinc obtenu peut-être solide, liquide ou vapeur. Calculer la variation d'enthalpie standard de cette réaction à l'aide des données suivantes à $p^0 = 1\text{bar}$: $T_{fus}(Zn) = 692,7 \text{ K}$; $T_{éb}(Zn) = 1180 \text{ K}$; $\Delta_r C_p^0 = 0 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

	$Zn(s)$	$Zn(l)$	$Zn(g)$	$ZnO(s)$	$CO(g)$	$CO_2(g)$
$\Delta_f H^0 \text{ (en J.mol}^{-1}\text{)}$	0	6,67	121,44	-347,98	-110,54	-393,5

Exercice 10 : Enthalpie standard de formation des ions halogénures gazeux

On étudie ici la formation d'ions halogénures écrit de façon générale X^- .

1. Ecrire l'équation bilan de la formation de $X^-(g)$ à partir de $X_2(\text{état standard de référence})$.
2. Déterminer grâce à un cycle enthalpique $\Delta_f H^0(X^-, g)$ en utilisant les données suivantes :

	$Br_2(g)$	$I_2(g)$	$\Delta_r H^0 \text{ (en kJ.mol}^{-1}\text{)}$	F	Cl	Br	I
$\Delta_f H^0 \text{ (en J.mol}^{-1}\text{)}$	32	62	$X_2(g) = 2X(g)$	158	242	192	152
			$X(g) + e^- = X^-(g)$	-334	-355	-331	-302

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

1. Ecrire l'équation bilan de la réduction d'une mole de Cr_2O_3 par l'aluminium à 300K.
2. L'enthalpie standard de cette réaction vaut -560 kJ.mol^{-1} . On mélange 0,9 mole de $Cr_2O_3(s)$ et 1,8 mole d'Al(s) à 300K.

On amorce la réaction qui est instantanée. Les produits sont obtenus à l'état liquide, quelle est leur température finale ?

Données $C_p^0(Cr, s \text{ ou } l) = 40 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$; $C_p^0(Al_2O_3, s \text{ ou } l) = 120 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

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
--	--	---

$$\Delta_{fus}H^0(Cr, s) = +20 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ à } T_{fus} = 1910 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$\Delta_{fus}H^0(Al_2O_3, s) = +110 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ à } T'_{fus} = 2050 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Exercice 12 : Grillage du sulfure de plomb (ENSAM)

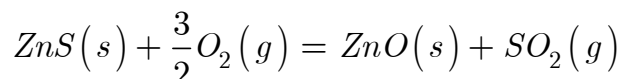
Cette réaction se produit selon l'équation : $PbS(s) + \frac{3}{2}O_2(g) = PbO(s) + SO_2(g)$

1. Calculer $\Delta_r H^0(650K)$.
2. On part d'un mélange stœchiométrique de $PbS(s)$ et d'air (20% de O_2 et 80% de N_2) à 650 K. Quelle est la température maximale atteinte lors du grillage isobare de PbS ?
Données à 298K:

	PbS	O ₂	N ₂	PbO	SO ₂
$C_p^0 \left(J.K^{-1}.mol^{-1} \right)$	49.5	34.2	31.2	45.8	51.5
$\Delta_f H^0 \left(kJ.mol^{-1} \right)$	-120.4	0	0	-217.9	-296.9

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

Cette opération consiste à brûler la blende dans l'air pour la transformer suivant l'équation :



Cette réaction se fait à 1350 K. On cherche à déterminer si elle peut-être auto-entretenue, c'est-à-dire si la chaleur produite par la réaction est suffisante pour porter les réactifs de la température ambiante à la température de la réaction.

1. A l'aide des données thermodynamiques ci-dessous, calculer l'enthalpie standard de la réaction de grillage à 1350 K. On considérera les capacités calorifiques comme indépendantes de la température dans le domaine envisagé.
2. On suppose d'abord que le minerai n'est formé que de sulfure de zinc. À quelle température serait porté un mélange stœchiométrique formé d'une mole de ZnS et de la quantité d'air appropriée, initialement à 298 K, par la chaleur dégagée lors du grillage à 1350K du ZnS dans les conditions standard ?

On considérera l'air comme un mélange de 1 mole de O_2 et de 4 moles de N_2 .

Conclure sur la possibilité de caractère auto-entretenu de la réaction.

3. En réalité, la blende utilisée n'est pas pure. Elle est associée à une gangue que nous admettrons constituée de silice SiO_2 . Quelle doit être dans ce cas la teneur minimale en ZnS du minerai pour que la réaction soit auto-entretenue ? On donnera la réponse en gramme de ZnS pour cent grammes de minerai.

Données thermodynamiques à 298 K :

	ZnS(s)	O ₂ (g)	ZnO(s)	SO ₂ (g)	N ₂ (g)	SiO ₂ (g)
$C_p^0 \left(J.K^{-1}.mol^{-1} \right)$	58.05	34.24	51.64	51.10	30.65	72.5

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 5
--	--	---

$\Delta_f H^0 \left(kJ.mol^{-1} \right)$	-202.92	0	-347.98	-296.90		
Masse molaire (en g.mol ⁻¹)	97.5					60.1

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 6
--	--	---

Résolution de problème : Energie d'un corps gras

Quelle doit être la distance parcourue par un homme pour éliminer 100 g de matière grasse contenue dans un gâteau au chocolat ?

Document 1 : L'acide palmitique

L'acide palmitique est l'un des acides gras les plus répandus. C'est un solide blanc qui fond à 63,1 °C, de structure linéaire et de formule chimique $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$. On le trouve dans l'huile de palme, mais aussi dans toutes les graisses et huiles animales ou végétales (beurre, fromage, lait, viande). C'est un excellent aliment énergétique, mais sa consommation augmente le risque de maladie cardio-vasculaire. Industriellement, on utilise abondamment l'acide palmitique pour la fabrication des margarines et du beurre de cacao.

Document 2 : Combustion et travail utile au corps humain

Les processus engagés dans l'organisme lors de la dégradation des matières grasses sont nombreux et complexes. On s'accorde que le travail utile correspondant à 40% de l'énergie que libérerait une combustion de la matière grasse à 298 K (réaction avec le dioxygène gazeux conduisant à la formation de dioxyde de carbone gazeux et à de l'eau liquide).

Données :

Dépense énergétique engagée lors d'une course à pied effectuée à 10 km/h : 11 kcal/min.

Masse molaire de l'acide palmitique : $M = 256 \text{ g.mol}^{-1}$

$$1 \text{ kcal} = 4,18.10^3 \text{ J}$$

A 298 K :

Enthalpie standard de formation :

Composé	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{liq})$
$\Delta_f H^0$ /kJ.mol ⁻¹	-393	-285

Enthalpie standard de sublimation :

Composé	$\text{C}(\text{s})$	Acide palmitique(s)
$\Delta_{\text{sub}} H^0$ /kJ.mol ⁻¹	717	196

Energies de liaison

Liaison	C-O	C-C	C=O	C-H	O-H	H-H	O=O
D /kJ.mol ⁻¹	357	345	779	412	462	432	498