

## T.D. $\chi_1$ : Thermochimie : application du premier principe

### Exercice 1 Grillage de la blende

Le grillage de la blende consiste à la brûler dans l'air pour la transformer en oxyde de zinc selon la réaction :

$ZnS(s) + \frac{3}{2}O_2(g) \rightarrow ZnO(s) + SO_2(g)$ , qui se fait à 1350 K. On cherche à déterminer si elle peut être auto-entretenue, c'est-à-dire si l'énergie dégagée au cours de la réaction est suffisante pour porter les réactifs de la température ambiante à la température de réaction. Dans l'hypothèse où le minerai n'est formé que de sulfure de zinc, à quelle température serait porté un mélange stœchiométrique formé d'une mole de  $ZnS(s)$  et de la quantité d'air appropriée, initialement à 298 K, par l'énergie dégagée lors du grillage de la blende à 1350 K dans les conditions standard ? Conclure quant au caractère auto-entretenue de la réaction.

|   | O <sub>2</sub> (g) | N <sub>2</sub> (g) | SO <sub>2</sub> (g) | ZnS(s) | ZnO(s) |
|---|--------------------|--------------------|---------------------|--------|--------|
| $\Delta_f H^0(1350\text{ K})$ en kJ.mol <sup>-1</sup> | —                  | —                  | -296,9              | -202,9 | -348,0 |
| $C_{P,m}^0$ en J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup>   | 34,24              | 30,65              | 51,10               | 58,05  | 51,64  |

### Exercice 2 Dosage par calorimétrie

On introduit un volume  $V_A = 25\text{ mL}$  d'acide chlorhydrique de concentration  $C_A$  dans un calorimètre. La sonde de température est placée de façon à bien tremper dans la solution. La soude de concentration  $C_B = 1\text{ mol.L}^{-1}$  placée dans une burette au-dessus du vase calorimétrique est versée mL par mL dans l'acide et on enregistre l'évolution de la température initialement à 25°C. La courbe passe par un extremum  $T_E$  pour un volume de soude versé égal à 20 mL. La réaction du dosage est  $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ , pour laquelle les tables thermodynamiques donnent  $\Delta_r H^0(298\text{ K}) = -56\text{ kJ.mol}^{-1}$ . Déterminer  $T_E$  et  $C_A$ .

Données : la capacité thermique du calorimètre est  $\Gamma = 50\text{ J.K}^{-1}$ . Il est admis que pour les solutions étudiées, la masse volumique et la capacité thermique massique sont les mêmes que pour l'eau, soit  $1,0\text{ g.cm}^{-3}$  et  $4,18\text{ kJ.K}^{-1}.kg^{-1}$

### Exercice 3 Température de flamme adiabatique

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

1. avec la quantité stœchiométrique de dioxygène ;
2. avec des réactifs pris en quantités équimolaires ;
3. avec la quantité stœchiométrique d'air.

On supposera la combustion suffisamment rapide pour qu'elle puisse être considérée comme adiabatique. L'air est constitué d'un volume de O<sub>2</sub> pour 4 volumes de N<sub>2</sub>.

On donne les capacités calorifiques standard, en J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup> :

| CO <sub>2</sub>               | N <sub>2</sub>                | O <sub>2</sub>                | CO                            |
|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| $44,22 + 8,79 \cdot 10^{-3}T$ | $28,58 + 3,77 \cdot 10^{-3}T$ | $29,96 + 4,18 \cdot 10^{-3}T$ | $29,31 + 3,07 \cdot 10^{-3}T$ |

Les enthalpies standard de formation du dioxyde et du monoxyde de carbone gazeux sont respectivement -393,51 et -110,53 kJ.mol<sup>-1</sup>.

### Exercice 4 Explosion isochore

On considère la réaction explosive totale, en phase gazeuse (on ne note pas les indices g) :  $\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}Cl_2 \rightarrow HCl$ . L'enthalpie standard de réaction est -92,2 kJ.mol<sup>-1</sup> à 25°C.

Calculer la température et la pression maximales pouvant être atteintes dans l'explosion à volume constant d'un mélange pris à 25°C sous 1 bar de composition  $x_{H_2} = 0,75$  et  $x_{Cl_2} = 0,25$  ( $x$  correspond à la fraction molaire). Pour un gaz diatomique :  $C_{P,m}^0 = 29,2\text{ J.K}^{-1}.mol^{-1}$ .

### Exercice 5 Combustion de la glycine

La glycine, ou acide 2-aminoéthanoïque, de formule H<sub>2</sub>N – CH<sub>2</sub> – COOH, est un acide  $\alpha$ -aminé solide à la température ambiante.

1. On peut définir l'énergie de liaison AB comme l'enthalpie standard (moyenne) de la réaction de dissociation



Déterminer l'énergie de la liaison C = O dans la glycine à 298 K.

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

On donne à 25 °C les énergies de liaison, en kJ.mol<sup>-1</sup> :

| H – H | C – C | C – H | O = O | C – O | O – H | N ≡ N | N – H | C – N |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 436   | 345   | 415   | 498   | 356   | 463   | 945   | 390   | 305   |

Les enthalpies standard de sublimation du carbone et de la glycine seront prises respectivement égales à 717 et 176 kJ.mol<sup>-1</sup> à 25 °C. Les enthalpies standard de formation du dioxyde de carbone gazeux et de la glycine solide sont respectivement -394 et -504 kJ.mol<sup>-1</sup>.

## Exercice 6 Énergie réticulaire

- On appelle **énergie réticulaire** l'enthalpie standard de dissociation de l'oxyde solide  $M_xO_y$  en ions gazeux  $M_{(g)}^{x+}$  et  $O_{(g)}^{2-}$  (pour T donnée). Établir le cycle thermodynamique réactionnel de BORN-FAJANS-HABER traduisant cette dissociation et qui permet d'exprimer l'énergie réticulaire en fonction des données du type de celles se trouvant en fin d'exercice. Exprimer l'énergie réticulaire de  $M_xO_y$ .
- Appliquer la relation obtenue au calcul de l'énergie réticulaire des solides  $Na_2O$ ,  $MgO$  et  $Al_2O_3$ .

Données à 25 °C :

- Enthalpies standard de formation des solides ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) :  
 $Na_2O : -415,9$ ;  $MgO : -601,6$ ;  $Al_2O_3 : -1676,0$ .
- Énergies standard d'ionisation (états gazeux ;  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) :  
 $Na \rightarrow Na^+ + e^- : 492$ ;  $Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^- : 2188$ ;  $Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^- : 5139$ .
- Enthalpies standard de sublimation ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) :  
 $Na : 107,5$ ;  $Mg : 147,1$ ;  $Al : 330,0$ .
- Énergie de liaison pour  $O_2$  (enthalpie standard de dissociation de  $O_2$  en phase gaz) :  $498 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- Énergie de double attachement électronique (états gazeux ;  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) :  
 $O + 2e^- \rightarrow O^{2-} : 710$ .

## Exercice 7 Préparation d'une vodka

On dispose de  $V_0 = 1,00 \text{ L}$  d'alcool de grain qui est un mélange d'eau et d'éthanol à 96 % en masse d'éthanol. On souhaite préparer, avec ce mélange, de la vodka qui est un mélange d'eau et d'éthanol à 56 % en masse d'éthanol. Calculer le volume  $V$  d'eau à ajouter, ainsi que le volume  $V'$  de vodka ainsi préparé.

On donne les volumes molaires partiels :

- de l'eau dans l'alcool de grain :  $14,61 \text{ mL}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;
- de l'eau dans la vodka :  $17,11 \text{ mL}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;
- de l'éthanol dans l'alcool de grain :  $58,01 \text{ mL}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;
- de l'éthanol dans la vodka :  $56,58 \text{ mL}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

## Quelques indications ou solutions...

### Exercice 1

Ça sent le soufre...

### Exercice 2

No indication is good indication !

### Exercice 3

On obtient des températures d'environ  $4600 \text{ K}$ ,  $3780 \text{ K}$  et  $2570 \text{ K}$ .

### Exercice 4

Utiliser le principe sous la forme  $\Delta U = Q_V = 0$ , écrire un tableau d'avancement... faut vraiment tout vous dire :P

### Exercice 5

- $743 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- $-886 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- La réaction de combustion est sûrement totale.  $\Delta H^\circ = -1575 \text{ kJ}$ .

### Exercice 6

On trouve respectivement les énergies réticulaires  $2574 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $3896 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $15491 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

### Exercice 7

$V = 574,6 \text{ mL}$  et  $V' = 1526,6 \text{ mL}$ . Que peuvent penser les agents des impôts ?