

## Exercices : 12 - Thermochimie

— Solutions —

### A. Loi de Hess

#### 1. Formation du chlorure d'hydrogène

Réponse :  $\Delta_r H^\circ(298\text{ K}) = -184,6\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_r H^\circ(398\text{ K}) = -185,1\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . L'écart est très faible, l'approximation d'ELLINGHAM est tout à fait justifiée.

#### 2. Énergie de liaison

Réponse :  $\Delta_r H^\circ = 620 + 436 - (345 + 830) = -119\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

#### 3. Formation du benzène

Réponses :  $\Delta_r U^\circ = -\frac{28,04}{0,0086} = -3264\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_r H^\circ = \Delta_r U^\circ + \Delta_r n_{\text{gaz}} RT = -3268\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_6) = 50\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

#### 4. Essence sans plomb

Réponses :  $\Delta_r H^\circ = 463 + 620 - 415 - 360 - 345 = -37\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  exothermique,  $\Delta_r S^\circ = -54\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_r G_{400\text{ K}}^\circ = -15,4\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

#### 5. Combustion de la glycine

Réponses : La réaction standard de formation de la glycine est  $2\text{C}_{s=\text{gr}} + \frac{5}{2}\text{H}_{2\text{gaz}} + \text{O}_{2\text{gaz}} + \frac{1}{2}\text{N}_{2\text{gaz}} = \text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{COOH}_s$ . L'expression de l'enthalpie standard de formation de la glycine est alors  $\Delta_f H_{\text{glycine}_s}^\circ = 2\Delta_{\text{sub}} H_{\text{C}_{s=\text{gr}}}^\circ + \frac{5}{2}D_{\text{H-H}} + D_{\text{O=O}} + \frac{1}{2}D_{\text{N}\equiv\text{N}} - 2D_{\text{N-H}} - D_{\text{C-N}} - D_{\text{C-C}} - 2D_{\text{C-H}} - D_{\text{C=O}} - D_{\text{C-O}} - D_{\text{O-H}} - \Delta_{\text{sub}} H_{\text{glycine}_s}^\circ$ . On tire  $D_{\text{C=O}} = 743\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . L'enthalpie standard de combustion de la glycine solide correspond à la réaction suivante, où le coefficient stœchiométrique de la glycine est 1 :  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_s + \frac{9}{4}\text{O}_{2\text{gaz}} = 2\text{CO}_{2\text{gaz}} + \frac{5}{2}\text{H}_2\text{O}_{\text{gaz}} + \frac{1}{2}\text{N}_{2\text{gaz}}$  d'où  $\Delta_{\text{comb}} H_{\text{glycine}_s}^\circ = 2\Delta_f H_{\text{CO}_{2\text{gaz}}}^\circ + \frac{5}{2}\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}_{\text{gaz}}}^\circ - \Delta_f H_{\text{glycine}_s}^\circ$ . Or, on sait que  $\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}_{\text{gaz}}}^\circ = D_{\text{H-H}} + \frac{1}{2}D_{\text{O=O}} - 2D_{\text{O-H}} = -241\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  donc  $\Delta_{\text{comb}} H_{\text{glycine}_s}^\circ = -886\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Puisque la quantité de matière en glycine est initialement  $n_{\text{glyc},0} = m/M = 2,0\text{ mol}$ , on constate que le dioxygène est en défaut (attention aux coefficients stœchiométriques !). L'avancement de la réaction de combustion (donc sûrement totale) est  $\xi_f = \frac{2 \times 4}{4,5} = 1,8\text{ mol}$  donc  $\Delta H^\circ = \xi_f \Delta_{\text{comb}} H^\circ = -1,6\text{ MJ} < 0$ . On vérifie que la combustion (si elle est supposée isobare) est bien exothermique. Notez que si la combustion est isochore, elle est aussi exothermique car, par une relation hors-programme,  $\Delta_r U^\circ = \Delta_r H^\circ - \Delta_r n_{\text{gaz}} RT$  et que le second terme est négligeable devant  $\Delta_r H^\circ$ .

#### 6. Énergie réticulaire

Réponses : Le cycle de BORN-FAJANS-HABER est donné à la figure 1.

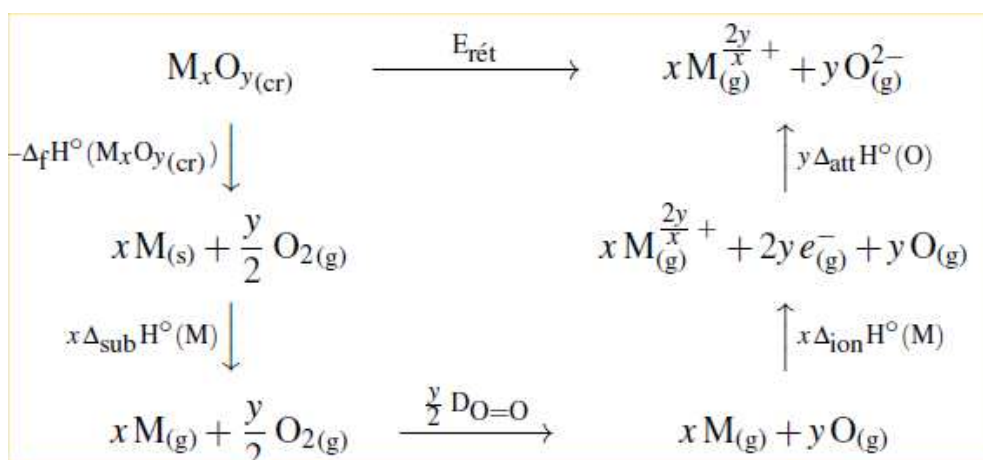


FIGURE 1 – Cycle de BORN-FAJANS-HABER

On en déduit que  $E_{\text{rét}} = -\Delta_f H^\circ(\text{M}_x\text{O}_{y(\text{cr})}) + x\Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{M}) + \frac{y}{2}D_{\text{O=O}} + x\Delta_{\text{ion}} H^\circ(\text{M}) + y\Delta_{\text{att}} H^\circ(\text{O})$ . On trouve  $E_{\text{rét}}(\text{Na}_2\text{O}) = 2,57\text{ MJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $E_{\text{rét}}(\text{MgO}) = 3,90\text{ MJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $E_{\text{rét}}(\text{Al}_2\text{O}_3) = 15,5\text{ MJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Cette dernière valeur est très élevée, elle montre la grande cohésion du cristal d'alumine.

## B. Application du premier principe

### 7. Température de flamme

Réponses :  $|\Delta_r H^\circ| = \int_{T_0}^{T_f} c_p dT$ ,  $4,8 \times 10^{-3}(T_f^2 - T_0^2) + 30,1(T_f - T_0) - 2,42 \times 10^5 = 0$ ,  $T_f = 4625 \text{ K}$ .

### 8. Dissolution et refroidissement

Réponses :  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, 5\text{H}_2\text{O}]_s \rightleftharpoons 2\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}_{liq}$ ,  $\Delta_r H^\circ = 48,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_r H^\circ > 0$  processus endothermique,  $\Delta H_1 = \xi_{max} \Delta_r H^\circ$  avec  $\xi_{max} = \frac{m}{M} = 0,81 \text{ mol}$ ,  $Q_p = \Delta H_1 = 39,5 \text{ kJ}$ ,  $H$  étant une fonction d'état, on peut écrire un processus en deux étapes  $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$  avec  $\Delta H = 0$  puisqu'il n'y a pas de transferts thermiques avec l'extérieur,  $\Delta H_1$  correspond à la dissolution et  $\Delta H_2$  au refroidissement de la solution, on a  $\Delta H_2 = \frac{\mu V}{M_{\text{H}_2\text{O}}} c_{p, \text{H}_2\text{O}_{liq}}^\circ (\theta_f - \theta_e)$ , on trouve  $\theta_e = 34,5^\circ \text{C}$ .

### 9. Effets thermiques lors de la fabrication du ciment

Réponses : une tonne de calcaire représente  $n = 10^4 \text{ mol}$ , le transfert thermique est  $Q_1 = \Delta H_1 = \xi \Delta_r H_1^\circ$  où  $\xi$  est l'avancement avec  $\xi = \frac{n}{3}$ , on trouve  $\Delta_r H_1^\circ = 420 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $Q_1 = 1,4 \times 10^9 \text{ J}$ ; pour obtenir la réaction, il faut partir de  $n$  moles de  $\text{CaCO}_{3s}$  et de  $n/3$  moles de  $\text{SiO}_{2s}$ , la montée en température est  $Q_2 = \Delta H_2 = C_p(T_f - T_i)$  avec  $C_p = n(c_{p, \text{CaCO}_3}^\circ + \frac{1}{3}c_{p, \text{SiO}_2}^\circ)$ , on trouve  $Q_2 = 1,4 \times 10^9 \text{ J}$ ; il faut que la combustion du méthane dégage  $Q_1 + Q_2 = Q_3$ , la réaction de combustion est  $\text{CH}_{4g} + 2\text{O}_{2g} \rightleftharpoons \text{CO}_{2g} + 2\text{H}_2\text{O}_{g}$  avec  $\Delta_r H_3^\circ = -804 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . On a donc  $Q_1 + Q_2 = n'|\Delta_r H_3^\circ|$ , on trouve  $n' = 3,5 \times 10^3 \text{ mol}$  ce qui fait une masse de méthane de  $56 \text{ kg}$  puisque  $M_{\text{CH}_4} = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . On a supposé qu'il n'y avait aucune perte thermique, que toute l'énergie dégagée par la combustion du méthane était utilisée au profit de la fabrication du ciment, on oublie aussi la présence de  $\text{Al}_2\text{O}_{3s}$  dans l'argile que l'on utilise et que l'on chauffe avec le reste.

### 10. Grillage de la galène

Réponses :  $\Delta_r H_{298 \text{ K}}^\circ = -413,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , écart inférieur à 2% l'approximation d'ELLINGHAM est justifiée, en raisonnant pour une mole de  $\text{PbS}$   $\Delta_r H^\circ + (6c_{p, \text{N}_2}^\circ + 1,5c_{p, \text{O}_2}^\circ + c_{p, \text{PbS}}^\circ)(T_f - 298) = 0$ ,  $T_f = 1868 \text{ K}$ , il faut refroidir, pour 1 mole de  $\text{PbS}$  il y a  $\frac{1-x}{x}$  moles de gangue on a  $\Delta_r H^\circ + (6c_{p, \text{N}_2}^\circ + 1,5c_{p, \text{O}_2}^\circ + c_{p, \text{PbS}}^\circ + \frac{1-x}{x}48)(1223 - 298) = 0$ ,  $x = 20\%$ .

### 11. Grillage du sulfure de molybdène

Réponses :  $\Delta_r H^\circ = -1103,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_r H^\circ < 0$  le processus est exothermique, on décompose en deux étapes  $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$  car le processus se fait sans pertes énergétiques avec l'extérieur,  $\Delta H_1$  correspond à la réaction de grillage envisagée à  $298 \text{ K}$  et  $\Delta H_2$  à la montée en température des produits de la réaction,  $\Delta_r H^\circ + [c_{p, \text{MoO}_3} + 2c_{p, \text{SO}_2} + 14c_{p, \text{N}_2}](T_f - 298) = 0$ , on trouve  $T_f \simeq 2330 \text{ K}$ .

### 12. Pression d'explosion

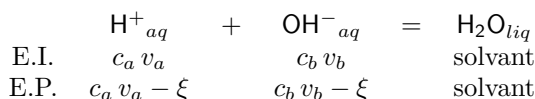
Réponses :  $\Delta_r H^\circ = -1255 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_r U = \Delta_r H^\circ - \Delta_r n_{gaz} RT = -1248 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , l'avancement sera  $\xi = 0,1 \text{ mol}$ , à la fin de la réaction il y a  $0,15 \text{ mol}$  de  $\text{O}_2$ ,  $0,1 \text{ mol}$  de  $\text{V}_2\text{O}_5$  et  $1,6 \text{ mol}$  de  $\text{N}_2$ , le bilan énergétique est  $0,1\Delta_r U + [C + 0,15c_{v, \text{O}_2}^\circ + 0,1c_{v, \text{V}_2\text{O}_5}^\circ + 1,6c_{v, \text{N}_2}^\circ](T_f - 300) = 0$ ,  $c_{v, \text{O}_2}^\circ = c_{p, \text{O}_2}^\circ - R$ ,  $c_{v, \text{N}_2}^\circ = c_{p, \text{N}_2}^\circ - R$ ,  $c_{v, \text{V}_2\text{O}_5}^\circ \simeq c_{p, \text{V}_2\text{O}_5}^\circ$ ,  $T_f = 441 \text{ K}$ ,  $p_f = p_i \frac{n_{f, \text{gaz}} T_f}{n_{i, \text{gaz}} T_i} = 2,6 \text{ bar}$ .

### 13. Mode de production de l'éthyne

Réponses :  $\Delta_r H_{298 \text{ K}}^\circ = 376,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_r H_{1773 \text{ K}}^\circ = 497,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , endothermique;  $x$  moles de  $\text{CH}_4$ ,  $y$  moles de  $\text{O}_2$ , la combustion est exothermique  $\Delta_r H_{298 \text{ K}}^\circ(\text{comb}) = -802,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , on imagine un chemin pour lequel on a  $\Delta H = 0$  puisque la réaction est monobare et adiabatique, on effectue la combustion à  $298 \text{ K}$ , puis on monte à  $1773 \text{ K}$  ( $\Delta T = 1475^\circ \text{C}$ ) l'ensemble des produits pour ensuite effectuer avec le reste du méthane la réaction de production de  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\frac{y}{2}|\Delta_r H_{298 \text{ K}}^\circ(\text{comb})| = [(x - \frac{y}{2})c_p^\circ(\text{CH}_4) + yc_p^\circ(\text{H}_2\text{O}) + \frac{y}{2}c_p^\circ(\text{CO}_2)]\Delta T + \frac{1}{2}(x - \frac{y}{2})\Delta_r H_{1773 \text{ K}}^\circ$ , On arrive à  $\frac{y}{x} = \frac{2c_p^\circ(\text{CH}_4)\Delta T + \Delta_r H_{1773 \text{ K}}^\circ}{-\Delta_r H_{298 \text{ K}}^\circ(\text{comb}) - (2c_p^\circ(\text{H}_2\text{O}) + c_p^\circ(\text{CO}_2) - c_p^\circ(\text{CH}_4))\Delta T + \frac{1}{2}\Delta_r H_{1773 \text{ K}}^\circ}$ ,  $y = 0,6x$ , pour 1 mole de  $\text{CH}_4$ , il faut  $0,6$  mole de  $\text{O}_2$  et donc une fraction molaire  $x_{\text{O}_2} = \frac{0,6}{1,6} = 37,5\%$ .

### 14. Dosage calorimétrique

Réponses : Pour un système fermé (ici le vase Dewar et son contenu), sans variation d'énergie cinétique macroscopique, en évolution monobare avec pour travail reçu considéré comme seul présent celui des forces pressantes, le premier principe se ramène à  $\Delta H = Q_p$ . L'échange thermique reçu  $Q_p$  est nul si l'on procède assez vite (le vase Dewar est assez bien calorifugé et on ne laisse pas trop de temps aux échanges thermiques de se faire à travers sa paroi). Du coup,  $\Delta H = 0$ . Si l'on néglige la valeur en eau du vase Dewar (c'est-à-dire sa capacité calorifique), on en déduit que le système réactif acide+base versée évolue à enthalpie constante (cela est raisonnable pour un volume correspondant important et une réaction suffisamment exothermique). Il est utile d'établir un tableau d'avancement partiel (E.I. : état initial; E.P. : état partiel) :



Avant l'équivalence, le réactif limitant est l'ion hydroxyde donc  $\xi = c_b v_b$ . La variation d'enthalpie à température constante est alors  $\Delta H_1 = \xi \Delta_r H^\circ = c_b v_b \Delta_r H^\circ$ . On raisonne sur le système réactif fermé acide+base dans le vase Dewar pour un volume  $v_a$  d'acide et un volume  $v_b$  de base versée. Son enthalpie ne varie pas et, s'agissant d'une fonction d'état, on peut décomposer librement l'évolution du système sur le chemin suivant (sans changer les états limites) : on effectue d'abord la réaction physico-chimique à  $T_1$  avec l'avancement  $\xi$  (variation d'enthalpie  $\Delta H_1$ ), puis on enchaîne par l'échauffement des espèces présentes dans le système (variation d'enthalpie  $\Delta H_2$ ). Puisque  $\Delta H_2 = (v_a + v_b) C_{p,v}^\circ (T - T_i)$  et que  $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$ , il vient  $c_b v_b \Delta_r H^\circ + (v_a + v_b) C_{p,v}^\circ (T - T_i) = 0$  puis  $T \simeq T_i - \frac{\Delta_r H^\circ c_b}{C_{p,v}^\circ v_a} v_b$  en négligeant l'effet de dilution puisque  $v_b \ll v_a$  dans le protocole utilisé. On obtient une évolution affine de pente positive  $-\frac{\Delta_r H^\circ c_b}{C_{p,v}^\circ v_a} = 0,269 \text{ K} \cdot \text{mL}^{-1}$ . Le tracé expérimental donne une pente voisine de  $0,26 \text{ K} \cdot \text{mL}^{-1}$  (on pouvait donc aussi estimer  $\Delta_r H^\circ$  par le protocole expérimental proposé. Après l'équivalence, tous les ions  $\text{H}^+_{aq}$  ont réagi (il ne reste que des résidus de l'autoprotolyse de l'eau). L'avancement maximal de la réaction de dosage est  $\xi_{max} = c_a v_a$  et le bilan enthalpique du système devient à présent  $\Delta H_{1,max} + \Delta H_2 = c_a v_a \Delta_r H^\circ + (v_a + v_b) C_{p,v}^\circ (T - T_i) = 0$  d'où, toujours en négligeant l'effet de dilution,  $T \simeq T_i - \frac{\Delta_r H^\circ}{C_{p,v}^\circ} v_a$ . La température est théoriquement constante, ce qui est à peu près observé sur la courbe expérimentale (il y a une légère décroissance essentiellement en raison des pertes thermiques!). Pour obtenir le plus précisément la concentration  $c_a$ , on traduit la relation de l'équivalence pour la réaction de dosage considérée :  $c_a v_a = c_b v_{b,eq}$ . Le volume équivalent  $v_{b,eq} = 7,5 \text{ mL}$  correspond à la rupture de pente et on en déduit  $c_a = c_b \frac{v_{b,eq}}{v_a} = 1,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Notons que l'expression précédente de la température  $T$  après équivalence donne en conséquence une augmentation de température d'environ  $2^\circ\text{C}$  pour atteindre l'équivalence, ce qui est cohérent avec la courbe expérimentale fournie. L'hypothèse de valeur en eau négligeable du vase Dewar ne semble donc pas à remettre en cause.

### 15. Modélisation du fonctionnement d'un moteur

Réponses :  $\text{C}_7\text{H}_{16} + 11\text{O}_2 \rightleftharpoons 7\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O} (+44\text{N}_2)$  de  $n_{tot} = 56 \text{ mol}$  à  $n_{tot} = 59 \text{ mol}$ ,  $W + Q_{CD} + Q_{EB} = 0$   
 $W = C_V(T_C - T_D + T_E - T_B)$ ,  $\eta = 1 - \frac{T_E - T_B}{T_D - T_C}$ ,  $\eta = 61\%$ ,  $T_C = T_B \alpha_v^{\gamma-1} = 768 \text{ K}$ ,  $\Delta_r U^\circ(T_C) = -4706 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  
 $C_V = 2255 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $T_D = 2855 \text{ K}$ , modèle trop parfait et transferts thermiques au moteur,  $T_E = T_D \alpha_v^{1-\gamma} = 625 \text{ K}$ ,  $W = -1143 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $n_{cyl} = 0,118 \text{ mol}$ ,  $n_{comb} = \frac{0,118}{56}$ ,  $|W_{1 \text{ tour}}| = 2409 \text{ J}$ ,  $P = 221 \text{ kW}$  supérieure à  $210 \times 0,736 = 155 \text{ kW}$  logique.