

1^{er} principe appliqué aux transformations chimiques



Questions de cours

Pour apprendre le cours : vérifiez que vous savez répondre à chaque question.

1. Définir l'enthalpie de réaction et donner son expression en fonction des enthalpies molaires des constituants physico-chimiques du système.
2. Définir l'état standard : détailler l'état standard associé à un gaz, une phase condensée, un solvant et un soluté.
3. Quelle propriété a l'enthalpie standard de réaction ? Que peut-on en déduire pour une transformation isobare et isotherme ?
4. Définir l'état standard de référence d'un élément chimique.
5. Définir l'enthalpie standard de formation.
6. Donner la loi de Hess. (+ cf SF1)
7. Comment peut-on qualifier une réaction en fonction du signe de $\Delta_r H^\circ$? (+ SF2)
8. Définir la température de flamme. (+ SF3)

Données pour le TD :

	CH ₄ (g)	CO ₂ (g)	H ₂ O (g)	H ₂ O (l)	CO (g)	O ₂ (g)	N ₂ (g)	H ₂ (g)	NH ₃ (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	-74,8	-393,5	-241,8	-285,8	-110,5				-46,2
$C_{P,m}^\circ$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	35,7	40,0	33,6	75,3	29,5	30,0	29,2	28,8	35



Exercices de cours - Savoirs-Faire

SF 1 - Exprimer une enthalpie standard de réaction via la loi de Hess

1. Déterminer l'enthalpie standard de réaction de la combustion du méthane en milieu gazeux.
2. Déterminer l'enthalpie standard de réaction de la réaction de synthèse de l'ammoniac, se déroulant en phase gazeuse : $N_2(g) + 3H_2(g) = 2NH_3(g)$

SF 2 - Déterminer un transfert thermique dû à une transformation chimique isotherme monobare

On considère toujours la combustion du méthane, réalisée ici de façon isobare et isotherme, en milieu gazeux.

1. Exprimer l'énergie libérée par kg de méthane brûlé.
2. Si on considère un système initialement dans les proportions stoechiométriques, avec $n_{CH_4} = 1$ mol, et sachant que la constante d'équilibre de cette réaction est $K^\circ = 520$, déterminer l'énergie libérée à la fin de la réaction.

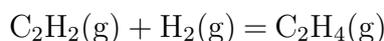
SF2bis

Même SF, mais avec une étape en plus

On donne les enthalpies standard de réaction de combustion, c'est-à-dire la réaction d'une mole de corps donné avec le dioxygène conduisant à la formation d'eau liquide et de dioxyde de carbone, de l'éthyne $C_2H_2(g)$, de l'éthène $C_2H_4(g)$ et du dihydrogène $H_2(g)$ dans le tableau suivant à $25^\circ C$:

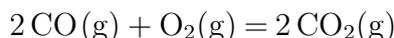
Espèce	$C_2H_2(g)$	$C_2H_4(g)$	$H_2(g)$
$\Delta_c H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	-1300	-1411	-286

Déterminer le transfert thermique échangé par l'hydrogénation monobare supposée totale de 1 tonne d'éthyne en éthène à $25^\circ C$:



SF 3 - Calculer une température finale de transformation adiabatique en réacteur monobare

On s'intéresse à la combustion isobare de n_0 mol de monoxyde de carbone initialement à $T_0 = 298$ K décrite par la réaction totale :



1. La réaction est-elle exothermique ou endothermique ? Prévoir sans calcul si l'on observe une hausse ou une baisse de température du milieu réactionnel.
2. On réalise la transformation en utilisant du dioxygène pur apporté dans les conditions stoechiométriques. Quelle est la quantité de matière de dioxygène utilisée ? Calculer la température de flamme adiabatique.
3. On utilise maintenant un excès d'air tel qu'on a initialement $2n_0$ mol de dioxygène dans le réacteur. Calculer la nouvelle température de flamme et la comparer à la précédente. Expliquer.

SF 4 - Calculer une enthalpie de réaction avec changement d'état

On donne $\Delta_{vap} H^\circ = 40,7$ kJ/mol.

Calculer l'enthalpie standard de la réaction $CO(g) + H_2O(g) = CO_2(g) + H_2(g)$ à 700 K en supposant inconnue $\Delta_f H^\circ [H_2O(g)]$ à 298 K.



Exercice phare

Exercice 1 - Cheminée au bioéthanol

Les cheminées au bioéthanol constituent une alternative aux cheminées à bois traditionnelles. La combustion de l'éthanol C_2H_5OH dans l'air produit des flammes d'une trentaine de centimètres de haut.

1. Écrire l'équation de combustion de l'éthanol. Les produits sont formés à l'état gazeux.
2. Calculer l'enthalpie standard de cette réaction, $\Delta_r H^\circ$. Commenter son signe.
3. Calculer la masse d'air nécessaire à la combustion de 1,5 L d'éthanol.
4. Déterminer la température de flamme T_f , c'est-à-dire la température atteinte par le milieu réactionnel en négligeant tout transfert thermique avec l'extérieur. La température initiale vaut $T_i = 298$ K.
5. En hiver, une pièce de 30 m² doit être chauffée avec une puissance $P = 3$ kW. Quel volume V_0 de bioéthanol faudrait-il brûler par heure pour chauffer la pièce par ce seul moyen ? Commenter.

Données :

- Masses molaires (g/mol) : H : 1,0 ; C : 12 ; N : 14 ; O : 16 ;
- Masses volumiques :

Espèces	$C_2H_5OH(\ell)$	$O_2(g)$	$N_2(g)$	$CO_2(g)$	$H_2O(g)$
ρ en $kg \cdot m^{-3}$	789	1,31	1,25	1,80	0,60

- Enthalpie standard de formation et capacité thermique molaire standard à pression constante (à 298 K) de l'éthanol : $\Delta_f H^\circ = -277,0$ kJ/mol et $C_p^\circ = 111$ J.mol⁻¹.K⁻¹.

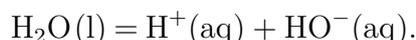


Exercices en plus

Exercice 2 - Mesure d'une enthalpie standard de réaction

Exercice classique de calorimétrie : proche de ce qu'on fera en TP

On veut mesurer l'enthalpie standard de réaction de l'autoprotolyse de l'eau :



On dispose pour cela d'un calorimètre de valeur en eau (incluant les accessoires, agitateur, thermomètre) $\mu = 62$ g, contenant $V_a = 100$ mL d'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 0,50$ mol/L. Le thermomètre indique initialement la température ambiante $\theta_0 = 22,3$ °C. On ajoute lentement de la soude ($C_b = 1,0$ mol/L) et on note l'évolution de la température du système qui passe par un maximum pour $\theta_f = 25,4$ °C.

On donne la masse volumique de l'eau $\rho = 1$ g/mL et sa capacité thermique massique $c_{eau} = 4,2$ J.g⁻¹.K⁻¹.

1. Effectuer un bilan enthalpique de la transformation en supposant le calorimètre parfaitement isolé.
2. En déduire l'enthalpie de la réaction d'autoprotolyse de l'eau.

Exercice 3 - Production de chaleur par le corps humain

Le corps humain produit une certaine puissance thermique grâce à des réactions chimiques. L'objectif de cet exercice est d'en trouver un ordre de grandeur par une analyse physique.

On suppose le corps au repos. La production de chaleur ne s'effectue donc pas via les réactions responsables du mouvement. Elle s'effectue plutôt grâce à la réaction du dioxygène respiré avec des sucres stockés dans l'organisme. Ainsi, l'équivalent énergétique de la consommation de dioxygène est évalué d'après les propriétés thermodynamiques de la réaction d'oxydation du glucose $C_6H_{12}O_6(s)$ qui réagit avec le dioxygène pour donner du dioxyde de carbone et de l'eau. On donne $\Delta_f H^\circ(C_6H_{12}O_6(s)) = -1273 \text{ kJ/mol}$.

Extrait du Larousse médical : "Consommation d'oxygène : Différence entre la quantité d'oxygène qu'un sujet inspire et celle qu'il expire. L'oxygène inspiré permet à l'organisme de produire l'énergie nécessaire à ses besoins en brûlant les substances alimentaires (protéines, lipides, glucides). Au repos, la consommation d'oxygène est évaluée à environ 3,5 mL/kg/min. Lors d'un exercice physique, elle varie selon l'intensité de l'effort et des masses musculaires en jeu."

Estimer la valeur de la puissance thermique produite par une personne de 70kg au repos dans des conditions normales de température et de pression.

Exercice 4 - Bilan carbone de la production de ciment

L'industrie cimentière est aujourd'hui responsable de 5 à 7 % des émissions de CO_2 à l'échelle mondiale. La fabrication d'une tonne de ciment rejette en moyenne l'équivalent de 0,6 tonne de CO_2 dans l'atmosphère. Cet exercice a pour objectif de retrouver cet ordre de grandeur en procédant à un (rapide) bilan carbone de la production.

L'élaboration des ciments se fait à haute température dans un four à partir d'un mélange de 80 % de calcaire $CaCO_3$ et de 20 % d'argile, composé d'alumine Al_2O_3 et de silice SiO_2 . Le composé majoritaire obtenu est le silicate de calcium Ca_3SiO_5 , noté C_3S par les cimentiers.

1. Écrire l'équation de réaction notée (R_1) qui modélise la formation de Ca_3SiO_5 solide à partir des seuls réactifs silice et calcaire. Quel autre produit est formé pendant la réaction ?

On considère que les enthalpies standard de réaction ne dépendent pas de la température.

2. Calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H_1^\circ$ de la réaction (R_1). Est-elle endo ou exothermique ?
3. Calculer la masse de calcaire $CaCO_3$ nécessaire pour obtenir une tonne de $Ca_3SiO_5(s)$ par la réaction (R_1) et le transfert thermique qu'il faut lui fournir à pression constante et température constante.

Les fours utilisés sont généralement des fours à gaz, dans lesquels l'énergie est apportée par la combustion du méthane $CH_4(g)$. On donne l'enthalpie standard de la réaction (R_2) de combustion du méthane, écrite conventionnellement avec un nombre stœchiométrique -1 pour le méthane : $\Delta_r H_2^\circ = 690 \text{ kJ/mol}$.

4. Écrire l'équation-bilan de la réaction (R_2).
5. Quelle masse de méthane faut-il brûler pour apporter l'énergie nécessaire à la transformation d'une tonne de $CaCO_3(s)$ en $Ca_3SiO_5(s)$ à la pression p° et à température constante ?
6. Quelle est la masse totale de dioxyde de carbone produite au cours du processus ?

Données :

Espèces	CaCO ₃ (s)	SiO ₂ (s)	Ca ₃ SiO ₅ (s)	CO ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ$ en kJ/mol	-1206	-910,0	-2876	-393,1

Masses molaires (g/mol) : H : 1,0; C : 12; O : 16; Si : 28,1; Ca : 40,1

Exercice 5 - Réaction en phase gazeuse

Pour s'entraîner à déterminer un état final avec des infos moins classiques que d'habitude

On considère la réaction en phase gazeuse :



Son enthalpie standard de réaction vaut 100 kJ.mol⁻¹.

On enferme 0,2 mol de A gazeux et 0,3 mol de B gazeux dans un récipient de volume variable dans lequel P et T restent constants égaux à 1 bar et 300 K.

À l'équilibre, le volume occupé a diminué de moitié.

En déduire l'avancement de la réaction et le transfert thermique lors de la réaction.

Exercice 6 - Dosage par suivi de température

Soit une réaction $A + B \rightarrow P$ considérée comme totale et rapide. Cette réaction est exothermique. On opère à pression atmosphérique dans un calorimètre adiabatique de température initiale T_0 et on mesure à l'aide d'une sonde thermométrique la variation de température.

On ajoute progressivement à un volume V_A de A de concentration C_A et de température T_0 , un volume V_B de B de concentration $C_B \gg C_A$ et de température T_0 .

1. Sachant que $C_B \gg C_A$, que peut-on négliger lors du dosage ?
2. Quel est le signe de l'enthalpie standard de réaction ?
3. Exprimer selon la valeur de V_B la variation de température ΔT en fonction de C_A , V_A , C_B , V_B , $\Delta_r H^\circ$ et de la capacité thermique C_{syst} supposée constante du système que l'on définira.
4. Tracer l'allure de la courbe ΔT en fonction de V_B .

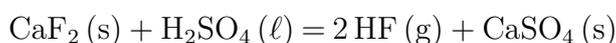


Exercice pour aller plus loin ★★★

Exercice 7 - Synthèse de l'acide fluorique

Transformation isochore mais pas isobare ! Exercice pour apprendre à s'adapter à un changement dans les hypothèses

L'acide fluorhydrique est obtenu industriellement par réaction du difluorure de calcium solide avec l'acide sulfurique liquide pur. La réaction d'obtention de l'acide fluorhydrique peut s'écrire :



On introduit dans un four cylindrique (20 m de longueur et 3 m de diamètre, volume V_0) 220 kg de difluorure de calcium et 280 kg d'acide sulfurique. Le contenu du four (air et réactifs)

est porté à la température $T_0 = 573$ K sous $P_0 = 1$ bar avant que la réaction ne démarre. Le four est maintenu à cette même température par un chauffage externe. On admet que dans ces conditions la transformation est totale.

1. Déterminer le transfert thermique reçu par les réactifs pour les chauffer de 298 K à 573 K.
2. Calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ de la réaction à 298 K. Dans la suite on approximera la valeur de l'enthalpie standard de réaction à 573 K à celle calculée à 298 K.
3. Déterminer la masse des liquides et solides présents dans l'état final.
4. Déterminer la pression finale P_F dans le réacteur. On pourra négliger le volume des phases condensées devant celui de la phase gazeuse.
5. Montrer que pour que la transformation soit isotherme, le chauffage externe doit fournir au système réactionnel un transfert thermique :

$$Q_c = \xi_F \Delta_r H^\circ - V_0(P_F - P_0)$$

avec ξ_F l'avancement final de la transformation.

6. Pourrait-on se passer de chauffage externe ?

Données : à 298 K :

Espèces	CaF ₂ (s)	H ₂ SO ₄ (ℓ)	HF(g)	CaSO ₄ (s)
$\Delta_f H^\circ$ en kJ/mol	-1228,0	-814,0	-271,1	-1430,0
C_P° en J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	67,0	138,9	29,1	100,0
M en g/mol	78,1	98,0	20,0	136,0