

APPLICATION DU PREMIER PRINCIPE AUX TRANSFORMATIONS CHIMIQUES

Tester les bases

Exercice T1.1 : état standard de référence et réaction de formation ★☆☆

1. Pour chacun des éléments suivants, indiquer leur état standard de référence à 298 K.

- (a) carbone (b) azote (c) oxygène (d) chlore

2. Définir l'enthalpie standard de formation d'une espèce physico-chimique.

3. Écrire la réaction de formation de chacune des espèces physico-chimiques suivantes à 298 K.

- (a) $H_2O_{(l)}$ (b) $H_2O_{(g)}$ (c) $CH_2O_{(g)}$ (d) $NH_3_{(l)}$

Exercice T1.2 : loi de HESS ★☆☆

Exprimer en fonction des données puis calculer l'enthalpie standard de réaction pour chacune des réactions suivantes. Préciser dans chaque cas si la réaction est endothermique ou exothermique.

- $3CaCO_{3(s)} + SiO_{2(s)} = Ca_3SiO_{5(s)} + 3CO_{2(g)}$
- $2Cu_{(s)} + H_2S_{(g)} = Cu_2S_{(s)} + H_2_{(g)}$
- $H_{2(g)} + O_{2(g)} = 2H_2O_{(l)}$
- $CO_{(g)} + H_2O_{(g)} = CO_{2(g)} + H_{2(g)}$
- $CH_3CH_2OH_{(l)} + O_{2(g)} = CH_3COOH_{(l)} + H_2O_{(l)}$

Données (à 298 K) :

- Enthalpies standard de formation :

espèce	$CaCO_{3(s)}$	$SiO_{2(s)}$	$Ca_3SiO_{5(s)}$	$CO_{2(g)}$
$\Delta_f H^\circ / kJ \cdot mol^{-1}$	-1206	-910	-2930	-393

espèce	$H_2S_{(g)}$	$Cu_2S_{(s)}$	$H_2O_{(l)}$	$CO_{(g)}$
$\Delta_f H^\circ / kJ \cdot mol^{-1}$	-20	-80	-286	-111

- Enthalpies standard de combustion :

espèce	$CH_3CH_2OH_{(l)}$	$CH_3COOH_{(l)}$
$\Delta_c H^\circ / kJ \cdot mol^{-1}$	-1368	-875

- Enthalpie standard de vaporisation de l'eau : $\Delta_{vap} H^\circ_{H_2O} = 44 kJ \cdot mol^{-1}$

Exercice T1.3 : dissociations de liaisons ★★★

Exprimer en fonction des données puis calculer les enthalpies standard de formation de chacune des espèces suivantes.

- $H_2O_{(g)}$
- $H_2O_{(l)}$
- $NH_3_{(g)}$
- $C_2H_2_{(g)}$ (éthyne)
- propanone $_{(l)}$

Données (à 298 K) :

- Enthalpies standard de dissociation :

liaison	H-H	O-H	N-H	C-H	C-C
$\Delta_{diss} H^\circ / kJ \cdot mol^{-1}$	431	497	388	415	350

liaison	C=O	O=O	C≡C	N≡N
$\Delta_{diss} H^\circ / kJ \cdot mol^{-1}$	748	498	960	945

- Enthalpie standard de vaporisation de l'eau : $\Delta_{vap} H^\circ_{H_2O} = 44 kJ \cdot mol^{-1}$
- Enthalpie standard de sublimation du carbone graphite : $\Delta_{sub} H^\circ_{C_{(graphite)}} = 717 kJ \cdot mol^{-1}$
- Enthalpie standard de vaporisation de la propanone : $\Delta_{vap} H^\circ_{C_3H_6O} = 31 kJ \cdot mol^{-1}$

S'entraîner

Exercice 71.4 : réduction de l'oxyde de chrome (VI) ★★☆☆

- Écrire l'équation de réduction d'une mole d'oxyde de chrome (VI) Cr_2O_3 par l'aluminium à 200 K.
- L'enthalpie standard de cette réaction vaut $-560 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. On mélange $n_1 = 0,9 \text{ mol}$ de $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ et $n_2 = 1,8 \text{ mol}$ d'aluminium solide à 300 K. On amorce la réaction, qui est instantanée. Déterminer la température finale atteinte par le système.

Données :

- $c_{p,\text{Cr}(\text{s})}^\circ = c_{p,\text{Cr}(\ell)}^\circ = 40 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- $c_{p,\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})}^\circ = c_{p,\text{Al}_2\text{O}_3(\ell)}^\circ = 120 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- $\Delta_{\text{fus}} H_{\text{Cr}(\text{s})}^\circ = 20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à $T_{\text{fus}} = 1910 \text{ }^\circ\text{C}$
- $\Delta_{\text{fus}} H_{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})}^\circ = 20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à $T_{\text{fus}} = 2050 \text{ }^\circ\text{C}$

Exercice 71.5 : synthèse du nitrure de silicium (Grand classique) ★★☆☆

Il existe plusieurs méthodes pour fabriquer le nitrure de silicium $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{s})$. La plus simple est la formation de $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{s})$ par adsorption de diazote gazeux sur du silicium solide. Cet exercice propose de déterminer la température atteinte en fin de procédé industriel lorsque la pression est maintenue à 1 bar.

Les phases solides sont non miscibles et considérées pures.

- Écrire la réaction modélisant la formation de $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{s})$, notée (1).
- Que valent les enthalpies standard de formation de $\text{Si}(\text{s})$ et $\text{N}_2(\text{g})$? Justifier. En déduire l'enthalpie standard de la réaction (1) à $T_0 = 298 \text{ K}$.
- Pour la réaction (1), on donne $\log K^\circ = 112$. Comment qualifier la réaction (1)?
- On réalise la transformation correspondant à l'équation de réaction (1) sous une pression $p = p^\circ = 1 \text{ bar}$, en introduisant les réactifs en proportions stœchiométriques. La température initiale des réactifs est de 298 K. Calculer la température finale du système en considérant que la transformation se déroule de façon adiabatique. Cette température est-elle réellement atteinte dans l'enceinte?
- Dans l'industrie, les réactifs ne sont pas introduits en proportions stœchiométriques. En fin de transformation, il reste 90 % de la quantité de matière initiale en silicium.

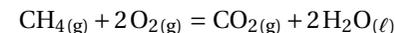
Calculer la température finale réellement atteinte lors de la production du nitrure de silicium.

Données (à 298 K) :

espèce	$\text{Si}(\text{s})$	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{Si}_3\text{N}_4(\text{s})$
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$			-744
$c_{p,m}^\circ / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	23,9	27,9	95,0

Exercice 71.6 : combustion d'un gaz naturel ★★☆☆

Le méthane est un gaz formé en majorité par l'industrie agricole, et principalement lors de la fermentation entérique et de la gestion des déjections dans les élevages. Assez abondant dans le milieu naturel, le méthane est un combustible à fort potentiel. Gazeux dans les conditions normales de température et de pression, il peut être transporté sous cette forme, généralement par gazoduc, ou à l'état liquéfié par des méthaniers et plus rarement des camions. On s'intéresse à la combustion du méthane, supposée totale, selon l'équation de réaction :



- Justifier précisément le fait que l'enthalpie standard de formation du dioxygène gazeux à 298 K soit nulle.
- En déduire la valeur de l'enthalpie standard de la réaction de combustion du méthane à 298 K, notée $\Delta_r H_1^\circ$.

On considère une enceinte de volume $V = 1,00 \text{ m}^3$ de gaz naturel, assimilé à du méthane pur, supposé se comporter comme un gaz parfait à 298 K sous une pression $p^\circ = 1,00 \text{ bar}$.

- Calculer la quantité n de méthane contenue dans cette enceinte.
- Calculer l'énergie \mathcal{E} libérée par la combustion de cette quantité n de méthane à température $T = 298 \text{ K}$ et pression p° fixées.
- Rappeler les deux principaux constituants de l'air atmosphérique sec, ainsi que leurs proportions.
- Calculer le volume d'air nécessaire à la combustion de cette quantité de méthane.

On appelle TEP (tonne équivalent pétrole) l'unité correspondant à l'énergie libérée par la combustion d'une tonne de pétrole à 298 K sous pression standard ($1 \text{ TEP} = 42 \cdot 10^9 \text{ J}$).

7. Calculer la masse de méthane dont la combustion, dans les mêmes conditions, peut libérer une énergie de 1 TEP.

8. À masse égale, le méthane est-il un combustible plus ou moins efficace que le pétrole? Pourquoi préfère-t-on utiliser le pétrole plutôt que le méthane?

On considère maintenant la réaction de combustion du méthane où l'eau est obtenue à l'état gazeux. La réaction se déroule dans une enceinte adiabatique. L'enthalpie standard de cette réaction vaut $\Delta_r H_2^\circ = -805,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

9. Déterminer la température finale atteinte par le mélange gazeux si la combustion se fait uniquement avec du dioxygène pur. On considère les réactifs introduits dans les proportions stœchiométriques à la température initiale de 298 K.

10. Même question si la combustion se fait avec de l'air.

Données (à 298 K) :

espèce	CH ₄ (g)	O ₂ (g)	CO ₂ (g)	H ₂ O(l)	H ₂ O(g)	N ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-74,4	0	-393,5	-285,8	-241,8	0
$c_{p,m}^\circ / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	336,1	29,4	46,7	75,3	33,6	29,3

Approfondir

Exercice T1.7 : question ouverte

(Grand classique) ★★☆☆

Exprimer en fonction des données puis calculer l'enthalpie standard de dissociation de la liaison H-H notée $\Delta_{\text{diss}} H^\circ_{\text{H-H}}$.

Données (à 298 K) :

- | | |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> • $\Delta_c H^\circ_{\text{CH}_4(\text{g})} = -890 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ • $\Delta_{\text{sub}} H^\circ_{\text{C}(\text{graphite})} = 719 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ • $\Delta_{\text{diss}} H^\circ_{\text{C-H}} = 410 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | <ul style="list-style-type: none"> • $\Delta_f H^\circ_{\text{H}_2\text{O}(\ell)} = -286 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ • $\Delta_f H^\circ_{\text{CO}_2(\text{g})} = -394 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
|---|---|

Exercice T1.8 : étude d'un chauffe-plat

★★★

Un chauffe-plat de camping breveté aux États-Unis en 1981 fonctionne de la façon suivante : l'élément chauffant est constitué d'une fine grenaille de magnésium dispersée parmi des billes de polyéthylène haute densité. Le tout est placé dans un sachet poreux fixé au fond d'un bac sur lequel vient s'adapter le plateau repas à chauffer.

Document : description du dispositif de chauffe-plat.

L'ajout de 400 mL d'eau salée au solide contenu dans le sac poreux se traduit par une forte effervescence s'accompagnant rapidement d'un échauffement notable : l'eau est alors portée à 80 °C. On peut vérifier que les bulles de gaz qui se dégagent sont inflammables. Quand l'opération est terminée, on constate que la grenaille métallique a disparu et qu'elle fait place à une bouillie blanche (hydroxyde de magnésium) dispersée sur les billes de polyéthylène.

1. En détaillant le raisonnement et en précisant les approximations effectuées, estimer la masse de magnésium nécessaire du dispositif.

On souhaite comparer l'utilisation du magnésium et celle du sodium pour ce type de dispositif.

2. Écrire l'équation de la réaction du sodium métallique avec l'eau et calculer l'enthalpie standard de cette réaction.

3. Parmi les deux métaux, indiquer celui qui conduit à la réaction la plus exothermique :

- pour la même quantité de matière de métal;
- pour le même nombre d'électrons échangés;
- pour la même masse de métal.

4. Pour quelle raison n'utilise-t-on pas de sodium dans le dispositif chauffant?

Données (à 298 K) :

espèce	H ₂ O(l)	Mg(OH) ₂ (s)	Na _(aq) ⁺	HO _(aq) ⁻
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-285,8	-924,5	-240	-230
$c_{p,m}^\circ / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	75,3	77,0		