TD 2 Thermodynamique – Exercices supplémentaires

Exercice 5

Enthalpie de neutralisation d'un acide fort par une base forte dans l'eau :

$$H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \overset{\Delta_{r1}H^\circ_m}{\rightleftarrows} H_2O_{(l)}$$

$\Delta_{r1}H^\circ_m = \Delta_fH^\circ_m(H_2O,l) - \Delta_fH^\circ_m(H^+, aq) - \Delta_fH^\circ_m(OH^-, aq)$

$\Delta_fH^\circ_m(H^+, aq) = 0$ car c'est un corps pur

$\Delta_{r1}H^\circ_m = -285,2 - (-230) =$ **$-55,5$ kJ.mol^{-1}**

Enthalpie d'ionisation de HCN dans l'eau :

$HCN + OH^- \rightleftarrows CN^- + H_2O$

$\Delta_{r2}H^\circ_m = 2,5$ kcal.mol^{-1}

Autre réaction en solution :

$$H_2O \overset{-\Delta_{r1}H^\circ_m}{\rightleftarrows} H^+ + CN^-$$

$$HCN + OH^- \overset{\Delta_{r2}H^\circ_m}{\rightleftarrows} CN^- + H_2O$$

$HCN \rightleftarrows CN^- + H^+$ (il s'agit de l'ionisation de HCN)

$\Delta_{r3}H^\circ_m = -\Delta_{r1}H^\circ_m + \Delta_{r2}H^\circ_m = -(-55,5) \times 1000 + 2,5 \times 1000 \times 4,18 =$ **65,95 kJ.mol^{-1}**

Exercice 6

$$NH_4NO_3 \overset{\Delta_{diss}H^\circ_m}{\rightleftarrows} NH_4^+ + NO_3^- \qquad \Delta_{diss}H^\circ_m = 28,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

On mélange 10 g de NH_4NO_3 (nitrate d'ammonium) avec 50 g d'eau

Hypothèse : il n'y a pas d'échange de chaleur entre le récipient et le milieu extérieur

$Q(NH_4NO_3) + Q(eau) = 0$ (avec Q en J)

A P_{atm} = constante, on a $\Delta_rH^\circ = Q_p$

Donc : $\Delta_{diss}H^\circ_m = Q(NH_4NO_3)$ (attention à l'unité : kJ.**mol^{-1}**)

$n(NH_4NO_3) \times Q(NH_4NO_3) + Q(eau) = 0$

$$\frac{m(NH_4NO_3)}{M(NH_4NO_3)} \times \Delta_{diss}H_m^0 + Q(eau) = 0$$

Or : Q(H_2O) = $\int_{T_i}^{T_f} \delta Q = \int_{T_i}^{T_f} m_{eau} \times C_p(eau,l) \times dt = m_{eau} \times C_p(eau,l) \times (T_f - T_i)$

D'où :

$$\frac{m(NH_4NO_3)}{M(NH_4NO_3)} \times \Delta_{diss}H_m^0 + m_{eau} \times c_p(eau,l) \times (Tf - Ti) = 0$$

$$Tf - Ti = \Delta T = -\frac{m(NH_4NO_3)}{M(NH_4NO_3)} \times \Delta_{diss}H_m^0 \times \frac{1}{m_{eau} \times C_p(eau,l)}$$

$$Tf - Ti = \Delta T = -\frac{10}{80{,}1} \times 28{,}9 \times 10^3 \times \frac{1}{50 \times 4{,}18} = -17{,}3\,K = \mathbf{-17{,}3\,°C}$$

Exercice 7

P = constant = 1 atm

Question a

$CH_3CH_2OH(l) + 3O_2(g) \rightleftarrows 2CO_2(g) + 3H_2O(l)$

Question b

	$CH_3CH_2OH(l)$ +	$3O_2(g)$ ⇄	$2CO_2(g)$ +	$3H_2O(l)$
A t_0	n(EtOH)	n(O_2)	0	0
A t_{eq}	n(EtOH) - x	n(O_2) – 3x	2x	3x

A t=0, on a $V(O_2)_i$ = 22,4 L A la fin de la reaction, il reste $V(O_2)_f$ = 5,6 L

D'où : $V(O_2)_{consommé}$ = 22,4 - 5,6 = 16,8 L

O_2 est un gaz parfait : d'où $P(O_2)V = n(O_2)RT$

$$n(O_2) = \frac{P(O_2)\times V}{R\times T} = \frac{1{,}01325\times10^5\times16{,}8\times10^{-3}}{8{,}314\times273{,}15} = 0{,}75 \text{ mol}$$

A partir du tableau d'avancement : $n(O_2)-3x = 0$ → $x = \frac{n(O_2)}{3}$ = **0,25 mol = n(EtOH)**

Question c

A P = constante, $\Delta_rH^° = Q_p = n\,\Delta_rH^°_m$

Q_p = -342,76 kJ (il s'agit d'une perte de chaleur)

→ $\boldsymbol{\Delta_rH^°_m} = \frac{Q_p}{n} = \frac{-342{,}76}{0{,}25}$ = **-1371,04 kJ.mol^{-1}**

Question d

A 273,15 K $\Delta_{comb}H^°_m(CH_3COOH,l) = -873{,}62$ kJ.mol^{-1}

On cherche : $\Delta_rH^°$ de la reaction : $CH_3CH_2OH(l) + O_2(g) \rightleftarrows CH_3COOH(l) + H_2O(g)$

$$\begin{tikzcd}
\mathrm{CH_3CH_2OH(l)} + \mathrm{3O_2(g)} \arrow[r, shift left, "\Delta_{comb}H^{\circ}_{m}(\mathrm{CH_3CH_2OH,l})"] \arrow[d, shift left] & \mathrm{2CO_2(g)} + \mathrm{3H_2O(l)} \arrow[l, shift left] \arrow[dl, shift left] \\
\mathrm{CH_3COOH(l)} + \mathrm{H2O(l)} + \mathrm{2O_2(g)} \arrow[u, shift left, "\Delta_rH^{\circ}"] \arrow[ur, shift left, "\Delta_{comb}H^{\circ}_{m}(\mathrm{CH_3COOH,l})"'] &
\end{tikzcd}$$

$\Delta_rH^{\circ} = -\Delta_{comb}H^{\circ}_{m}(CH_3COOH,l) + \Delta_{comb}H^{\circ}_{m}(CH_3CH_2OH,l)$

$\Delta_rH^{\circ} =$ 873,62-1371,04 = -497,42 kJ.mol^{-1}

Autre methode :

$$\mathrm{CH_3CH_2OH(l)} + \underset{1}{\cancel{3}}\mathrm{O_2(g)} \xrightleftharpoons{\Delta_{comb}H^{\circ}_{m}(\mathrm{CH_3CH_2OH,l})} \cancel{\mathrm{2CO_2(g)}} + \underset{1}{\cancel{3}}\mathrm{H_2O(l)}$$

$$\cancel{\mathrm{2CO_2(g)}} + \cancel{\mathrm{2H_2O(l)}} \xrightleftharpoons{-\Delta_{comb}H^{\circ}_{m}(\mathrm{CH3COOH,l})} \mathrm{CH_3COOH(l)} + \cancel{\mathrm{2O_2(g)}}$$

$$\mathrm{2CO_2(g)} + \mathrm{O_2(g)} \rightleftarrows \mathrm{CH_3COOH(l)} + \mathrm{H_2O(l)}$$

Exercice 8

a) Formation de $H_2O(g)$ à 298 K :

$$\begin{tikzcd}
\mathrm{H_2\,(g)} + \mathrm{1/2O_2(g)} \arrow[rr, shift left, "\Delta_fH^{\circ}_{m,298}(\mathrm{H_2O,g})\ \text{Ou}\ \Delta_rH^{\circ}_{m,298}"] \arrow[dd, shift left] & & \mathrm{H_2O(g)\ à\ 298\ K} \arrow[ll, shift left] \arrow[d, shift left] \\
& & \mathrm{H_2O(g)\ à\ 373\ K} \arrow[u, shift left, "\underline{4}"'] \arrow[d, shift left] \\
\mathrm{H_2O(l)\ à\ 298\ K} \arrow[uu, shift left, "\underline{1}"] \arrow[rr, shift left] & & \mathrm{H_2O(l)\ à\ 373\ K} \arrow[ll, shift left, "\underline{2}"] \arrow[u, shift left, "\underline{3}"']
\end{tikzcd}$$

Etape 1 :

1 $\Delta_r H^\circ_1 = \Delta_f H^\circ_{m,298}(H_2O,l) = -285{,}2 \times 10^3\ J.mol^{-1}$

Etapes 2 et 4 : changement de température, sans changement d'état

$\Delta_r H^\circ = Qp = \int_{Ti}^{Tf} n.Cp\,.dT$ ou $\Delta_r H^\circ_m = \int_{Ti}^{Tf} Cp.dT$

2 $\Delta_r H^\circ_2 = \int_{298}^{373} Cp(H_2O,l)\,dT = Cp(H_2O,l) \times (373 - 298) = 75{,}3 \times (373 - 298) = 5640\,J.mol^{-1}$

4 $\Delta_r H^\circ_4 = \int_{373}^{298} Cp(H_2O,g)\,dT = Cp(H_2O,g) \times (298 - 373) = 75{,}3 \times (298 - 373) = -2520\,J.mol^{-1}$

Etape 3 : changement d'état (à température constante)

$\Delta_r H^\circ = n.\ L_{vap} = n.\ \Delta_{vap} H^\circ_m$ ou $\Delta_r H^\circ_m = \Delta_{vap} H^\circ_m$

$\Delta_r H^\circ_3 = \Delta_{vap} H^\circ_m = 44 \times 10^3\ J.mol^{-1}$

$\Delta_r H^\circ_{m,298} = \Delta_f H^\circ_{m,298}(H_2O,g) = \Delta_r H^\circ_1 + \Delta_r H^\circ_2 + \Delta_r H^\circ_3 + \Delta_r H^\circ_4$

$= -285 \times 10^3 + 5648 + 44 \times 10^3 - 2520$

$= -238\ kJ.mol^{-1}$

b) $CH_3COOH(l) \rightleftharpoons CH_4(g) + CO_2(g)$ $\Delta_r H^\circ_{m,298}$

$\Delta_r H^\circ_{m,298} = \Delta_f H^\circ_m(CH_4,g) + \Delta_f H^\circ_m(CO_2,g) - \Delta_f H^\circ_m(CH_3\ COOH,l)$

Avec $\Delta_f H^\circ_m(CH_4,g)$ inconnue

Formation de CH_4 (g) :

$C(s) + 2H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g)$ $\Delta_f H^\circ_m(CH_4,g)$

Donnée :

$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + 2H_2O(l)$ $\Delta_r H^\circ_m = -893{,}5\ kJ.mol^{-1}$

$\Delta_r H^\circ_m = \Delta_f H^\circ_m(CO_2,g) + 2\Delta_f H^\circ_m(H_2O,\ l) - 2\Delta_f H^\circ_m(O_2,g) - \Delta_f H^\circ_m(CH_4,g)$

Avec $2\Delta_f H^\circ_m(O_2,g) = 0$ car corps simple

D'où $\Delta_f H^\circ_m(CH_4,g) = \Delta_f H^\circ_m(CO_2,g) + 2\Delta_f H^\circ_m(H_2O,\ l) - \Delta_r H^\circ_m$

$= (-393{,}5) + 2x(-285.2) - (-893{,}5)$

$= -70{,}4\ kJ.mol^{-1}$

Enthalpie de la réaction :

$CH_3COOH(l) \rightleftharpoons CH_4(g) + CO_2(g)$

$\Delta_r H^\circ_m = \Delta_f H^\circ_m(CH_4,g) + \Delta_f H^\circ_m(CO_2,g) - \Delta_f H^\circ_m(CH_3\ COOH,l)$

$= -70{,}4 - 393{,}5 + 486{,}5 = 22{,}6\ kJ.mol^{-1}$

Exercice 9 :

$$\begin{tikzcd}
\begin{array}{l} NH_3\ (s) \\ T = -100°C = -173K \\ P = 1bar \\ n = 3\ mol \end{array} \arrow[rr, shift left, "\Delta_r H^\circ\ ?"] \arrow[d, shift left] & & \begin{array}{l} NH_3\ (g) \\ T = 25°C = 298K \\ P = 5bars \\ n = 3\ mol \end{array} \arrow[ll, shift left] \arrow[d, shift left] \\
\begin{array}{l} NH_3\ (s) \\ T_{fus} = 195K \\ P = 1bar \\ n = 3\ mol \end{array} \arrow[u, shift left, "\underline{\mathbf{1}}"] \arrow[d, shift left] & & \begin{array}{l} NH_3\ (g) \\ T = 298\ K \\ P = 1bar \\ n = 3\ mol \end{array} \arrow[u, shift left, "\underline{\mathbf{6}}"'] \arrow[d, shift left] \\
\begin{array}{l} NH_3\ (l) \\ T_{fus} = 195K \\ P = 1bar \\ n = 3\ mol \end{array} \arrow[u, shift left, "\underline{\mathbf{2}}"] \arrow[r, shift left, "\underline{\mathbf{3}}"] & \begin{array}{l} NH_3\ (l) \\ T_{eb} = 239{,}5K \\ P = 1bar \\ n = 3\ mol \end{array} \arrow[l, shift left] \arrow[r, shift left, "\underline{\mathbf{4}}"] & \begin{array}{l} NH_3\ (g) \\ T_{eb} = 239{,}5K \\ P = 1bar \\ n = 3\ mol \end{array} \arrow[l, shift left] \arrow[u, shift left, "\underline{\mathbf{5}}"']
\end{tikzcd}$$

Etapes 1, 3, 5 : Changement de T à pression constante

Donc $\Delta_r H° = Qp = \int_{Ti}^{Tf} n.Cp\,.\,dT$

$\Delta_r H^\circ_1 = \int_{173}^{195} n \times Cp(NH_3, s)\,dT = 3 \times 35{,}67 \times (195 - 173) = 2354\,J$

$\Delta_r H^\circ_3 = \int_{195}^{239.5} n \times Cp(NH_3, l)\,dT = 3 \times 74{,}82 \times (239{,}5 - 195) = 9988\,J$

$\Delta_r H^\circ_5 = \int_{239.5}^{298} n \times Cp(NH_3, g)\,dT = 3 \times 35{,}1 \times (298 - 239{,}5) = 6160\,J$

Etapes 2 et 4 : Changement d'état à P constante

Donc $\Delta_r H^\circ = Q_p = n.\ L$

$\Delta_r H^\circ_2 = n.\ L_{fus} = 3 \times 5{,}7 \times 10^3 = 1{,}71 \times 10^4$ J

$\Delta_r H^\circ_4 = n.\ L_{vap} = 3 \times 23{,}4 \times 10^3 = 7{,}02 \times 10^4$ J

Etape 6 : Augmentation de pression à T constante

$\Delta_r H^\circ_6 = \int_{Ti}^{Tf} n \times Cp \times dT = 0$ (car T = constante)

Conclusion :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r H^\circ_1 + \Delta_r H^\circ_2 + \Delta_r H^\circ_3 + \Delta_r H^\circ_4 + \Delta_r H^\circ_5 + \Delta_r H^\circ_6$$
$$= 2354 + 1{,}71 \times 10^4 + 9988 + 7{,}02 \times 10^4 + 6160 + 0 = 105{,}80\ \text{kJ}$$