Thermodynamique chimique – Chapitre 1

Thermochimie du premier principe – TD

Exercice 1 : Synthèse de l'ammoniac

L'ammoniac est produit industriellement en faisant réagir du diazote et du dihydrogène selon la réaction :

$$\mathrm{N_{2(g)}} + 3\,\mathrm{H_{2(g)}} = 2\,\mathrm{NH_{3(g)}}.$$

Cet équilibre est réalisé dans des proportions stœchiométriques de façon isotherme à la température $T = 450°\mathrm{C}$ et de façon isobare à la pression $P = 250\,\mathrm{bar}$.

On rappelle que l'ammoniac a une masse molaire $M_{\mathrm{NH_3}} = 17{,}0\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$, et que son enthalpie standard de formation à 25°C est $\Delta_\mathrm{f}H^\circ_{\mathrm{NH_{3(g)}}} = -46{,}1\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$. On se place dans le cadre de l'approximation d'Ellingham dans cet exercice.

1. Rappeler en quoi consiste l'approximation d'Ellingham.
2. Calculer l'enthalpie standard de réaction à 450°C.
3. En déduire si la réaction est exothermique ou endothermique.
4. Calculer l'énergie libérée lors de la synthèse de 1 kg d'ammoniac.

Exercice 2 : Synthèse de l'acide sulfurique

Une étape de la synthèse industrielle de l'acide sulfurique est l'oxydation du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre :

$$2\,\mathrm{SO_{2(g)}} + \mathrm{O_{2(g)}} = 2\,\mathrm{SO_{3(g)}}.$$

Cette réaction est réalisée sous une pression de 1 bar à la température $T = 700\,\mathrm{K}$.

On donne les enthalpies standards de formation à 298 K et les capacités thermiques molaires à pression constante :

	$\mathrm{SO_{2(g)}}$	$\mathrm{O_{2(g)}}$	$\mathrm{SO_{3(g)}}$	$\mathrm{N_{2(g)}}$
$\Delta_\mathrm{f}H^\circ$ $(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	-297	0	-396	0
$C^\circ_{\mathrm{P,m}}$ $(\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}})$	39,9	29,4	50,7	29,1

1. Pourquoi les enthalpies standards de formation de $\mathrm{O_{2(g)}}$ et $\mathrm{N_{2(g)}}$ sont-elles nulles ?
2. Calculer l'enthalpie standard de réaction à 298 K pour cette réaction d'oxydation.

L'enthalpie standard de réaction à 700 K est $\Delta_\mathrm{r}H^\circ(T = 700\,\mathrm{K}) = -201\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$.

3. Quelle approximation est vérifiée ?

Un réacteur contient initialement 10 moles de $\mathrm{SO_2}$ et 50 moles d'air (composé à 80% de $\mathrm{N_2}$ et à 20% de $\mathrm{O_2}$) à la température de 700 K, et on obtient à l'équilibre 9,0 moles de $\mathrm{SO_3}$.

4. Donner l'avancement de la réaction et la composition du système à l'équilibre.
5. En supposant que le réacteur est monobare et adiabatique, déterminer la température finale du système.

Exercice 3 : Dissolution exothermique

On s'intéresse à la réaction de dissolution du sulfate de magnésium $\mathrm{MgSO_{4(s)}}$:

$$\mathrm{MgSO_{4(s)}} = \mathrm{Mg^{2+}_{(aq)}} + \mathrm{SO^{2-}_{4(aq)}}$$

dont l'enthalpie standard de réaction à température ambiante est $\Delta_\mathrm{r}H^\circ = -91{,}2\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$.

Dans un bécher en verre de masse $m_\mathrm{b} = 100\,\mathrm{g}$, on introduit $V_0 = 200\,\mathrm{mL}$ d'eau distillée, puis on ajoute une masse $m_{\mathrm{MgSO_4}} = 10\,\mathrm{g}$ de sulfate de magnésium qui se dissout rapidement en agitant.

1. Estimer la variation de température ΔT du système au cours de la dissolution, en précisant les hypothèses réalisées.

On donne :

- la capacité thermique massique de l'eau : $c_e = 4{,}18\,\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;
- la capacité thermique massique du verre : $c_v = 0{,}72\,\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;
- la masse molaire du sulfate de magnésium : $M_{MgSO_4} = 120{,}4\,\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Exercice 4 : Mesure expérimentale d'une enthalpie standard de réaction

En présence d'ions hydroxyde $HO^-_{(aq)}$, l'aluminium métallique $Al_{(s)}$ est oxydé quantitativement en ion $Al(OH)^-_{4(aq)}$, et on observe un dégagement de dihydrogène gazeux. Afin de déterminer l'enthalpie standard de cette réaction d'oxydation, on réalise le protocole expérimental suivant :

- on verse une solution concentrée de soude dans un calorimètre ;
- on immerge une résistance électrique $R = 10\,\Omega$ dans la solution, ainsi qu'un thermomètre électronique ;
- on ajoute une masse $m_{Al} = 22\,\text{mg}$ d'aluminium métallique dans le calorimètre, et on observe expérimentalement une élévation de température $\Delta T_1 = 0{,}62°\text{C}$ à l'intérieur du calorimètre ;
- lorsque l'oxydation est terminée, on fait circuler une intensité constante $I = 0{,}52\,\text{A}$ dans la résistance pendant un intervalle de temps $\tau = 60\,\text{s}$, et on observe expérimentalement une élévation de température $\Delta T_2 = 0{,}32°\text{C}$ à l'intérieur du calorimètre.

On donne la masse molaire de l'aluminium : $M_{Al} = 27{,}0\,\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Donner l'équation-bilan de la réaction d'oxydo-réduction de l'aluminium métallique en présence d'ions hydroxyde, en prenant un coefficient stœchiométrique égal à 1 pour l'aluminium.

2. En supposant que la capacité thermique du système {calorimètre + solution + instruments} ne varie pas au cours de l'expérience, déterminer l'enthalpie standard de la réaction d'oxydation en précisant la démarche et les hypothèses réalisées.