

THERMOCHIMIE - exercices

I. Jus de fruit frais

• On veut refroidir un verre de jus de fruit initialement à 30 °C. La capacité calorifique du verre et du jus de fruit est de 550 J.K⁻¹. On introduit alors une masse m de glace à 0 °C afin que la température finale de l'ensemble soit de 10 °C.

1. • En supposant que le système {verre + jus de fruit + glace} est thermiquement parfaitement isolé de l'extérieur, calculer la masse de glace m nécessaire.

2. • En réalité, la masse de glace nécessaire est différente de la valeur trouvée précédemment. Est-elle supérieure ou inférieure ? Sachant que la différence est 30 % de m , calculer la chaleur reçue par le système (algébriquement, c'est-à-dire négativement si c'est arithmétiquement cédé par le système).

Données : capacité thermique massique de l'eau liquide : $c = 4,18 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$; enthalpie massique de fusion de la glace : $l_f = 330 \text{ J.g}^{-1}$.

II. Mesure d'une enthalpie de réaction

• Pour déterminer l'enthalpie de réaction de vaporisation de l'eau, on utilise un calorimètre adiabatique, de capacité calorifique 160 J.K⁻¹, contenant initialement 500 g d'eau à 20,0 °C. On fait barboter, dans l'eau du calorimètre, de la vapeur d'eau à 100 °C (provenant d'un dispositif extérieur) ; cette vapeur d'eau se "condense" (liquéfie) totalement.

• Après quelques minutes, on arrête l'arrivée de vapeur ; la température est alors 42,2 °C, et la masse d'eau contenue dans le calorimètre a augmenté de 20 g. En déduire l'enthalpie de réaction de vaporisation.

Donnée : capacité thermique massique pour l'eau liquide : $c = 4,18 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

III. Pouvoir calorifique du méthanol

• Le "pouvoir calorifique" du méthanol est l'enthalpie $\Delta_r H$ de sa réaction de combustion complète avec le dioxygène de l'air. Cette enthalpie de réaction est 15740 kJ.L⁻¹ (enthalpie "volumique", mesurée par rapport au volume de méthanol oxydé).

• On chauffe 100 L d'eau de 20 °C à 80 °C à l'aide d'un réchaud à méthanol dont le rendement thermique est 30 % ; calculer la quantité de méthanol utilisée, le volume de dioxygène nécessaire (mesuré à la pression normale et à 20 °C), et expliquer qualitativement la cause principale du rendement médiocre.

Données : capacité thermique massique pour l'eau liquide : $c = 4,18 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$; masse volumique du méthanol : $\mu = 0,73 \text{ kg.L}^{-1}$.

IV. Dosage calorimétrique

• On place 40 cm³ d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration 0,5 mol.L⁻¹ dans un calorimètre adiabatique ; l'ensemble est initialement à la température T_0 . La capacité calorifique du calorimètre et de son contenu est 200 J.K⁻¹.

1. • À l'aide d'une burette graduée, on verse dans le calorimètre une solution de soude de concentration 2 mol.L⁻¹ à la température T_0 . Pour quel volume de solution de soude la température du système est-elle maximum (expliquer qualitativement sans calcul) ?

2. • Calculer la température T du système en fonction du volume V de solution de soude, et vérifier la conclusion de la question précédente.

- Tracer la courbe de variation de T en fonction de V.

Données : $T_0 = 18\text{ }^{\circ}\text{C}$;

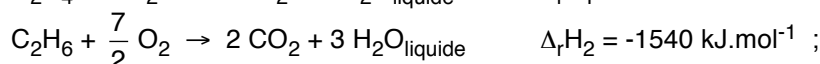
capacité thermique massique de la solution de soude : $c = 4,20\text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$;

masse volumique de la solution de soude : $\mu = 1,00\text{ kg.L}^{-1}$;

enthalpie de réaction : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{ H}_2\text{O}$; $\Delta_r H = -57,35\text{ kJ.mol}^{-1}$.

V. Calcul d'une enthalpie de réaction

• On connaît les enthalpies de réaction à pression constante, mesurées à une température T, pour les réactions suivantes :

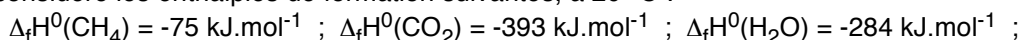


par ailleurs, la "condensation" (liquéfaction) de la vapeur d'eau libère 41 kJ.mol^{-1} (dans les mêmes conditions).

- Calculer l'enthalpie de réaction pour l'hydrogénation de l'éthène en éthane.

VI. Enthalpie de formation

• On considère les enthalpies de formation suivantes, à $20\text{ }^{\circ}\text{C}$:



écrire les réactions de formation à partir des corps purs dans leur état standard (en les indiquant clairement).

- Calculer l'enthalpie standard de réaction à $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (c'est-à-dire mesurée en laissant refroidir le méthane après combustion) pour l'oxydation complète du méthane par le dioxygène.

VII. Enthalpie de réaction

• On considère les énergies de liaison suivantes : $E(\text{C-C}) = 356\text{ kJ.mol}^{-1}$; $E(\text{C-H}) = 414\text{ kJ.mol}^{-1}$; $E(\text{H-H}) = 435\text{ kJ.mol}^{-1}$; ainsi que les enthalpies de formation (à $20\text{ }^{\circ}\text{C}$) : $\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}) = -284\text{ kJ.mol}^{-1}$; $\Delta_f H^0(\text{CO}_2) = -393\text{ kJ.mol}^{-1}$; $\Delta_f H^0(\text{C}_{\text{gaz}}) = 717\text{ kJ.mol}^{-1}$.

- Calculer, en litres pour 100 km, la consommation d'essence (considérée comme de l'octane) d'une automobile roulant à 100 km.h^{-1} en développant une puissance de 30 kW avec un rendement de 28 %.

Donnée : densité de l'octane : $d = 0,72$.

VIII. Mesure d'une capacité calorifique massique

• On considère une "bombe calorimétrique" dont le volume (constant) est 5,6 L, remplie de CO_2 à la pression de 8 bars et à $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. On y ajoute, en maintenant la température à $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, un mélange $\{\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2\}$ jusqu'à ce que la pression soit égale à 9,5 bars. On enflamme alors le mélange et on observe que la pression maximale (en fin "d'explosion") est 36,7 bars.

1. • Quel est le nombre de moles de molécules de gaz après réaction ?
2. • En supposant les gaz parfaits, calculer la température en fin d'explosion ("température de flamme adiabatique").

3. • En considérant : $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ avec $\Delta_r U = -285 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à 0°C , calculer la capacité calorifique molaire moyenne $\langle C_{vm} \rangle$ de CO_2 à volume constant.

4. • Sachant que la vitesse de propagation du son dans CO_2 à 0°C est 258 m.s^{-1} , déterminer une expression plus précise de C_{vm} sous la forme : $C_{vm}(T) = a + b T$.

Donnée : constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

IX. Enthalpie de formation

1. • On considère la combustion du carbure de tungstène dans une "bombe calorimétrique" à 300 K : $\text{WC} + \frac{5}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{WO}_3 + \text{CO}_2$ $\Delta_r U = -1192 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (pour une pression initiale de 1 bar). Sachant que WC et WO_3 sont à l'état solide, en déduire $\Delta_f H^0$ à 300 K .

2. • Calculer l'enthalpie de formation de WC à 300 K .

Données :

combustion complète de C avec O_2 à 300 K : $\Delta_f H^0_1 = -393 \text{ kJ.mol}^{-1}$;

combustion complète de W avec O_2 à 300 K : $\Delta_f H^0_2 = -837 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

X. Énergie de liaison

• L'enthalpie de formation de l'éthanol est : $\Delta_f H^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = -237 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à 25°C . Par ailleurs, l'énergie de liaison dans la molécule O_2 est : $E(\text{O}=\text{O}) = 498 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

• Calculer l'énergie de la liaison ($\text{C}-\text{O}$) dans l'éthanol.

Données : $E(\text{C}-\text{C}) = 356 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $E(\text{C}-\text{H}) = 414 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $E(\text{H}-\text{H}) = 435 \text{ kJ.mol}^{-1}$;
 $E(\text{O}-\text{H}) = 460 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $\Delta_f H^0(\text{C}_{\text{gaz}}) = 717 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

XI. Enthalpie de réaction

• On considère la réaction : $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$, pour laquelle $\Delta_r H^0 = -92,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à 25°C .

• Par ailleurs on connaît les capacités calorifiques molaires à pression constante :

$$C_{pm}(\text{H}_2) = a_1 + b_1 T \text{ où } a_1 = 28,7 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \text{ et } b_1 = 1,17 \text{ mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-2} ;$$

$$C_{pm}(\text{N}_2) = a_2 + b_2 T \text{ où } a_2 = 27,8 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \text{ et } b_2 = 4,18 \text{ mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-2} ;$$

$$C_{pm}(\text{NH}_3) = a_3 + b_3 T \text{ où } a_3 = 24,8 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \text{ et } b_3 = 37,5 \text{ mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-2}.$$

• En déduire une expression de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0(T)$ en fonction de la température.

Calculer sa valeur à 77°C .