

Premier principe

Exercice 1 :

Pour la réaction $\text{C (s)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{CO}_2 \text{ (g)}$, on donne à 298 K : $\Delta_f H^0 = -393,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Les capacités thermiques molaires pour C, O₂ et CO₂ sont respectivement $C_{m,p}^0 = 8,5 ; 29,4 ; 37,1 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Calculer $\Delta_r H^0$ à T = 1000 K . Conclusion ?

Exercice 2 :

Soit la réaction en phase gazeuse $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 = 2 \text{NH}_3$ $\Delta_r H^0 (500 \text{ K}) = -105 \text{ kJ.mol}^{-1}$

On mélange 1 mmol de N₂ et 5 mmol de H₂ à 500 K . A l'équilibre, à 500 K, on obtient 0,4 mmol de NH₃ .

Déterminer l'énergie thermique dégagée, la réaction étant effectuée à pression constante.

On assimilera $\Delta_r H$ à $\Delta_r H^0$.

Exercice 3 :

Déterminer à 298 K, l'enthalpie standard de réaction de combustion de l'éthane à 298 K , connaissant:

	C ₂ H ₆ (g)	H ₂ O (l)	CO ₂ (g)
$\Delta_f H^0 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{) à 298 K}$	- 84,7	- 285,8	- 393,5

Exercice 4 :

1- Déterminer l'enthalpie standard à 298 K, de la réaction : $\text{SO}_{2(g)} + 2 \text{H}_2\text{S}_{(g)} = 3 \text{S}_{(l)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(g)}$

Données : à 298 K enthalpies de formation $\Delta_f H^0 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{) de :$

$\text{SO}_{2(g)} : -296,8$; $\text{H}_2\text{O (g)} : -241,8$; $\text{H}_2\text{S (g)} : -20,6$; $\text{S (l)} = +11,8$

2- La synthèse industrielle de l'ammoniac se fait selon l'équilibre $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 = 2 \text{NH}_3$

corps pur	état	$\Delta_f H^0 \text{ (en kJ.mol}^{-1}\text{) à 298 K}$	$C_{m,p}^0 \text{ (en J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}\text{)}$
H ₂	gaz	0	28,91
N ₂	gaz	0	29,63
NH ₃	gaz	- 46,210	28,05

A l'aide des données, calculer l'enthalpie de réaction à $\Delta_r H^0$ à 298 K puis à 770 K. La réaction est-elle exothermique ou endothermique ?

Exercice 5 :

Calculer la température de flamme d'un brûleur alimenté sous la pression P = 1 bar, par un mélange gazeux, pris à 25°C , constitué de monoxyde de carbone CO et

- cas a - de dioxygène dans les proportions stœchiométriques
- cas b- d'air dans les proportions stœchiométriques en O₂.
- cas c- d'air : 5 volumes d'air pour un volume de CO .

Les gaz se comportent comme des gaz parfaits. La réaction de combustion est totale.

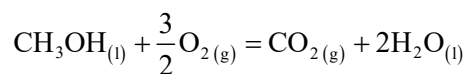
L'air est un mélange de dioxygène et de diazote : 1 mole de O₂ pour 4 moles de N₂

Données : à 25°C : $\text{CO (g)} + 1/2 \text{O}_2 \text{ (g)} = \text{CO}_2 \text{ (g)}$ $\Delta_r H^0 = -283 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$C_{m,p}^0 \text{ (J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}\text{) O}_2 : 29,36$; $\text{CO} : 29,14$; $\text{CO}_2 : 37,13$; $\text{N}_2 : 29,12$

Exercice 6 :

On réalise, dans un calorimètre adiabatique, de **volume constant**, la combustion d'un échantillon de méthanol liquide de masse $m = 0,4867 \text{ g}$. En présence d'un excès de dioxygène, la réaction est totale et fournit exclusivement du dioxyde de carbone gazeux et de l'eau liquide selon l'équation bilan :



La valeur initiale de la capacité calorifique à volume constant du système initial (mélange réactionnel initial et calorimètre) est $\Gamma_v = 5,580 \cdot 10^3 \text{ J.K}^{-1}$. La température du mélange initial $t_i = 23,56^\circ\text{C}$.

La réaction chimique se produit, la température de l'état final est $t_f = 25,54^\circ\text{C}$.

Déduire des résultats expérimentaux l'enthalpie de réaction à la température t_f .

(Les gaz seront assimilés à des gaz parfaits et on négligera les variations de volume de la phase liquide et les grandeurs réactionnelles assimilées aux grandeurs standard).

Donnée : masse molaire du méthanol $M = 32,04 \text{ g.mol}^{-1}$.

Exercice 7

La métallurgie du zinc à partir de la blende ZnS se fait en deux étapes, le grillage de la blende et la réduction de l'oxyde de zinc. Nous étudions le grillage de la blende. Cette opération consiste à brûler la blende dans l'air pour

la transformer suivant l'équation bilan : $\text{ZnS}_{(s)} + \frac{3}{2}\text{O}_{2(g)} = \text{ZnO}_{(s)} + \text{SO}_{2(g)}$

Cette réaction se fait à 1350 K. On cherche à déterminer si elle peut être auto- entretenue, c'est à dire si la chaleur produite par la réaction est suffisante pour porter les réactifs, de la température ambiante à la température de la réaction.

- 1- A l'aide des données thermodynamiques, calculer la variation d'enthalpie standard de la réaction de grillage à 1350 K. On considérera les capacités calorifiques indépendantes de la température dans le domaine de température envisagé.
- 2- On suppose d'abord que le minerai n'est formé que de sulfure de zinc. A quelle température serait porté un mélange stœchiométrique formé d'une mole de ZnS et de la quantité d'air appropriée initialement à 25°C , par la chaleur dégagée lors du grillage à 1350 K de ZnS dans les conditions standard ? On considérera l'air comme un mélange idéal de 1 mole de O_2 et de 4 moles de N_2 (gaz parfaits). Conclure sur le caractère auto-entretenu de la réaction.
- 3- En réalité, la blende n'est pas pure, elle est associée à une gangue constituée de silice SiO_2 . Quelle doit être, dans ce cas, la teneur minimale en ZnS du minerai pour que la réaction soit auto-entretenu ? On donnera la réponse en grammes de ZnS pour 100 grammes de minerai.

Masses molaires : $M(\text{SiO}_2) = 60,1 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{ZnS}) = 97,5 \text{ g.mol}^{-1}$.

Composé	ZnO (s)	ZnS (s)	SO ₂ (g)	O ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ$ à 298 K (kJ.mol ⁻¹)	- 347,98	- 202,92	- 296,9	0

Composé	ZnO (s)	ZnS (s)	SO ₂ (g)	O ₂ (g)	N ₂ (g)	SiO ₂ (s)
$C_{m,p}^0 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	51,64	58,05	51,1	34,24	30,65	72,65

Exercice 8 : Combustion isobare d'un mélange air-carburant

Dans l'étude des moteurs à combustion, le transfert thermique nécessaire au fonctionnement du moteur est apporté par la combustion du mélange air-carburant.

Le mélange gazeux initialement introduit dans le cylindre est constitué de $n = 4.10^{-2}$ mol d'air et de $n' = 2.10^{-4}$ mol d'essence. Il se trouve (après compression adiabatique) dans les conditions $T_B = 673$ K, $V_B = 0,125$ L et $P_B = 18,4$ bar.

Le gaz subit alors la transformation $B \rightarrow C$: une étincelle provoque la combustion isobare, instantanée, de toute l'essence; cette évolution est adiabatique pour l'ensemble du système réactif. Le carburant utilisé est l'octane C_8H_{18}

Données

$$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

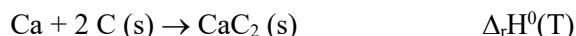
$$\text{A } 298 \text{ K } \text{ enthalpie de formation } \Delta_f H^0 (\text{kJ.mol}^{-1}) \quad C_8H_{18}(g) : 580 \quad CO_2(g) : - 394 \quad H_2O(g) : - 242$$

Capacités thermiques molaires à pression constante $C_{p,m}$: elles sont considérées indépendantes de la température et égales à $29 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ pour tous les composés.

- 1- Ecrire et équilibrer la réaction de combustion d'une mole d'octane avec le dioxygène de l'air pour former CO_2 (g) et H_2O (g).
- 2- Calculer l'enthalpie standard de cette réaction à 298 K.
- 3- Exprimer puis calculer l'enthalpie de cette réaction à la température T_B .
- 4- L'air est constitué, en pourcentage molaire, de 20% de O_2 et de 80% de N_2 .
- 4-a- Justifier que l'énergie thermique dégagée par la combustion de l'octane sert à échauffer les gaz de combustion de T_B à T_C .
- 4-b- Faire un bilan - molaire - des espèces présentes en début et en fin de combustion.
- 4-c- Justifier l'hypothèse effectuée lors de l'étude thermodynamique du cycle : " on suppose que le nombre total de moles gazeuses décrivant le cycle est constant "
- 4-d- Déterminer la température T_D atteinte en fin de combustion

Exercice 9

Déterminer l'enthalpie standard de réaction de formation du carbure de calcium en fonction de la température



Dans le domaine de température envisagé : $300 \text{ K} < T < 2000 \text{ K}$, le carbone et CaC_2 restent solides.

Pour le calcium :

$$\text{à } 716 \text{ K : changement de structure cristalline } Ca_{(s,a)} = Ca_{(s,b)} \quad \Delta_{\text{trans}} H^0 = 0,93 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\text{à } 1115 \text{ K : fusion du calcium} \quad \Delta_{\text{fus}} H^0 = 8,54 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\text{à } 1774 \text{ K : vaporisation du calcium} \quad \Delta_{\text{vap}} H^0 = 149 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\text{On se place dans l'approximation d'Ellingham :} \quad \Delta_f H^0(CaC_2, s, 300 \text{ K}) = - 59 \text{ kJ.mol}^{-1}$$