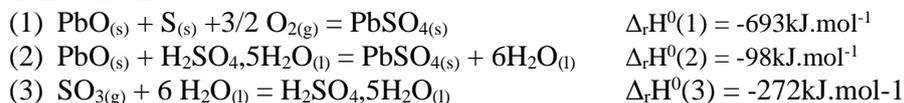


TD Ch Th1 et Th2 : Grandeurs de réaction et potentiel chimique

Exercice 1* : Combinaisons linéaires

Calculer l'enthalpie standard de formation du trioxyde de soufre SO_3 à partir des enthalpies standard des réactions suivantes :



Exercice 2**♥ : Combustion de la glycine

La glycine, de formule $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ est un acide α -aminé solide à température ambiante.

- 1) Calculer l'enthalpie standard de combustion de la glycine solide à 298K, sachant qu'il ne se forme que de l'eau, du dioxyde de carbone et du diazote, tous gazeux.
- 2) On réalise une combustion en faisant agir 150g de glycine et 4 moles de dioxygène. La réaction est totale. Calculer à 298K la variation d'enthalpie du système au cours de cette combustion.

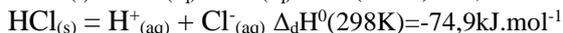
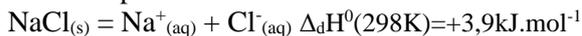
Données :

- enthalpies standard de formation à 298K $\Delta_f H^0(\text{CO}_{2(g)}) = -394 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) = -241 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta_f H^0(\text{glycine}_{(cr)}) = -504 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- masses molaires atomiques en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $M(\text{N}) = 14,0$; $M(\text{O}) = 16,0$; $M(\text{C}) = 12,0$; $M(\text{H}) = 1,0$

Exercice 3* : Enthalpie standard de formation de $\text{Na}^+_{(aq)}$ et $\text{Cl}^-_{(aq)}$

Déterminer les enthalpies standard de formation des ions $\text{Na}^+_{(aq)}$ et $\text{Cl}^-_{(aq)}$ en solution aqueuse à 25°C connaissant :

- les enthalpies standard de formation $\Delta_f H^0(\text{NaCl}_{(s)}) = -411,2 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta_f H^0(\text{HCl}_{(s)}) = -92,3 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- les enthalpies standard de dissolution en solution aqueuse :



Exercice 4**♥ : Réduction de l'oxyde de chrome par l'aluminium -Température de flamme

- 1) Ecrire l'équation bilan de la réduction d'une mole d'oxyde de chrome (III), $\text{Cr}_2\text{O}_{3(s)}$, par l'aluminium, sachant qu'il y a formation d'alumine $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$. L'enthalpie standard de cette réaction à 300K est $\Delta_r H^0 = -560 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. La réaction est-elle exothermique ou endothermique ?
- 2) On mélange 0,90mol d'oxyde de chrome (III) et 1,80mol d'aluminium, à 300K. On amorce la réaction qui est alors instantanée et totale.
 - a) Quelle est la quantité de chrome obtenue ?
 - b) On suppose que l'enthalpie dégagée par la réaction est théoriquement suffisante pour que le chrome et l'alumine de trouvent en totalité à l'état liquide en fin de réaction. Calculer la température finale atteinte. L'hypothèse de calcul est-elle correcte ?
 - c) Sachant que la densité de l'alumine liquide est nettement inférieure à celle du chrome liquide, pourquoi est-il intéressant, industriellement, d'obtenir le chrome et l'alumine à l'état liquide ?

Données : $C_{p,m}^0(\text{Cr}_{(l \text{ ou } s)}) = 40 \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$; $C_{p,m}^0(\text{Alumine}_{(l \text{ ou } s)}) = 120 \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $T_{\text{fusion}}(\text{Cr}) = 1910^\circ\text{C}$; $T_{\text{fusion}}(\text{Alumine}) = 2050^\circ\text{C}$
 $\Delta_{\text{fus}} H^0(\text{Cr}) = +20 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta_{\text{fus}} H^0(\text{Alumine}) = +110 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Exercice 5* : Calorimétrie

On réalise, dans un calorimètre adiabatique, la combustion d'un échantillon de méthanol liquide de masse m égale à 0,4867g en présence d'un excès de dioxygène. La réaction est totale et fournit exclusivement du dioxyde de carbone gazeux et de l'eau liquide. La valeur initiale de la capacité thermique à volume constant du système (c'est à dire du mélange réactionnel avant réaction et du calorimètre) est notée C_v supposée constante : $C_v = 5,58 \cdot 10^3 \text{ J.K}^{-1}$. Au cours de la réaction, la température de l'ensemble passe de 23,56°C à 25,54°C. Etablir l'équation-bilan de la réaction et déterminer l'enthalpie standard de combustion correspondante.

Données : $M(\text{CH}_3\text{OH}) = 32,04 \text{ g.mol}^{-1}$.

Exercice 6*** : Oxydation d'Ostwald - Température de flamme

On considère la réaction en phase gazeuse $2 \text{NH}_3 + 5/2 \text{O}_2 = 2 \text{NO} + 3 \text{H}_2\text{O}$ à 300K sous $P=10^5 \text{ Pa}$.

1) Calculer l'enthalpie standard de cette réaction à 300K.

Données à 300K : $\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) = -243 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $\Delta_f H^0(\text{NH}_{3(g)}) = -46,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $\Delta_f H^0(\text{NO}_{(g)}) = +87,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$;

2) On fait cette réaction dans une enceinte adiabatique, à la pression constante de $P=10^5 \text{ Pa}$, les gaz initiaux sont introduits à 300K dans les proportions stœchiométriques. La réaction est supposée totale.

a) Calculer la température absolue atteinte en fin de réaction, sachant que les capacités thermiques molaires à pression constante sont :

- Pour les gaz diatomiques : $c_{pm1} = 33,2 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

- Pour l'eau gazeuse : $c_{pm2} = 35,5 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

b) Afin de réduire la température finale, on introduit, dans la même enceinte, l'ammoniac et le dioxygène en proportions stœchiométriques, et on ajoute x moles de vapeur d'eau par mole d'ammoniac. La température initiale reste de 300K et la pression totale est maintenue constante à $P=10^5 \text{ Pa}$. Déterminer la valeur de x pour que la température finale soit de 1000K.

Exercice 7** : Equilibre liquide-vapeur de l'eau (potentiel chimique)

Dans le domaine de stabilité de l'eau liquide, celle-ci est en équilibre avec la vapeur d'eau, à la pression de vapeur saturante P_{sat} qui dépend de la température par la relation

$$\log \left(\frac{P_{\text{sat}}}{P^0} \right) = 17,07 - 2768 \cdot \left(\frac{T_0}{T} \right) - 3,75 \cdot \log \left(\frac{T}{T_0} \right) \text{ avec } P^0 = 1 \text{ bar et } T_0 = 1 \text{ K.}$$

1) En un point quelconque de la courbe $P_{\text{sat}}(T)$, donner la relation entre les potentiels chimiques du corps pur dans chaque phase. Calculer la différence ($\mu_{l,\text{ref}}^0 - \mu_{v,\text{ref}}^0$) à $T=400\text{K}$.

2) On dispose d'un mélange eau liquide-eau vapeur à $T=400\text{K}$, sous $P=3,0\text{bar}$. Ce mélange peut-il être en équilibre ?

3) Calculer la différence ($\mu_l - \mu_v$) à $T=400\text{K}$, sous $P=3,0\text{bar}$ et prévoir l'évolution du système.

$$Ex 3) \mu_l - \mu_v = RT \ln(P_{\text{sat}}/P) = -650 \text{ J.mol}^{-1} > 0 \text{ donc évolution dans le sens de la liquéfaction de la vapeur d'eau.}$$

$$2) P = 3,0 \text{ bars} < P_{\text{sat}}(400\text{K}) = 2,47 \text{ bars donc le mélange ne peut pas être en équilibre}$$

$$Ex 7 : 1) \mu_l^0 - \mu_v^0 = RT \ln(P_{\text{sat}}/P^0) = 3,00 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$Ex 6 : 1) \Delta_f H^0 = -460,2 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad 2) a) T_f = 2962 \text{ K} \quad b) x = 6,82$$

$$Ex 5 : \Delta_{\text{comb}} H^0 = -727 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$Ex 4 : 1) \text{Cr}_2\text{O}_3(s) + 2 \text{Al}(s) = 2 \text{Cr}(s) + \text{Al}_2\text{O}_3(s) \text{ réaction exothermique} \\ 2) a) \text{Il de forme } 1,8 \text{ mol de chrome } b) T_f = 2350 \text{ K } c) \text{La séparation est aisée.}$$

$$Ex 3 : \Delta_f H^0(\text{Cl}^{\text{(aq)}}) = \Delta_f H^0(\text{HCl}(s)) + \Delta_f H^0(\text{HCl}(s)) = -167,2 \text{ kJ.mol}^{-1} \\ \Delta_f H^0(\text{Na}^{\text{(aq)}}) = -240,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$Ex 2 : 1) \Delta_{\text{comb}} H^0(\text{glycine}) = -886 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad 2) \xi_{\text{max}} = 1,78 \text{ mol donc } \Delta H = -1575 \text{ kJ}$$

$$Ex 1 : \Delta_f H^0(\text{SO}_3) = \Delta_f H^0_1 - \Delta_f H^0_2 - \Delta_f H^0_3 = -323 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Réponses :