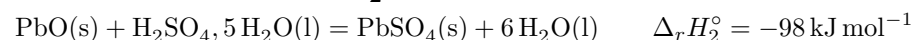
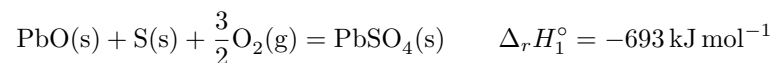


TD 6 : Thermochimie

Exercice 1: Combinaisons linéaires (★)

1. Calculer l'enthalpie standard de formation du trioxyde de soufre $\text{SO}_3(\text{g})$ 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.

On donne les enthalpies standard de formation à 298 K :

$$\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) = -394 \text{ kJ mol}^{-1} \quad ; \quad \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = -241 \text{ kJ mol}^{-1} \quad ;$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{glycine}(\text{cr})) = -504 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

On donne les masses molaires atomiques en g mol^{-1} :

$$M(\text{N}) = 14 \quad ; \quad M(\text{O}) = 16 \quad ; \quad M(\text{C}) = 12 \quad ; \quad M(\text{H}) = 1.$$

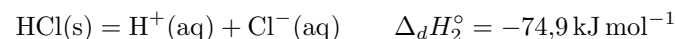
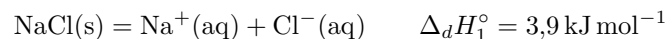
- Calculer l'enthalpie standard de combustion de la glycine solide à 298 K, sachant qu'il ne se forme que de l'eau, du dioxyde de carbone et du diazote, tous gazeux.
- On réalise une combustion en faisant agir 150 g de glycine et 4 moles de dioxygène. La réaction est totale. Calculer à 298 K la variation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

Exercice 3: Enthalpie standard de formation de Na^+ et Cl^- (★)

On donne les enthalpies standard de formation à 298 K :

$$\Delta_f H^\circ(\text{NaCl}(\text{s})) = -411,2 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta_f H^\circ(\text{HCl}(\text{s})) = -92,3 \text{ kJ mol}^{-1},$$

ainsi que les enthalpies standard de dissolution en solution aqueuse à 298 K :



- Déterminer les enthalpies standard de formation des ions $\text{Na}^+(\text{aq})$ et $\text{Cl}^-(\text{aq})$ en solution aqueuse à 298 K.

Exercice 4: Calorimétrie : détermination de $\Delta_r H^\circ$ (★)

On réalise, dans un calorimètre adiabatique, la combustion d'un échantillon de méthanol liquide de masse m égale à 0,4867 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. La valeur initiale de la capacité thermique à pression constante du système (c'est à dire du mélange réactionnel avant réaction et du calorimètre) est notée C_p supposée constante : $C_p = 5,58 \times 10^3 \text{ J K}^{-1}$. Au cours de la réaction, la température de l'ensemble passe de 23,56 °C à 25,54 °C.

On donne la masse molaire du méthanol : $M(\text{CH}_3\text{OH}) = 32,04 \text{ g mol}^{-1}$.

- Écrire l'équation bilan de la réaction et déterminer l'enthalpie standard de combustion correspondante.

Exercice 5: Réduction de l'oxyde de chrome par l'aluminium - Température de flamme (★★)

On étudie la réduction de l'oxyde de chrome (III) par l'aluminium dans un réacteur adiabatique à pression constante. On donne

$$C_{p,m}^\circ(\text{Cr}) = 40 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad ; \quad C_{p,m}^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) = 120 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$T_{\text{fusion}}(\text{Cr}) = 1910 \text{ °C} \quad ; \quad T_{\text{fusion}}(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2050 \text{ °C}$$

$$\Delta_{\text{fus}} H^\circ(\text{Cr}) = 20 \text{ kJ mol}^{-1} \quad ; \quad \Delta_{\text{fus}} H^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) = 110 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La capacité thermique molaire à pression constante sera considérée comme la même pour l'état solide et l'état liquide.

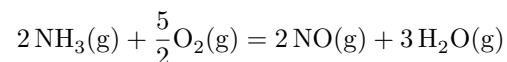
- Écrire l'équation bilan de la réduction d'une mole d'oxyde de chrome (III), $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$, par l'aluminium, sachant qu'il y a formation d'alumine $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ et de chrome solide $\text{Cr}(\text{s})$. L'enthalpie standard de cette réaction à 300 K est $\Delta_r H^\circ = -560 \text{ kJ mol}^{-1}$. La réaction est-elle exothermique ou endothermique ?

On mélange 0,90 mol d'oxyde de chrome (III) et 1,80 mol d'aluminium, à 300 K. On amorce la réaction qui est alors instantanée et totale.

- Quelle est la quantité de chrome obtenue ?
- On suppose que l'enthalpie dégagée par la réaction est théoriquement suffisante pour que le chrome et l'alumine se trouvent en totalité à l'état liquide en fin de réaction. Calculer la température finale atteinte. L'hypothèse de calcul est-elle correcte ?
- 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 ?

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

On considère la réaction suivante en phase gazeuse à la pression constante $P = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$:



On donne à 300 K :

$$\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = -243 \text{ kJ mol}^{-1} \quad ; \quad \Delta_f H^\circ(\text{NH}_3(\text{g})) = -46,5 \text{ kJ mol}^{-1} \quad ;$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{NO}(\text{g})) = 87,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

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

On fait cette réaction dans une enceinte adiabatique, à la pression constante de $P = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$, les gaz initiaux sont introduits à 300 K dans les proportions stoechiométriques. La réaction est supposée totale.

2. Calculer la température absolue atteinte en fin de réaction, sachant que les capacités thermiques molaires à pression constante sont :
 - pour les gaz diatomiques $C_{p,m1} = 33,2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$;
 - pour l'eau gazeuse $C_{p,m2} = 35,5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$;
3. Afin de réduire la température finale, on introduit, dans la même enceinte, l'ammoniac et le dioxygène en proportions stoechiométriques, et on ajoute x moles de vapeur d'eau par mole d'ammoniac. La température initiale reste de 300 K et la pression totale est maintenue constante à $P = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$. Déterminer la valeur de x pour que la température finale soit de 1000 K.

Exercice 7: Équilibre liquide-vapeur de l'eau (*)

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

$$\log \left(\frac{P_{\text{sat}}}{P^\circ} \right) = 17,07 - 2768 \left(\frac{T_0}{T} \right) - 3,75 \log \left(\frac{T}{T_0} \right)$$

avec $P^\circ = 1 \text{ bar}$ 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 $\mu_l^\circ - \mu_v^\circ$ 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.

Exercice 8: Détermination d'une constante d'acidité ()**

On donne les grandeurs thermodynamiques à 298 K :

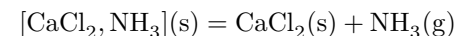
$$\Delta_f H^\circ(\text{NH}_4^+) = -132,5 \text{ kJ mol}^{-1} \quad ; \quad \Delta_f H^\circ(\text{NH}_3) = -80,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$S_m^\circ(\text{NH}_4^+) = 113,4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad ; \quad S_m^\circ(\text{NH}_3) = 111,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

1. Calculer le $\text{p}K_a$ à 25 °C du couple $\text{NH}_4^+(\text{aq})/\text{NH}_3(\text{aq})$.
2. En déduire le coefficient de dissociation de NH_4^+ de concentration initiale $C = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ puis le pH de la solution.

Exercice 9: Dissociation d'un complexe solide ()**

Tous les gaz seront supposés parfaits. On étudie l'équilibre de décomposition du complexe solide :



1. On mesure la pression en ammoniac à l'équilibre P_{eq} en fonction de la température T et on obtient la relation

$$\ln \left(\frac{P_{\text{eq}}}{P^\circ} \right) = 19,38 - \frac{9380}{T}.$$

En déduire, dans l'approximation d'Ellingham, les valeurs de l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ et de l'entropie standard $\Delta_r S^\circ$ de la réaction. Le signe de $\Delta_r S^\circ$ était-il prévisible ?

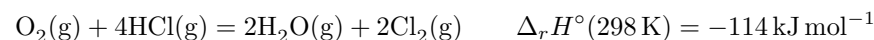
2. Déterminer la variance du système.

Dans un réacteur initialement vide, on introduit 0,1 mol du complexe solide. La température T est fixée à 500 K et la pression à 1 bar.

3. L'équilibre chimique est-il atteint ? Quel est l'état du système ?

Exercice 10: Étude d'un équilibre en phase gazeuse homogène (*)**

Le dichlore peut être obtenu par oxydation du chlorure d'hydrogène en phase gazeuse selon la réaction de Deacon effectuée sur catalyseur à base de chlorure cuivreux CuCl_2 . L'équilibre chimique qui en résulte, est noté :



On donne les grandeurs thermodynamiques à 298 K :

	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{Cl}_2(\text{g})$	$\text{HCl}(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ(\text{kJ mol}^{-1})$	0	0	?	-242
$\Delta_f G^\circ(\text{kJ mol}^{-1})$ à 298 K	0	0	-95,0	-229

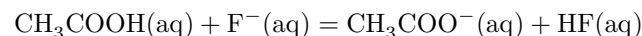
On donne aussi :

$$M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g mol}^{-1} \quad \text{et} \quad R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

- Déterminer l'enthalpie standard de formation de HCl(g) ainsi que l'entropie standard de la réaction.
- Déterminer le transfert thermique associé à l'obtention de 1,00 kg de dichlore, de façon monobare.
- Montrer que la constante d'équilibre vérifie une relation du type $\ln K(T) = \frac{a}{T} + b$. Calculer a et b .
- On réalise l'équilibre à partir de 2,20 mol de dioxygène et 2,50 mol de chlorure d'hydrogène introduites dans un réacteur porté à la température T_1 et maintenu à la pression standard. A l'équilibre, le réacteur contient deux fois plus de dioxygène que de chlorure d'hydrogène. Évaluer T_1 .
- Dorénavant, on n'impose plus la pression et l'on se place à une température T_2 telle que la constante d'équilibre soit égale à 10,0. A l'état initial, le réacteur contient un mélange de chlorure d'hydrogène et de dioxygène. On veut obtenir un taux de transformation de chlorure d'hydrogène égal à 80,0 %. Calculer la pression partielle en dioxygène à l'équilibre.

Exercice 11: Evolution et équilibre (★)

On mélange à l'état initial en solution aqueuse et sous 1 bar, de l'acide éthanóïque, de l'éthanoate de sodium et du fluorure de potassium. La température est de 298 K. Le système évolue selon l'équation bilan



La constante d'équilibre à 298 K vaut $K^\circ = 2,51 \cdot 10^{-2}$. Les concentrations **initiales** de chaque espèce sont égales à 0,100 mol/L.

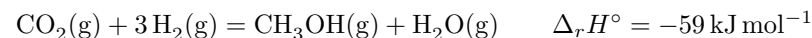
On rappelle que l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P}$ peut s'écrire sous la forme

$$\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K^\circ} \right) \quad \text{avec } Q_r \text{ le quotient de réaction et } K^\circ \text{ la constante d'équilibre}$$

- De quel type de réaction s'agit-il ?
- Calculer l'enthalpie libre de réaction à l'état initial. En déduire le sens d'évolution du système.
- Déterminer l'avancement à l'équilibre (en concentration).

Exercice 12: Optimisation de la synthèse du méthanol (★)

La réduction par le dihydrogène du dioxyde de carbone conduit au méthanol selon l'équation :



Pour optimiser cette synthèse, doit-on :

- se placer à haute ou basse température ?
- se placer à haute ou basse pression ?
- introduire du diazote à température et volume constants ?
- introduire du diazote à température et pression constantes ?

Exercice 13: Accumulateur à base de soufre (★)

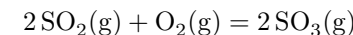
Les générateurs de nouvelle génération peuvent être du type lithium-soufre ou sodium-soufre. On s'intéresse à une étape de la production de soufre industriel.

Données

- Numéros atomiques : $Z(\text{O}) = 8$ et $Z(\text{S}) = 16$
- Données thermodynamiques à 298 K

	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{SO}_2(\text{g})$	$\text{SO}_3(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	-	-296,8	-395,7
S_m° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	205,0	248,1	256,7

- Donner un schéma de Lewis des molécules SO_2 et SO_3 .
- Calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ et l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$ à 298 K associées à la réaction d'équation :



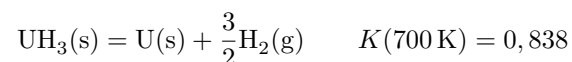
Le signe de l'entropie standard de réaction était-il prévisible ? La réaction est-elle exothermique ou endothermique ?

- Rappeler en quoi consiste l'approximation d'Ellingham. Donner dans le cadre de cette approximation l'expression de $\Delta_r G^\circ$ en fonction de T .
- Toutes choses égales par ailleurs, l'augmentation de la température favorise-t-elle la production de trioxyde de soufre $\text{SO}_3(\text{g})$?

- Donner l'expression du quotient de réaction Q_r en fonction des fractions molaires, de la pression totale notée P et de la pression standard P° .
- Toutes choses égales par ailleurs, l'augmentation de la pression totale favorise-t-elle la production de trioxyde de soufre $\text{SO}_3(\text{g})$?
- En tant qu'ingénieur(e) des procédés physico-chimiques, quel(s) choi(x) industriel(s) seriez-vous amené(e) à faire afin d'optimiser la production de $\text{SO}_3(\text{g})$? Expliciter les compromis cinétiques, thermodynamiques et financiers en prenant en compte les résultats précédents concernant l'influence de la température et de la pression.

Exercice 14: Évolution de la pression (★★)

On étudie l'équilibre



- Déterminer la variance du système. Commenter.
- Dans une enceinte vide de volume $V = 10\text{ L}$ constant, on introduit $n_{1,0} = 0,010\text{ mol}$ de $\text{H}_2(\text{g})$ et $n_{2,0} = 1,0\text{ mol}$ de $\text{UH}_3(\text{s})$, la température étant maintenue à 700 K . Déterminer la composition du système dans son état final.
- Que se passe-t-il si, le système étant à l'équilibre, on ajoute sans variation de volume ni de température une quantité $n_{3,0} = 0,1\text{ mol}$ de $\text{UH}_3(\text{s})$? de $\text{U}(\text{s})$?
- Que se passe-t-il si, le système étant à l'équilibre, on ajoute sans variation de volume ni de température une quantité $n_{3,0} = 0,1\text{ mol}$ de $\text{H}_2(\text{g})$?
- Dans une enceinte vide de volume $V = 10\text{ L}$, on introduit $1,0\text{ mol}$ de $\text{U}(\text{s})$ puis progressivement du dihydrogène, la température étant maintenue à 700 K . Tracer la courbe $P = f(n(\text{H}_2))$, $n(\text{H}_2)$ étant la quantité totale de H_2 introduite. Préciser les coordonnées des points particuliers.

Exercice 15: Dismutation de l'oxyde cuivreux (★★)

Soit l'équilibre hétérogène



pour lequel

$$\Delta_r H^\circ = 249\text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta_r S^\circ = 178\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$$

- Dans un récipient de volume $V = 10\text{ L}$ maintenu à la température $T = 1273\text{ K}$, on place $1,00 \times 10^{-1}\text{ mol}$ de $\text{CuO}(\text{s})$, $1,00 \times 10^{-2}\text{ mol}$ de $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$ et $n\text{ mol}$ de dioxygène. Prévoir le sens d'évolution ainsi que la composition du système dans son état final pour $n = 1,00 \times 10^{-2}\text{ mol}$, puis pour $n = 2,00 \times 10^{-2}\text{ mol}$.

- À partir de l'équilibre obtenu à la question précédente avec $n = 1,00 \times 10^{-2}\text{ mol}$, on augmente la température de 1 K , dans quel sens le système évolue-t-il ?
- À partir de l'équilibre obtenu à la question 1 avec $n = 1,00 \times 10^{-2}\text{ mol}$, on ajoute $1 \times 10^{-3}\text{ mol}$ de $\text{CuO}(\text{s})$ dans le milieu, tous les autres paramètres étant maintenus constants. Dans quel sens le système évolue-t-il ? Quel est l'état final du système ?

Éléments de réponses :

Exercice 1

$$Q1 : \Delta_f H^\circ(\text{SO}_3(\text{g})) = -323\text{ kJ mol}^{-1}$$

Exercice 2

$$Q2 : \Delta H = -1577\text{ kJ}$$

Exercice 3

$$Q1 : \Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-) = -167,2\text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta_f H^\circ(\text{Na}^+) = -240,1\text{ kJ mol}^{-1}$$

Exercice 4

$$Q1 : \Delta_r H^\circ = -727\text{ kJ mol}^{-1}$$

Exercice 5

$$Q3 : T_f = 2350\text{ K}$$

Exercice 6

$$Q1 : T_f = 2962\text{ K}$$

$$Q3 : x = 6,82$$

Exercice 7

$$Q1 : \mu_l^\circ - \mu_v^\circ = 3,00\text{ kJ mol}^{-1}$$

$$Q3 : \mu_l - \mu_v = SI - 650\text{ J mol}^{-1}$$

Exercice 8

$$Q1 : \text{p}K_a = 9,26$$

$$Q2 : \text{pH} = 5,13$$

Exercice 9

$$Q1 : \Delta_r S^\circ = 161,1\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta_r H^\circ = 77,99\text{ kJ mol}^{-1}$$

Exercice 10

$$Q1 : \Delta_f H^\circ(\text{HCl}(\text{g})) = -92,5\text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta_r S^\circ = -121\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$$

$$Q2 : Q = -803\text{ kJ}$$

$$Q3 : \ln K(T) = \frac{1,37 \times 10^4}{T} - 14,5$$

$$Q5 : P_{\text{O}_2,eq} = 1,60\text{ bar}$$

Exercice 11

Q2 : $\Delta_r G = 9,1 \text{ kJ/mol} > 0$: évolution en sens indirect

Q3 : $x_e = -0,073 \text{ mol}$

Exercice 13

Q2 : $\Delta_r H^\circ = SI - 197,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta_r S^\circ = -187,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Exercice 14

Q2 : $n(\text{UH}_3)_{\text{eq}} = 0,905 \text{ mol}$; $n(\text{U})_{\text{eq}} = 0,095 \text{ mol}$; $n(\text{H}_2)_{\text{eq}} = 0,153 \text{ mol}$

Q5 :

$$P = \begin{cases} \frac{n(\text{H}_2)RT}{V} & \text{si } n(\text{H}_2) < 1,53 \text{ mol} \\ 0,889 \text{ bar} & \text{si } n(\text{H}_2) \in [1,53; 3,03] \text{ mol} \\ \frac{(n(\text{H}_2)-1,5)RT}{V} & \text{si } n(\text{H}_2) > 3,03 \text{ mol} \end{cases}$$

Exercice 15

Q1 : Si $n = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol}$, il y a évolution dans le sens direct et

$$n(\text{CuO})_{\text{eq}} = 0,0948 \text{ mol} \quad ; \quad n(\text{Cu}_2\text{O})_{\text{eq}} = 0,0126 \text{ mol} \quad ; \quad n(\text{O}_2)_{\text{eq}} = 0,0113 \text{ mol}$$

Si $n = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol}$, il y a évolution dans le sens indirect et la réaction est totale

$$n(\text{CuO})_{\text{f}} = 0,12 \text{ mol} \quad ; \quad n(\text{Cu}_2\text{O})_{\text{f}} = 0 \quad ; \quad n(\text{O}_2)_{\text{f}} = 0,015 \text{ mol}$$