

## Exercice 1

Pour cet exercice, rechercher les valeurs nécessaires.

1. Calculer l'enthalpie standard à  $25^\circ\text{C}$  de la combustion complète (les produits sont  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ ) de l'éthylène ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) dans le dioxygène (on considère que toutes les espèces sont gazeuses).

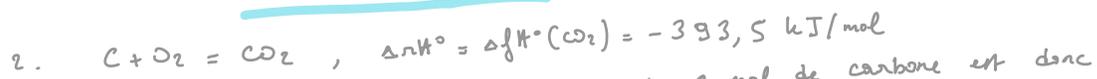
2. Calculer la masse d'eau prise à la température initiale de  $298\text{K}$  qui peut être portée à ébullition sous pression atmosphérique par la combustion de  $n_0 = 1$  mol de graphite dans le dioxygène.



$$\Delta_r H^\circ = -\Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_4) + 2\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) + 2\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O})$$

$$\text{A.N. : } \Delta_r H^\circ = -52,3 + 2 \times (-393,5) + 2 \times (-241,8)$$

$$\text{donc } \Delta_r H^\circ = -1323 \text{ kJ/mol}$$



L'énergie libérée par la combustion de 1 mol de carbone est donc

$$\text{égale à } Q = -\Delta_r H^\circ \cdot n_0 \text{ avec } n_0 = 1, \text{ donc } Q = 393,5 \text{ kJ}$$

↑  
signe "-" car  $\Delta_r H^\circ$  est reçue par le système réactionnel, et  
ici  $Q$  est ce qui est donné à l'extérieur

La capacité thermique d'une masse  $m$  d'eau est  $C = mc$  et  $\Delta T = 373 - 298 = 75\text{K}$

$$\text{donc } Q = mc \Delta T \text{ donc } m = \frac{Q}{c \Delta T} \quad \text{A.N. : } m = 1,25 \text{ kg}$$

## Exercice 2

1. Sachant que l'enthalpie de formation de  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$  à  $25^\circ\text{C}$  vaut  $-241,8 \text{ kJ/mol}$ , calculer l'enthalpie de formation de  $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$  à cette même température. ( Attention aux unités dans les données ci-dessous, et au fait que la chaleur latente de vaporisation est donnée pour une température de  $100^\circ\text{C}$ ... )

Données :  $c_{p(l)} = 4180 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ ;  $C_{p(g)} = 34,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $l_{\text{vap}}(100^\circ\text{C}) = 2260 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$

2. L'enthalpie standard de formation de l'ammoniac gazeux vaut, à  $298 \text{ K}$   $\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3) = -46,19 \text{ kJ/mol}$ .

Calculer l'enthalpie standard de formation de l'ammoniac à  $350 \text{ K}$ .

Données :  $C_p^\circ(\text{H}_2) = 28,6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $C_p^\circ(\text{N}_2) = 27,8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  et  $C_p^\circ(\text{NH}_3) = 24,7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$



On utilise le fait que  $H$  est une fonction d'état pour évaluer les  $\Delta H$  pour les deux "chemins":

$$\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(l)) = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(g)) + C_{p(g)} \cdot 75 - m l_{\text{vap}}(100^\circ\text{C}) - m c_{p(l)} \cdot 75$$

A.N:  $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(l)) = -285,6 \text{ kJ/mol}$

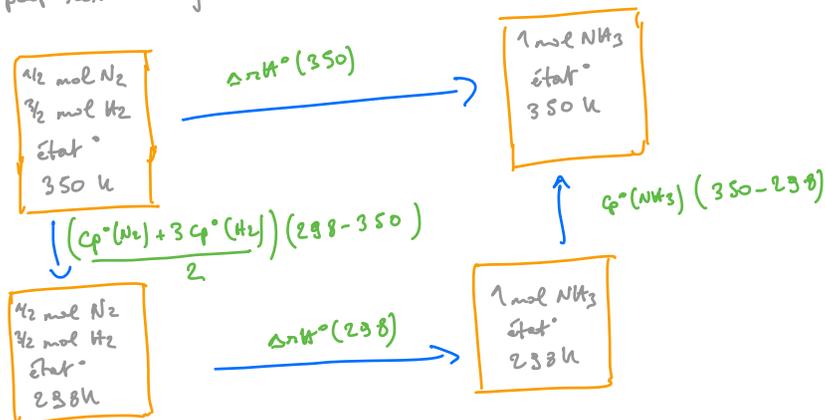


$$\Delta_r H^\circ(350) = \Delta_r H^\circ(298) + (350 - 298) \Delta_r C_p^\circ$$

où  $\Delta_r C_p^\circ = -\frac{1}{2} C_p^\circ(\text{N}_2) - \frac{3}{2} C_p^\circ(\text{H}_2) + C_p^\circ(\text{NH}_3)$

A.N:  $\Delta_r H^\circ(350) = -47,9 \text{ kJ/mol}$

On peut retrouver facilement la formule utilisée:



### Exercice 3

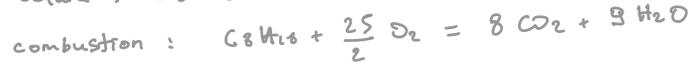
On considère une automobile roulant à 130 km/h, la puissance développée par le moteur est alors de 55 chevaux (1ch = 736 W). Le carburant utilisé est l'octane, sa masse volumique est  $720 \text{ kg/m}^3$ . Le rendement global du moteur est de 29%. On cherche la consommation aux 100 km dans ces conditions, à partir de données thermodynamiques.

1) Ecrire la réaction de combustion complète de l'octane dans le dioxygène et calculer son enthalpie standard.

2) Conclure (calculer la consommation aux 100 km).

Données :  $\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) = -241,83 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta_f H^0(\text{C}_8\text{H}_{18(l)}) = -227,56 \text{ kJ/mol}$   
et  $\Delta_f H^0(\text{CO}_{2(g)}) = -393,51 \text{ kJ/mol}$

1. octane :  $\text{C}_8\text{H}_{18}$



$$\Delta_r H^0 = -\Delta_f H^0(\text{C}_8\text{H}_{18}) + 8 \Delta_f H^0(\text{CO}_2) + 9 \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O})$$

$$\text{A.N. : } \Delta_r H^0 = -5097 \text{ kJ/mol}$$

2. Pour faire  $d = 100 \text{ km}$ , il faut  $\Delta t = \frac{d}{v} = 0,77 \text{ h} = 2769 \text{ s}$   
La puissance mécanique développée par le moteur est  $P = 55 \times 736 = 4,05 \cdot 10^4 \text{ W}$   
Donc l'énergie fournie par le moteur pour les 100 km vaut  $E_{\text{mech}} = P \Delta t = 1,12 \cdot 10^8 \text{ J}$   
Le rendement est de  $\rho = 29\%$ , donc l'énergie thermique nécessaire pour obtenir cette puissance mécanique est  $E_{\text{thermique}} = \frac{E_{\text{mech}}}{\rho} = 3,86 \cdot 10^8 \text{ J}$

Pour obtenir cette énergie par la combustion de l'octane il faut en brûler une quantité  $n$  telle que  $n |\Delta_r H^0| = E_{\text{thermique}}$ , ce qui donne  $n = 75,8 \text{ mol}$   
Donc une masse  $m = n \cdot M$  ( $M = 8 \times 12 + 18 \times 1 = 114 \text{ g/mol}$ )  $\Rightarrow m = 8,65 \text{ kg}$   
Compte-tenus de la masse volumique, cela fait  $V = \frac{m}{\rho}$  ce qui donne  $V = 0,012 \text{ m}^3$   
Soit  $V = 12 \text{ L}$ .

### Exercice 4

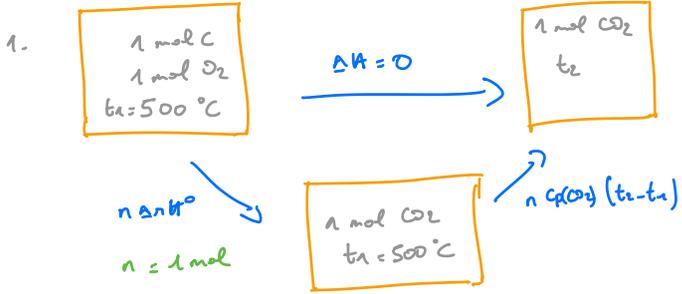
On fait passer sur une colonne de charbon chauffée à 500°C soit un courant de dioxygène pur, soit un courant d'air, sous une pression de 1 bar ( et on considère qu'il est à la température de 500°C )

On considère qu'il se produit alors la réaction totale  $C + O_2 = CO_2$ , pour laquelle  $\Delta_r H^\circ = -393 \text{ kJ/mol}$ , supposée indépendante de la température.

On admet que l'énergie libérée par la réaction sert entièrement à élever la température des composés gazeux en fin de réaction ( la température atteinte est donc la température de flamme ).

- 1) Calculer la température de flamme dans le cas du dioxygène pur.
- 2) Calculer la température de flamme dans le cas de l'air.

Données :  $C_p^\circ(CO_2) = 44,1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  et  $C_p^\circ(N_2) = 27,8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$



la fonction d'état ---

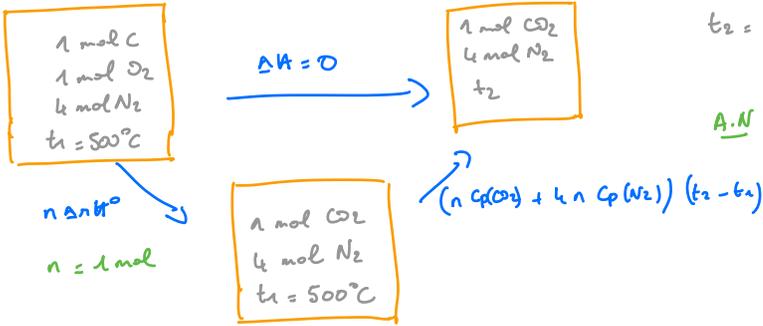
$$\Delta H = n \Delta_r H^\circ + n C_p(CO_2) (t_2 - t_1)$$

et  $\Delta H = 0$

D'où  $t_2 = t_1 - \frac{\Delta_r H^\circ}{C_p(CO_2)}$

A.N. :  $t_2 = 9612 \text{ }^\circ\text{C}$

2. Même principe, mais il faut en plus chauffer le  $N_2$  "spectateur" :



$$t_2 = t_1 - \frac{\Delta_r H^\circ}{C_p(CO_2) + 4 C_p(N_2)}$$

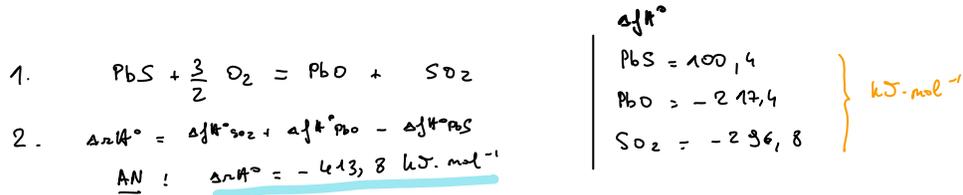
A.N. :  $t_2 = 3031 \text{ }^\circ\text{C}$

## Exercice 5

On s'intéresse ici à la réaction de grillage du sulfure de plomb  $PbS_{(s)}$ . Il s'agit de la réaction de combustion de  $PbS_{(s)}$  qui fournit  $PbO_{(s)}$  et  $SO_{2(g)}$ . La réaction est supposée totale.

1. Ecrire l'équation-bilan de cette réaction avec un coefficient stoechiométrique algébrique de  $-1$  pour  $PbS_{(s)}$ .
2. Calculer l'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H^\circ$  à  $298K$  pour la réaction précédente.
3. On part d'un mélange  $PbS_{(s)}/O_{2(g)}$  dans les proportions stoechiométriques, à la température initiale  $T_i = 298 K$ . La réaction est menée de façon isobare adiabatique, calculer la température de flamme.
4. Reprendre le calcul de la question 3 en supposant que le mélange initial est constitué d'air. La quantité d'air ajoutée est juste suffisante pour provoquer la disparition de la totalité de  $PbS_{(s)}$ .

Données :  $C_{p,m}^\circ(PbS_{(s)}) = 46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  et  $\Delta_f H^\circ(PbS_{(s)}) = -98.7 \text{ kJ/mol}$  (les autres valeurs peuvent être trouvées dans la table donnée en cours).



3.

état initial

no mol  $PbS$

$\frac{3}{2}$  no mol  $O_2$

$T_1$  + 6 mol  $N_2$

isobare  
→  
adiabatique  
 $\Delta H = 0$

état final

no mol  $PbO$

no mol  $SO_2$

$T_2$  + 6 mol  $N_2$

$\Delta H_{tr} = 0$

$\Delta H_{tr} = n_0 (C_{pm}(PbO) + C_{pm}(SO_2)) (T_2 - T_1)$

$\Delta H = \Delta H_{tr} + \Delta H_{tr}$

d'où  $T_2 = T_1 - \frac{\Delta_r H^\circ}{n_0 (C_{pm}(PbO) + C_{pm}(SO_2))}$

$= 5130 \text{ K}$

4.

état initial

no mol  $PbS$

$\frac{3}{2}$  no mol  $O_2$

$T_1$  + 6 mol  $N_2$

isobare  
→  
adiabatique  
 $\Delta H = 0$

état final

no mol  $PbO$

no mol  $SO_2$

$T_2$  + 6 mol  $N_2$

$\Delta H_{tr} = 0$

$\Delta H_{tr} = n_0 (C_{pm}(PbO) + C_{pm}(SO_2)) (T_2 - T_1)$

$\Delta H = \Delta H_{tr} + \Delta H_{tr}$

d'où  $T_2 = T_1 - \frac{\Delta_r H^\circ}{n_0 (C_{pm}(PbO) + C_{pm}(SO_2) + 6 C_{pm}(N_2))}$

$= 1940 \text{ K}$

## Exercice 6

On précise qu'à l'état solide ou liquide, les espèces  $Al$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Cr$  et  $Cr_2O_3$  sont non miscibles.

1. Ecrire l'équation bilan de réduction de l'oxyde de chrome  $Cr_2O_3(s)$  par l'aluminium  $Al(s)$  à  $300K$ , avec un coefficient stoechiométrique algébrique relatif à l'oxyde chrome égal à  $-1$ .

2. Tous les constituants sont pris l'état solide. Calculer l'enthalpie standard de cette réaction.

3. On suppose que la chaleur dégagée par la réaction est suffisante pour que le chrome et l'alumine se trouvent en totalité à l'état liquide en fin de réaction, pour un système isolé. Calculer la température finale atteinte  $T_f$ .

4. 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 :  $\Delta_f H^0(Cr_2O_3(s)) = -1140 \text{ kJ/mol}$  et  $\Delta_f H^0(Al_2O_3(s)) = -1670 \text{ kJ/mol}$

$T_{fus}(Al_2O_3) = 2320K$  et  $\Delta_{fus} H^0(Al_2O_3) = 110 \text{ kJ/mol}$

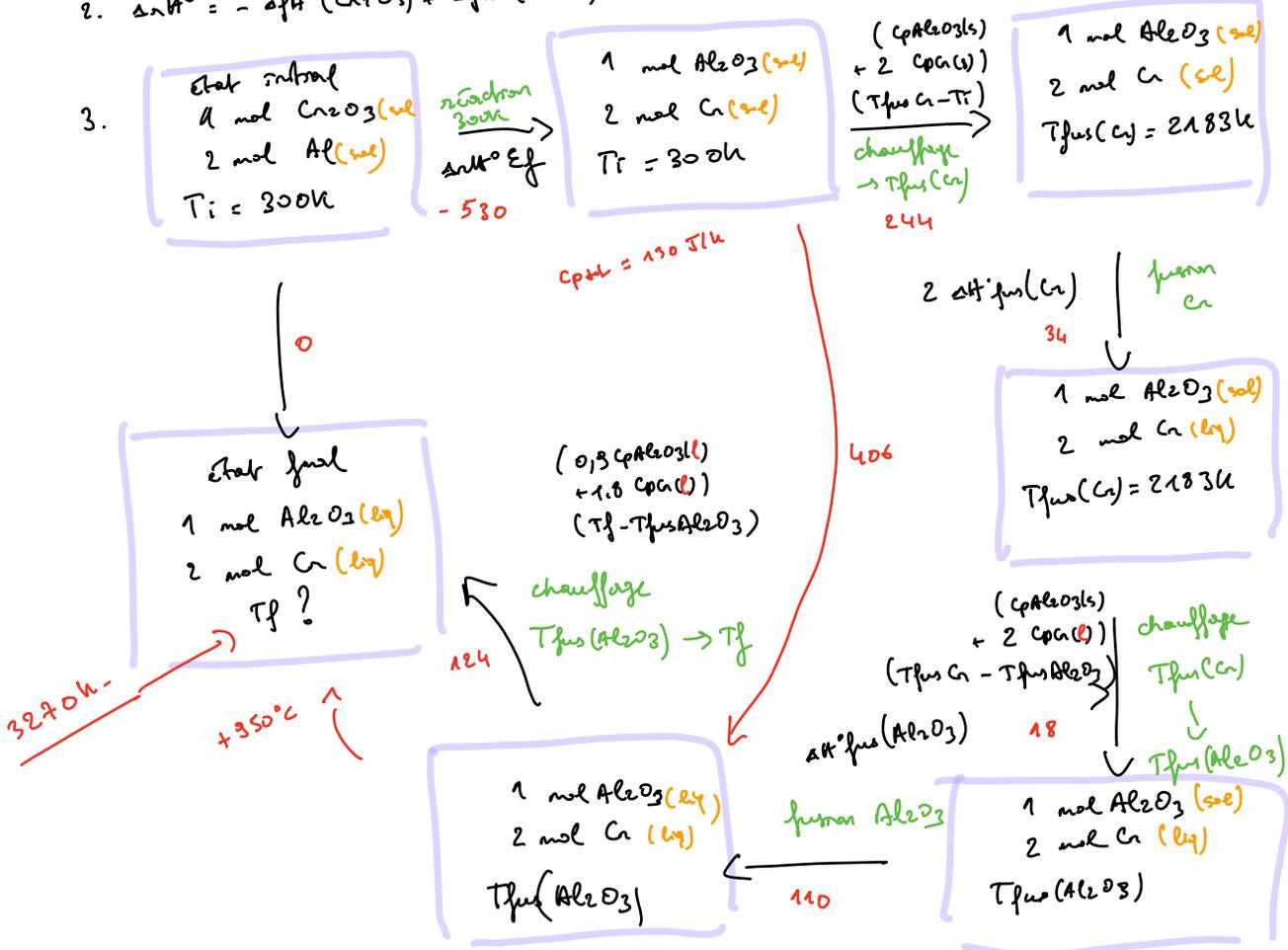
$T_{fus}(Cr) = 2183K$  et  $\Delta_{fus} H^0(Cr) = 17 \text{ kJ/mol}$

$C_p(Al_2O_3) = 81 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $C_p(Cr) = 23,5 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  (on admet que c'est la même valeur à l'état liquide et à l'état solide)



2.  $\Delta_r H^0 = -\Delta_f H^0(Cr_2O_3) + \Delta_f H^0(Al_2O_3)$

A.N:  $\Delta_r H^0 = -530 \text{ kJ/mol}$



On exploite le fait que  $H$  est une fonction d'état ...  
 Les valeurs (en kJ) des variations d'enthalpie pour les différentes étapes sont indiquées en rouge.

On trouve  $T_f = 3270K$

4. Cela permet de séparer facilement les produits obtenus.