

Ex 1 : Variation de l'enthalpie d'un corps pur avec la température

Déterminer la variation d'enthalpie d'un système comportant 2,00 mol de magnésium au cours d'une transformation sous pression constante à P°, où la température varie entre T_i=298K et T_f=1500K. Selon la température, le métal obtenu est solide, liquide ou gazeux.

Données :

	Fusion	ébullition
T changement d'état (°C)	651	1107
ΔrH° de changement d'état (kJ.mol ⁻¹)	8.96	136.0

	solide	Liquide	gaz
Cp° (Mg) J.K ⁻¹ .kg ⁻¹	995	1355	873

M(Mg)=24.0 g.mol⁻¹

Ex 2 :

Indiquer si les réactions suivantes sont des réactions de formation à 298 K. Identifier l'erreur et corriger la.

- 1/2 N₂(g) + 3/2 H₂(g) = NH₃(g)
- C(diamant) + O₂(g) = CO₂(g)
- Na⁺(aq) + Cl⁻(aq) = NaCl(s)
- C₃H₆O(l) = 3 C(graphite) + 3 H₂(g) + 1/2 O₂(g)
- Si(s) + O₂(g) = SiO₂(s)
- 4 Al(l) + 3 O₂(g) = 2 Al₂O₃(s)

Ex 3 :

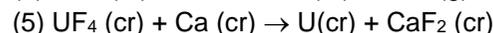
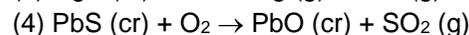
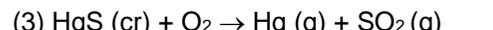
Ecrire la réaction de formation à 298 K des espèces suivantes :

1. potasse (s)
2. éthanoate de propyle (l)
3. sulfate de sodium (s)
4. Fe₂O₃(s)
5. H₂S(g)

Ex 4 : utilisation des enthalpies standard de formation Δ_fH°.

Equilibrer les équations bilans suivantes et déterminer leur enthalpie standard de réaction Δ_rH° à 298 K. Quelles sont les réactions exothermiques ?

- (1) Mg (cr) + CO₂ → MgO (cr) + C
- (2) Cu₂O (cr) + Cu₂S (cr) → Cu (l) + SO₂ (g)



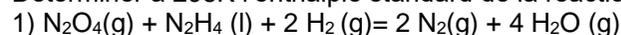
Données : Δ_fH° à 298 K en kJ.mol⁻¹

CaF ₂ (cr)	SO ₂ (g)	Cu ₂ S (cr)	Cu (l)	UF ₄ (cr)	CO ₂ (g)
-1219.9	-296,81	-79,5	+10,2	-1854	-393,51

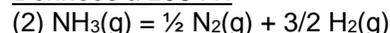
PbO (cr)	PbS (cr)	Hg (g)	Cu ₂ O (cr)	MgO (cr)	HgS (cr)
-314.4	-94,3	61,33	-168,6	-601,6	-58,2

Ex 5:

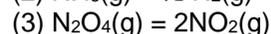
Déterminer à 298K l'enthalpie standard de la réaction (1) :



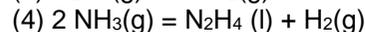
Données à 298 K :



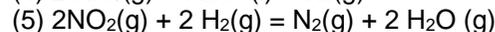
Δ_rH₂° = 46,19 kJ.mol⁻¹



Δ_rH₃° = 58,04 kJ.mol⁻¹



Δ_rH₄° = 142,80 kJ.mol⁻¹



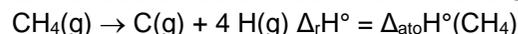
Δ_rH₅° = -551,36 kJ.mol⁻¹

Réponse : Δ_rH°₁(298) = -543,74 kJ.mol⁻¹

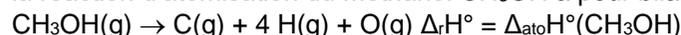
Ex 6 : Réaction d'atomisation

On appelle réaction d'atomisation d'un constituant la réaction qui consiste à décomposer une molécule polyatomique gazeuse en ses atomes constitutifs gazeux.

Ex : la réaction d'atomisation du méthane CH₄ a pour bilan :



la réaction d'atomisation du méthanol CH₃OH a pour bilan :



1. Exprimer littéralement l'enthalpie d'atomisation du méthanol Δ_{ato}H°(CH₃OH) à 298 K en fonction des enthalpies standard de dissociation de liaison Δ_{dis}H°(C-H), Δ_{dis}H°(O-H) et Δ_{dis}H°(C-O) à 298 K.

2. En appliquant la même méthode, et en utilisant les données, calculer numériquement l'enthalpie standard de réaction Δ_rH°(298 K) de la réaction suivante :



Données : A T = 298 K

Liaison AB	C-H	C-C	O=O	C=O	O-H
Δ _{dis} H°(AB) (kJ.mol ⁻¹)	411	360	497	795	460

Ex 7 : Détermination d'une énergie réticulaire

L'énergie réticulaire d'un solide ionique est l'enthalpie molaire standard ΔH° de la réaction de dissociation du solide en ses ions gazeux.

A l'aide des données calculer l'énergie réticulaire de l'iodure d'argent

Données :

$$\Delta_{\text{sub}}H^\circ(\text{Ag})=284.6 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{sub}}H^\circ(\text{I}_2) = 65.0 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\text{Attachement électronique } \Delta_{\text{att}}H(\text{I}) = - 295 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

$$I_1(\text{Ag}) = 7.58 \text{ eV}$$

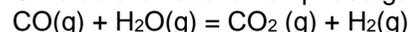
$$\Delta_fH^\circ(\text{AgI(s)}) = -61.8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$D(\text{I}_2)=150 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$F=96500 \text{ C.mol}^{-1}$$

Ex 8 : Oxydation du monoxyde de carbone

On étudie la réaction en phase gazeuse :



- Pourquoi la valeur de $\Delta_fH^\circ(\text{H}_2)$ n'est pas fournie ?
- Déterminer l'enthalpie standard de la réaction à $T_i = 500\text{K}$, $\Delta_rH^\circ(500)$ en se plaçant dans l'approximation d'Ellingham. Rappeler cette approximation et ses conditions d'utilisation.
- Déterminer la température de flamme atteinte par le mélange réactionnel en fin de réaction sachant que les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques à la température initiale $T_i = 500\text{K}$ dans une enceinte adiabatique maintenue à la pression standard P° et que la réaction est rapide et totale.
- Critiquer brièvement le modèle utilisé pour calculer une telle température.

Données :	CO(g)	H ₂ O(g)	CO ₂ (g)	H ₂ (g)
$\Delta_fH^\circ(298\text{K})$ (kJ.mol ⁻¹)	-110,5	-241,8	-393,5	
C°_p (J.K ⁻¹ mol ⁻¹)	28,9	33,6	46,7	27,8

Réponse : $T_f = 1.05 \cdot 10^3 \text{ K}$

Ex 9 : température de flamme avec changement d'état

Calculer la température de la flamme produite lors de la combustion du méthane (= gaz de ville) dans l'air, initialement à 298 K, en supposant l'évolution adiabatique et monobare. La combustion sera considérée

totale. Les proportions des réactifs dans le mélange initial seront prises comme suit : $n(\text{CH}_4)_{\text{init}} = n_0$ et $n(\text{O}_2)_{\text{init}} = 2 n_0$.

Données :

Composition molaire de l'air : 80% de N₂, 20 % de O₂

Enthalpies standard de réaction :

Combustion d'une mole de méthane à 298 K : $\Delta_{\text{comb}}H^\circ(298 \text{ K}) = - 890 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Vaporisation d'une mole d'eau à 373 K : $\Delta_{\text{vap}}H^\circ(373 \text{ K}) = 43,84 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Capacités thermiques molaires à pression constante :

espèce	CO ₂ (g)	O ₂ (g)	N ₂ (g)	H ₂ O(g)	H ₂ O(l)
C_p, m° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	44	29	29	30	75

Ex 10 : évolution de la température en fonction de la composition initiale

On mélange H₂ et Cl₂ gazeux à 25 °C : il se produit adiabatement sous pression constante la réaction $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{HCl}$, qui est totale.

0) Calculer la variance de cet équilibre.

- Calculer la température finale $T_{f,0}$ le mélange initial est équimolaire.
 - Exprimer la température finale $T_{f,1}$ en fonction de T_i , de $T_{f,0}$ et de la fraction molaire initiale x_0 en H₂ si celle-ci est inférieure à 1/2 .
 - Même question si elle est supérieure à 1/2 ($T_{f,2}$).
 - Tracer le graphique de T_f en fonction de x . Conclure
- Données : $\Delta_fH^\circ(\text{HCl}) = - 92.3 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $R = 8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
 $C_p(\text{gaz diatomiques}) = 7R/2$.

Ex 11 : Calcination du carbonate de calcium

Le constituant en calcium le plus abondant de la croûte terrestre est le carbonate de calcium CaCO₃(s), à partir duquel on peut obtenir l'oxyde de calcium (ou chaux vive) et l'hydroxyde de calcium (ou chaux éteinte) Ca(OH)₂.

La chaux vive est obtenue par calcination dans un four du carbonate de calcium selon la réaction : $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

- Calculer la variance d'un système pour lequel la réaction de calcination du carbonate de calcium conduirait à un état d'équilibre. Conclure.
- Calculer, à l'aide des grandeurs fournies ci-après l'enthalpie standard Δ_rH° ainsi que l'entropie standard Δ_rS° de la réaction de calcination du carbonate de calcium à 1000K.
- Commenter le signe de ces grandeurs et proposer une optimisation des conditions de calcination du carbonate de calcium. Sachant que K décroît lorsque la réaction est exothermique.

☞ Cette partie du programme est passé en 1^{ière} année : Optimisation d'un procédé chimique : - par modification de la valeur de K° ; - par modification de la valeur du quotient de réaction.

☞ Il faut comparer K et Q en changeant les facteurs d'équilibre

4. Si le carbonate de calcium solide est introduit à 300 K dans un réacteur fonctionnant en mode adiabatique, est-il possible d'envisager que la réaction de calcination du carbonate de calcium soit thermiquement auto-entretenu à 1 000 K ?

Une réaction est dite auto-entretenu, si la chaleur produite par la réaction est suffisante pour porter **les réactifs** de la température ambiante à la température de la réaction.

5. Pour alimenter le four on suppose que l'énergie est apportée par la combustion du méthane $\text{CH}_4(\text{g})$ avec $\text{O}_2(\text{g})$.

Quelle masse de méthane faut-il brûler pour apporter l'énergie nécessaire à la transformation d'une tonne de $\text{CaCO}_3(\text{s})$ à la pression p° et à la température constante de 1000 K, en partant initialement à 300K ? On donne l'enthalpie standard de la réaction de combustion du méthane, écrite avec la convention $v = -1$ pour $\text{CH}_4(\text{g})$: $\Delta_r H^\circ_2 = -690 \text{ kJ. mol}^{-1}$.

Donnée :

Composé	$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	S°_m (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	C_{pm} (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	M (g.mol ⁻¹)
CaO(s)	-600	105	42.8	56
CaCO ₃ (s)	-1100	225	81.5	100
CO ₂ (g)	-350	270	46.7	44

Ex 12 : calorimétrie

Dans un calorimètre adiabatique, on ajoute 50 mL d'une solution à 2.00 mol/L de NaCl à $T_i = 24,10^\circ\text{C}$ dans 100 mL d'une solution de AgNO_3 à 1.00 mol/L à $T_i = 24,10^\circ\text{C}$. Une fois la réaction terminée, la température du milieu atteint $T_f = 33,34^\circ\text{C}$.

1. Écrire l'équation associée à la transformation chimique.
2. À l'aide d'un bilan d'enthalpie, déterminer l'enthalpie standard de réaction de précipitation.

Données : capacité calorifique massique de l'eau : $c_p = 4,185 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Capacité calorifique du calorimètre : $C_{\text{calo}} = 85,27 \text{ J/K}$.

$pK_s(\text{AgCl}) = 9.8$

Réponse : $\Delta_r H^\circ = -65.9 \text{ kJ. mol}^{-1}$