

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 $T_I=298\text{K}$ et $T_F=1500\text{K}$. Selon la température, le métal obtenu est solide, liquide ou gazeux.

Données :

	Fusion	ébullition
T changement d'état ($^\circ\text{C}$)	651	1107
$\Delta_r H^\circ$ de changement d'état ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	8.96	136.0

	solide	Liquide	gaz
C_p° (Mg) $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$	995	1355	873

$M(\text{Mg})=24.0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ex 2 :

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

1. $\frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2} \text{H}_2(\text{g}) = \text{NH}_3(\text{g})$
2. $\text{C}(\text{diamant}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$
3. $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) = \text{NaCl}(\text{s})$
4. $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}(\text{l}) = 3 \text{C}(\text{graphite}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$
5. $\text{Si}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{SiO}_2(\text{s})$
6. $4 \text{Al}(\text{l}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$

Ex 3 :

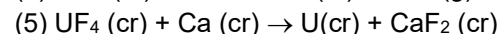
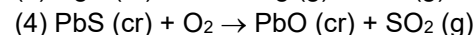
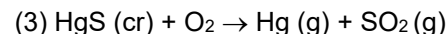
Ecrire la réaction de formation à 298 K des espèces suivantes :

1. potasse (s)
2. éthanoate de propyle (l)
3. sulfate de sodium (s)
4. $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$
5. $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$

Ex 4 : utilisation des enthalpies standard de formation $\Delta_f H^\circ$.

Equilibrer les équations bilans suivantes et déterminer leur enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ à 298 K. Quelles sont les réactions exothermiques ?

- (1) $\text{Mg}(\text{cr}) + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MgO}(\text{cr}) + \text{C}$
- (2) $\text{Cu}_2\text{O}(\text{cr}) + \text{Cu}_2\text{S}(\text{cr}) \rightarrow \text{Cu}(\text{l}) + \text{SO}_2(\text{g})$



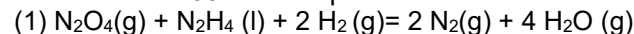
Données : $\Delta_f H^\circ$ à 298 K en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\text{CaF}_2(\text{cr})$	$\text{SO}_2(\text{g})$	$\text{Cu}_2\text{S}(\text{cr})$	$\text{Cu}(\text{l})$	$\text{UF}_4(\text{cr})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
-1219.9	-296,81	-79,5	+10,2	-1854	-393,51

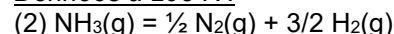
$\text{PbO}(\text{cr})$	$\text{PbS}(\text{cr})$	$\text{Hg}(\text{g})$	$\text{Cu}_2\text{O}(\text{cr})$	$\text{MgO}(\text{cr})$	$\text{HgS}(\text{cr})$
-314.4	-94,3	61,33	-168,6	-601,6	-58,2

Ex 5:

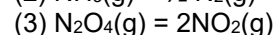
Déterminer à 298K l'enthalpie standard de la réaction (1) :



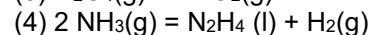
Données à 298 K :



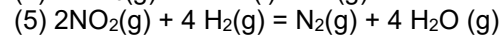
$\Delta_r H_2^\circ = 46,19 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$



$\Delta_r H_3^\circ = 58,04 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$



$\Delta_r H_4^\circ = 142,80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$



$\Delta_r H_5^\circ = -551,36 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Réponse : $\Delta_r H^\circ_1(298) = -543,74 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ex 6 : Détermination d'une énergie réticulaire

Déterminer l'énergie réticulaire du cristal d'oxyde de fer(II) grâce aux données fournies à 298 K : $\text{FeO}(\text{s}) \xrightarrow{\text{Eret}} \text{Fe}^{2+}(\text{g}) + \text{O}^{2-}(\text{g})$

$\Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{Fe}) = 404 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\Delta_f H^\circ(\text{FeO}) = -273 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\text{Ae}(\text{O}) = 141 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ correspond au processus $\text{O}^-(\text{g}) \rightarrow \text{O}(\text{g}) + 1 \text{ e}^-$

$\text{Ae}(\text{O}^-) = 851 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ correspond au processus $\text{O}^{2-}(\text{g}) \rightarrow \text{O}^-(\text{g}) + 1 \text{ e}^-$

$\Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{O}=\text{O}) = 498 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Potentiels d'ionisation du fer

$\text{PI}_1(\text{Fe}) = 7.9 \text{ eV}$

$\text{PI}_2(\text{Fe}) = 16.19 \text{ eV}$

Ex 7 : Energie de résonance

On appelle combustion d'un hydrocarbure, la réaction d'une mole de cet hydrocarbure avec le dioxygène gazeux, conduisant à l'obtention exclusive de dioxyde de carbone gazeux et d'eau liquide. On note $\Delta_{\text{com}} H^\circ$ l'enthalpie standard de réaction de la combustion. Pour le benzène liquide :

$\Delta_{\text{comb}} H^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}), 298 \text{ K}) = -3266 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Le but de l'exercice est de déterminer de deux façons l'enthalpie standard de formation du benzène liquide à 298 K.

1/ Déterminer $\Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}), 298 \text{ K})$ en utilisant la valeur de $\Delta_{\text{comb}} H^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}), 298 \text{ K})$ et les enthalpies standard de formation données ci-après.

2/ Evaluer cette fois $\Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}), 298 \text{ K})$ au moyen des énergies de liaison.

3/ Quelle valeur vous paraît la plus fiable ? Justifier.

4/ En déduire l'énergie gagnée par le système grâce à la délocalisation des électrons sur le cycle benzénique, appelée énergie de résonance E_r .

Données :

$\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = -241.8 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) = -393.5 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$L_{\text{sub}}(\text{C}(\text{gr})) = 717 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $L_{\text{vap}}(\text{C}_6\text{H}_6) = 33.90 \text{ kJ.mol}^{-1}$;

$L_{\text{vap}}(\text{H}_2\text{O}) = 43.4 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Liaison	C=C	C-C	C-H	H-H	H-O	C-O	O-O
$E_l \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	602	347	414	436	464	351	142

Ex 8 : enthalpie de formation d'alcane

Connaissant les enthalpies standard de formation en kJ.mol^{-1} des composés suivants :

Composé	$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$	$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$	$\text{C}(\text{g})$	$\text{H}(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	-74.60	-84.67	52.40	227.40	716.68	218.00

- Donner un autre nom pour la réaction de formation de $\text{C}(\text{g})$
- Calculer les enthalpies de liaison C-H, C-C, C=C et C $\equiv$ C.
- Evaluer l'énergie de la liaison $\sigma(\text{CC})$, $\pi(\text{CC})$ d'un alcène et la 1^{ière} $\pi(\text{CC})$ de l'alcyne. Quelle est la fonction la plus réactive ?
- En déduire $\Delta_f H^\circ = f(n)$ de l'alcane $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$

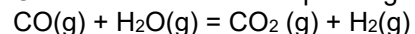
Réponses. 2 : $\Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{C-H}) = 415.82 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{C-C}) = 331; 11 \text{ kJ.mol}^{-1}$,

$\Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{C}=\text{C}) = 589; 7 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{C}\equiv\text{C}) = 810.32 \text{ kJ.mol}^{-1}$

; 4 : $\Delta_f H^\circ(n) = (-64,53 - 10,07 \times n) \text{ kJ.mol}^{-1}$

Ex 9 : Oxydation du monoxyde de carbone

On étudie la réaction en phase gazeuse :



- Pourquoi la valeur de $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2)$ n'est pas fournie ?
- Déterminer l'enthalpie standard de la réaction à $T_i = 500\text{K}$, $\Delta_r H^\circ(500)$ 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.

4. Critiquer brièvement le modèle utilisé pour calculer une telle température.

5. Afin de déplacer l'équilibre de cette réaction, la réaction est menée avec un excès d'eau. On introduit initialement 10 fois plus d'eau que de monoxyde de carbone, donner la nouvelle température finale T_{f2} . Quelle est l'autre intérêt de faire cette réaction

Données :	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ(298\text{K}) \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	-110,5	-241,8	-393,5	
$C_p^\circ \text{ (J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{)}$	28,9	33,6	46,7	27,8

Réponse : $T_f = 1.05 \cdot 10^3 \text{ K}$; $T_{f2} = 609\text{K}$

Ex 10 : 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 N_2 , 20 % de O_2

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	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
$C_p, m^\circ \text{ (J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\text{)}$	44	29	29	30	75

Ex 11 : métallurgie du zinc par voie sèche : grillage de la blende.

Cette opération consiste à brûler la blende dans l'air pour la transformer suivant l'équation : $\text{ZnS}(\text{s}) + 3/2 \text{ O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{ZnO}(\text{s}) + \text{SO}_2(\text{g})$

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.

0. Rappeler les conditions d'utilisation et l'énoncé de l'approximation d'Ellingham.

1. A l'aide des données thermodynamiques ci-dessous, calculer la variation d'enthalpie standard de la réaction de grillage à 1 350 K. On se placera dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.
2. On suppose d'abord que le minerai n'est formé que de sulfure de zinc. À quelle température serait porté un mélange stœchiométrique formé d'une mole de ZnS et de la quantité d'air appropriée, initialement à 298 K, par la chaleur dégagée lors du grillage à 1 350 K du ZnS dans les conditions standard. On considérera l'air comme un mélange de 1 mole de O₂ et de 4 moles de N₂. Conclure sur la possibilité de caractère auto-entretenu de la réaction.
3. En réalité, la blende utilisée n'est pas pure. Elle est associée à une gangue que nous admettrons constituée de silice SiO₂. 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 gramme de ZnS pour cent grammes de minerai.

Données thermodynamiques à 298 K :

Composé	ZnO(s)	SO ₂ (g)	ZnS(s)	O ₂ (g)	N ₂ (g)	SiO ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	-347,98	- 296,90	- 202,92	0		0
$C_p^\circ / \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	51,64	51,10	58,05	34,24	30,65	72,5

Masses molaires • M(SiO₂) = 60,1 g mol⁻¹ • M(ZnS) = 97,5 g mol⁻¹.

Ex 12 : calorimétrie

- 1/ On cherche à mesurer la capacité thermique d'un calorimètre adiabatique, muni d'une résistance chauffante. Pour cela, on place 600 g d'eau dans ce calorimètre, on attend d'atteindre l'équilibre thermique, puis, pendant 300 s, on alimente la résistance sous une ddp de 6,00 V, par une intensité de 5.10 A. La température au sein du calorimètre augmente de 2.90 °C. En déduire la capacité thermique C du calorimètre adiabatique.
- 2/ On réalise dans ce calorimètre, initialement à 25,0 °C, la combustion de 376 mg de glucose C₆H₁₂O₆ en dioxyde de carbone et en eau liquide, par une quantité stœchiométrique de dioxygène pur, sous pression atmosphérique. En fin de réaction, la température se porte à 33,9 °C. Déterminer la valeur de l'enthalpie de combustion du glucose.

Données : C_P(H₂O) = 4,185 kJ.kg⁻¹.K⁻¹.

C_{pm}°(CO₂(g)) = 46.9 J.K⁻¹.mo⁻¹

M(glucose) = 180.1 g.mol⁻¹