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 a 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 a 298 K. Identifier l'erreur et corriger la.

1. $1/2\ N_2(g) + 3/2\ H_2(g) = NH_3(g)$
2. $C(diamant) + O_2(g) = CO_2(g)$
3. $Na^+(aq) + Cl^-(aq) = NaCl(s)$
4. $C_3H_6O(l) = 3\ C(graphite) + 3\ H_2(g) + ½\ O_2(g)$
5. $Si(s) + O_2(g) = SiO_2(s)$
6. $4\ Al(l) + 3\ O_2(g) = 2\ Al_2O_3(s)$

Ex 3 :

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

1. potasse (s)
2. éthanoate de propyle (l)
3. sulfate de sodium (s)
4. $Fe_2O_3(s)$
5. $H_2S(g)$

Ex 4 : utilisation des enthalpies standard de formation $\Delta_fH°$.

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

(1) $Mg\ (cr) + CO_2 \rightarrow MgO\ (cr) + C$

(2) $Cu_2O\ (cr) + Cu_2S\ (cr) \rightarrow Cu\ (l) + SO_2\ (g)$

(3) $HgS\ (cr) + O_2 \rightarrow Hg\ (g) + SO_2\ (g)$

(4) $PbS\ (cr) + O_2 \rightarrow PbO\ (cr) + SO_2\ (g)$

(5) $UF_4\ (cr) + Ca\ (cr) \rightarrow U(cr) + CaF_2\ (cr)$

Données : $\Delta_fH°$ à 298 K en $kJ.mol^{-1}$

CaF_2 (cr)	SO_2 (g)	Cu_2S (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_2O (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) :

1) $N_2O_4(g) + N_2H_4\ (l) + 2\ H_2\ (g) = 2\ N_2(g) + 4\ H_2O\ (g)$

Données à 298 K :

(2) $NH_3(g) = ½\ N_2(g) + 3/2\ H_2(g)$ $\Delta rH_2° = 46,19\ kJ.mol^{-1}$

(3) $N_2O_4(g) = 2NO_2(g)$ $\Delta rH_3° = 58,04\ kJ.mol^{-1}$

(4) $2\ NH_3(g) = N_2H_4\ (l) + H_2(g)$ $\Delta rH_4° = 142,80\ kJ.mol^{-1}$

(5) $2NO_2(g) + 2\ H_2(g) = N_2(g) + 2\ H_2O\ (g)$ $\Delta rH_5° = -551,36\ kJ.mol^{-1}$

Réponse : $\Delta rH°_1(298) = -543,74\ kJ.mol^{-1}$

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 CH_4 a pour bilan :

$CH_4(g) \rightarrow C(g) + 4\ H(g)$ $\Delta_rH° = \Delta_{ato}H°(CH_4)$

la réaction d'atomisation du méthanol CH_3OH a pour bilan :

$CH_3OH(g) \rightarrow C(g) + 4\ H(g) + O(g)$ $\Delta_rH° = \Delta_{ato}H°(CH_3OH)$

1. Exprimer littéralement l'enthalpie d'atomisation du méthanol $\Delta_{ato}H°(CH_3OH)$ à 298 K en fonction des enthalpies standard de dissociation de liaison $\Delta_{dis}H°(C–H)$, $\Delta_{dis}H°(O–H)$ et $\Delta_{dis}H°(C–O)$ à 298 K.

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

$C_2H_6(g) + 7/2\ O_2(g) \rightarrow 2\ CO_2(g) + 3\ H_2O(g)$

Données : A T = 298 K

Liaison AB	C-H	C-C	O=O	C=O	O-H
$\Delta_{dis}H°(AB)$ ($kJ.mol^{-1}$)	411	360	497	795	460

Ex 7 : Détermination d'une énergie réticulaire
L'énergie réticulaire Eret d'un solide ionique est l'enthalpie molaire standard $\Delta H°$ 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 :
$\Delta_{sub}H°(Ag)=284.6$ kJ.mol^{-1}
$\Delta_{sub}H°(I_2) = 65.0$ kJ.mol^{-1}
Attachement électronique $\Delta_{att}H(I) = - 295$ Kj.mol^{-1}
$PI_1(Ag) = 7.58$ eV
$\Delta_fH°(AgI(s)) = -61.8$ kJ.mol^{-1}
$D(I_2)=150$ kJ.mol^{-1}
$F=96500$ C.mol^{-1}

Ex 8 : Oxydation du monoxyde de carbone
On étudie la réaction en phase gazeuse :
$CO(g) + H_2O(g) = CO_2(g) + H_2(g)$
1. Pourquoi la valeur de $\Delta fH°(H_2)$ n'est pas fournie ?
2. Déterminer l'enthalpie standard de la réaction à Ti = 500K, $\Delta rH°$ (500) en se plaçant dans l'approximation d'Ellingham. Rappeler cette approximation et ses conditions d'utilisation.
3. 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 Ti = 500K 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.

Données :	CO(g)	$H_2O(g)$	$CO_2(g)$	$H_2(g)$
$\Delta fH°(298K)$ (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 : Tf = 1.05 10^3 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 : $n(CH_4)_{init} = n_0$ et $n(O_2)_{init} = 2\ n_0$.

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 : $\Delta_{comb}H°$ (298 K) = - 890 kJ.mol^{-1}
Vaporisation d'une mole d'eau à 373 K : $\Delta_{vap}H°$(373 K) = 43,84 kJ.mol^{-1}
Capacités thermiques molaires à pression constante :

espèce	$CO_2(g)$	$O_2(g)$	$N_2(g)$	$H_2O(g)$	$H_2O(\ell)$
Cp,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 H_2 et Cl_2 gazeux à 25 °C : il se produit adiabatiquement sous pression constante la réaction $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2\ HCl$, qui est totale.
0) Calculer la variance de cet équilibre.
1) Calculer la température finale $T_{f,0}$ le mélange initial est équimolaire.
2) 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 H_2 si celle-ci est inférieure à ½ .
3) Même question si elle est supérieure à ½ ($T_{f,2}$).
4) Tracer le graphique de T_f en fonction de x. Conclure
Données : $\Delta_fH°(HCl)= - 92.3$ kJ.mol^{-1}, R= 8.314 J.K^{-1}.mol^{-1}
Cp(gaz diatomiques)=7R/2.

Ex 11 : Calcinatation du carbonate de calcium
Le constituant en calcium le plus abondant de la croûte terrestre est le carbonate de calcium $CaCO_3(s)$, 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 : $CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$

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

☞ Cette partie du programme est passé en 1ière 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-entretenue à 1 000 K ?
Une réaction est dite auto-entretenue, 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 $CH_4(g)$ avec $O_2(g)$.
Quelle masse de méthane faut-il brûler pour apporter l'énergie nécessaire à la transformation d'une tonne de $CaCO_3(s)$ 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 $CH_4(g)$: $\Delta rH°_2 = -690$ kJ. mol^{-1}.

Donnée :

Composé	ΔfH° (kJ.mol^{-1})	S°m (J.K^{-1}.mol^{-1})	Cpm (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 Ti = 24,10°C dans 100 mL d'une solution de $AgNO_3$ à 1.00 mol/L à Ti = 24,10°C. Une fois la réaction terminée, la température du milieu atteint Tf = 33,34°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 kJ.kg^{-1}.K^{-1}.
Capacité calorifique du calorimètre : C_{calo}=85,27 J/K.
pKs(AgCl)=9.8
Réponse : ΔrH°= -65. 9 kJ. mol^{-1}