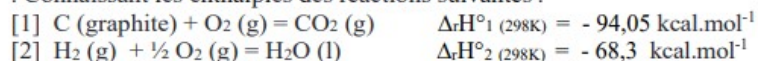


# Thermochimie – Exercices - Devoirs

## Exercice 1

L'enthalpie molaire de combustion du méthane à 25°C et à P = 1 bar est égale à -212,8 kcal.mol<sup>-1</sup>. Connaissant les enthalpies des réactions suivantes :



- Calculer l'enthalpie molaire standard de formation du méthane gazeux
- Calculer l'enthalpie molaire de combustion du méthane sous 1 atm et T = 1273 K

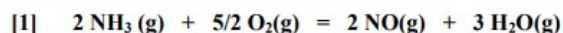
Données :

- L'enthalpie de vaporisation de l'eau est : Δ<sub>vap</sub>H°<sub>373K</sub> (H<sub>2</sub>O,l) = 9,7 kcal.mol<sup>-1</sup>
- Capacités calorifiques (supposées constants entre 298 et 1273 K) notées Cp° en cal.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>

| CH <sub>4</sub> , g | O <sub>2</sub> (g) | CO <sub>2</sub> (g) | H <sub>2</sub> O (g) | H <sub>2</sub> O (l) |
|---------------------|--------------------|---------------------|----------------------|----------------------|
| 13,2                | 7,6                | 11,2                | 9,2                  | 9,7                  |

## Exercice 2

Synthèse de l'acide nitrique par oxydation de l'ammoniac



- Expliciter les notations données dans l'énoncé : Δ<sub>f</sub>H° et Δ<sub>r</sub>H°. Donner, de façon générale, les relations chimiques associées à chaque grandeur. Pourquoi certains corps de la réaction [1] n'ont-ils pas de valeur d'enthalpie de formation ?
- Calculer l'enthalpie standard de formation de NO (g) à 298K à partir de la réaction d'oxydation de NH<sub>3</sub> notée [1]. Donner la réaction chimique se reportant à la valeur calculée.

Données à 298 K :

|                         |                                       |                               |
|-------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|
| Δ <sub>f</sub> H°       | NH <sub>3</sub> (gaz)                 | - 46,19 kJ.mol <sup>-1</sup>  |
| Δ <sub>f</sub> H°       | H <sub>2</sub> O (gaz)                | - 241,83 kJ.mol <sup>-1</sup> |
| Δ <sub>r</sub> H°(298K) | enthalpie standard de la réaction [1] | - 443,2 kJ.mol <sup>-1</sup>  |

## Exercice 3

À 298 K et sous 1 bar, on réalise la réaction : 3 CH<sub>4</sub> (g) + CO<sub>2</sub> (g) = 2 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (l)

- Calculer l'enthalpie standard de réaction à 298 K notée Δ<sub>r</sub>H°<sub>298K</sub>
- Pour un système initial constitué de 6 moles de CH<sub>4</sub> et 2 moles de CO<sub>2</sub>, calculer la chaleur de réaction Q.
- Déterminer l'énergie interne standard de réaction à 298 K notée Δ<sub>r</sub>U°<sub>298K</sub>

Données :

- Δ<sub>f</sub>H° à 298 K (kJ.mol<sup>-1</sup>) : CO<sub>2</sub>(g) = -393,1; H<sub>2</sub>O (l) = -285,6; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (l) = -276,1
- Enthalpie standard de la réaction de combustion du méthane dans le dioxygène, avec formation de CO<sub>2</sub> (g) et d'eau liquide : -887 kJ.mol<sup>-1</sup>

## Exercice 4

L'enthalpie standard de formation de l'eau gazeuse à 25°C est de - 241,82 kJ.mol<sup>-1</sup>. Evaluer sa valeur à 100 °C.

Données : Capacités calorifiques notées Cp° en J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>

| H <sub>2</sub> O (gaz) | H <sub>2</sub> (g) | O <sub>2</sub> (g) |
|------------------------|--------------------|--------------------|
| 33,58                  | 28,84              | 29,37              |

## Exercice 5

On étudie la réaction de décomposition du phosgène : COCl<sub>2</sub> (g) = CO (g) + Cl<sub>2</sub>(g)

- Calculer l'enthalpie standard et la variation d'énergie interne standard de la réaction à 298K
- Calculer l'enthalpie standard de cette réaction à 698 K

Données :

Δ<sub>f</sub>H° à 298 K en kJ.mol<sup>-1</sup> :

|                       |         |
|-----------------------|---------|
| COCl <sub>2</sub> (g) | CO (g)  |
| -222,79               | -110,35 |

Capacités calorifiques notées Cp° en J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>

|                       |        |                     |
|-----------------------|--------|---------------------|
| COCl <sub>2</sub> (g) | CO (g) | Cl <sub>2</sub> (g) |
| 60,65                 | 29,13  | 33,90               |

## Exercice 6

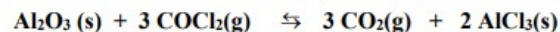
- Calculer l'enthalpie standard de réaction à 298 K ( $\Delta_r H^\circ_{298}$ ) :  $3 \text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) = 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$
- Pour un système initial constitué de 6 moles de  $\text{CH}_4$  et 2 moles de  $\text{CO}_2$ , calculer la chaleur de réaction notée Q.
- Déterminer l'énergie interne standard de réaction à 298 K ( $\Delta_r U^\circ_{298}$ ).
- Calculer l'enthalpie standard de réaction à 198K ( $\Delta_r H^\circ_{198}$ ).

**Données :** Les *capacités calorifiques molaires à pression constante* seront supposées constantes dans la gamme de température considérée.

|  |  |   |
|--|--|---|
| $\Delta_f H^\circ$ (298 K)             | $\text{CO}_2(\text{g})$  | -393,3 kJ.mol <sup>-1</sup>               |
| $\Delta_f H^\circ$ (298 K)             | $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$   | -285,8 kJ.mol <sup>-1</sup>               |
| $\Delta_f H^\circ$ (298 K)             | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$  | -276,1 kJ.mol <sup>-1</sup>               |
| $\Delta_{\text{comb}} H^\circ$ (298 K) | Enthalpie standard de la réaction de combustion du méthane dans le dioxygène, avec formation de $\text{CO}_2(\text{g})$ et d'eau liquide | -887 kJ mol <sup>-1</sup>                 |
| $C_p^\circ$                            | $\text{CH}_4(\text{g})$  | 20,92 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> |
| $C_p^\circ$                            | $\text{CO}_2(\text{g})$  | 37,12 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> |
| $C_p^\circ$                            | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$  | 133,9 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> |

## Exercice 7

- a. Calculer l'enthalpie libre standard de réaction  $\Delta_r G^\circ(T)$  accompagnant la réaction :



- b. En déduire la constante d'équilibre  $K^\circ(T=298 \text{ K})$  de cette réaction.

**Données à 298 K :**

| Composé chimique                                  | $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ | $\text{COCl}_2(\text{g})$ | $\text{CO}_2(\text{g})$ | $\text{AlCl}_3(\text{s})$ |
|---|-----------------------------------|---------------------------|-------------------------|---------------------------|
| $\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )        | -1669,8                           | -233,0                    | -393,1                  | -695,4                    |
| $S^\circ$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> ) | 51,0                              | 298,2                     | 213,6                   | 167,4                     |

## Exercice 8

Soit la réaction :  $\text{N}_2\text{H}_4(\text{liq}) + 2 \text{H}_2\text{O}_2(\text{liq}) = \text{N}_2(\text{gaz}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{gaz})$

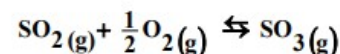
- Calculer à 298 K,  $\Delta_f H^\circ_{(1)}$  et  $\Delta_r S^\circ_{(1)}$  puis l'enthalpie libre standard de réaction. En déduire la constante d'équilibre  $K^\circ(298\text{K})$
- Calculer à 328 K,  $\Delta_f H^\circ_{(1)}$  et  $\Delta_r S^\circ_{(1)}$ , puis l'enthalpie libre standard de réaction. En déduire la constante d'équilibre  $K^\circ(328\text{K})$
- Conclure sur la prédiction des résultats après les calculs faits à la question a.

**Données à T = 298 K :**

|   | $\text{N}_2\text{H}_4(\text{liquide})$ | $\text{H}_2\text{O}_2(\text{liquide})$ | $\text{N}_2(\text{gaz})$ | $\text{H}_2\text{O}(\text{gaz})$ |
|---|--|--|--------------------------|----------------------------------|
| $\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )          | 50,6                                   | -187,8                                 |                          | -241,8                           |
| $S^\circ$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )   | 121,2                                  | 109,6                                  | 191,6                    | 188,8                            |
| $C_p^\circ$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> ) | 98,9                                   | 89,1                                   | 29,1                     | 33,6                             |

## Exercice 9

La synthèse industrielle du trioxyde de soufre se fait par oxydation catalytique du dioxyde de soufre selon la réaction en phase gazeuse :



- Faire le bilan matière à partir d'un mélange réactionnel stœchiométrique de dioxyde de soufre et de dioxygène (n moles de  $\text{SO}_2$  et n/2 moles de  $\text{O}_2$ ). On désigne par  $\alpha$  le taux de transformation du dioxyde de soufre. Indiquer les pressions partielles de chaque constituant.
- Exprimer la pression d'équilibre notée  $P_{\text{eq}}$  en fonction de  $P_1$  (pression initiale) et  $\alpha$
- Donner l'expression littérale de la constante thermodynamique à 298 K en fonction des pressions partielles  $K^\circ(T)$
- Exprimer la constante d'équilibre (en simplifiant au maximum) en fonction de  $\alpha$ ,  $P_i$  et  $P^\circ$  (pression de référence)  $K^\circ(T)$
- Calculer à  $T = 298 \text{ K}$  :  $\Delta_r H^\circ(298)$ ,  $\Delta_r S^\circ(298)$ ,  $\Delta_r G^\circ(298)$  et  $K^\circ(298)$
- Calculer à  $T = 700 \text{ K}$  :  $\Delta_r H^\circ(700)$ ,  $\Delta_r S^\circ(700)$ ,  $\Delta_r G^\circ(700)$  et  $K^\circ(700)$
- A 700 K, la valeur de  $\alpha$  est supérieure à 90 %. Calculer par itération les deux valeurs limites qui encadrent la valeur exacte de  $\alpha$  avec 2 chiffres après la virgule. On prendra la valeur de 1 bar pour  $P_i$ .
- Pouviez-vous prévoir le sens d'évolution du système en fonction de la température ?

Données à  $T = 298 \text{ K}$ :  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

|  | $\text{O}_2(\text{g})$ | $\text{SO}_2(\text{g})$ | $\text{SO}_3(\text{g})$ |
|--|------------------------|-------------------------|-------------------------|
| $\Delta_r H^\circ_{f(T)}$ en kJ.mol <sup>-1</sup>      | 0                      | -296,8                  | -395,7                  |
| $S^\circ_{(T)}$ en J.mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> | 205,0                  | 248,1                   | 256,6                   |
| $C_p$ en J.mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>           | 29,38                  | 39,81                   | 50,69                   |

## Exercice 10

Le noir de carbone est du carbone pulvérulent utilisé dans la fabrication des pneumatiques. Un pneu en contient environ 1 kg ; ce qui lui donne sa couleur noire. Un procédé industriel de production repose sur la dissociation thermique du méthane selon la réaction bilan :  $\text{CH}_4(\text{gaz}) = \text{C}(\text{solide}) + 2 \text{H}_2(\text{gaz})$

- Calculer l'enthalpie standard de la réaction à 298 K; la réaction est-elle exothermique, athermique ou endothermique ?
- Cette réaction serait-elle favorisée par une augmentation de pression ?
- Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction à 298 K puis 973 K.
- En déduire la valeur de la constante d'équilibre à ces deux températures. Conclusion



Dans un réacteur préalablement vidé de volume  $V = 2$  litres, maintenu à  $973$  K, on introduit  $n = 0,02$  mole de méthane.

5. Faire un bilan matière en introduisant l'avancement molaire  $\xi(t)$ .
6. Donner la relation entre la pression initiale  $P_i$  et la pression totale  $P_T$  à un instant  $t$  ; calculer  $P_i$ .
7. Exprimer les pressions partielles des constituants gazeux en fonction de  $n$ ,  $\xi(t)$  et  $P_T$  puis en fonction de  $n$ ,  $\xi(t)$  et  $P_i$ .
8. Donnez l'expression de  $K^\circ(T)$  en fonction de  $n$ ,  $\xi_c$ ,  $P^\circ$  et  $P_i$ .
9. Calculer  $\xi$  à l'équilibre noté  $\xi_c$  à  $T = 973$  K
10. En déduire la composition du système à l'équilibre ainsi que  $P_T$  (en Pa et en bar).

**Question bonus :** Calculer  $\xi_c$  à  $T = 973$  K et sous une pression totale  $P_T$  égale à 5 bar. Est-ce en accord avec votre réponse donnée à la question 2 ?

**Données :** enthalpies molaire standard de formation et entropie molaires standard à la température  $T = 298$  K.

| Composé   | CH <sub>4</sub> (gaz) | C(solide) | H <sub>2</sub> (gaz) |
|---|-----------------------|-----------|----------------------|
| $\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )        | -74,8                 | -         | -                    |
| $S^\circ$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> ) | 186,3                 | 5,7       | 130,7                |

$$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}.$$

## Exercice 11

L'oxyde de plomb PbO est réduit dans un haut fourneau en présence de carbone (coke).



- a. Calculer l'enthalpie standard de la réaction à 298 K. La réaction est-elle endo ou exothermique ?
- b. Calculer l'entropie standard de la réaction à 298K.
- c. La température dans le haut fourneau est de 600°C et le plomb est alors liquide. Calculer l'enthalpie standard et l'entropie standard de la réaction à 600°C, température à laquelle le plomb est liquide (les autres composés physicochimiques ne changent pas d'état).
- d. Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction à 600°C.
- e. En déduire la valeur de la constante d'équilibre à 600°C.
- f. Conclusion.

**Données à 298 K :** Constante des gaz parfaits  $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

| Composé   | Pb(s) | PbO(s)  | C(s) | CO <sub>2</sub> (g) | Pb(liquide) |
|---|-------|---------|------|---------------------|-------------|
| $\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )          | 0     | - 219,0 | 0    | - 393,5             |             |
| $s^\circ$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )   | 64,8  | 66,5    | 5,7  | 213,8               |             |
| $C_p^\circ$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ) | 27    | 46      | 9    | 37                  | 29          |

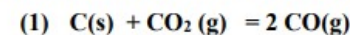
Température de fusion du plomb = 323°C

Enthalpie standard de fusion molaire du plomb = 4,8 kJ.mol<sup>-1</sup>

## Exercice 12

L'extraction des métaux à partir de leurs oxydes (minerais) nécessite encore l'usage de charbon C(s) et de hauts fourneaux à hautes températures. L'équilibre de Boudouard (1) permet d'utiliser le carbone C(s) ou le monoxyde de carbone CO(g) comme réactif (réducteur).

La réaction est conduite à pression constante  $P = 5 \cdot 10^{-2}$  bar et à température constante  $T = 1773$  K.



1. Définir l'état standard et préciser son utilité
2. Ecrire l'équation bilan de la réaction de formation de CO(g) à 298 K

### Etude de la réaction 1

3. Quelle est la loi qui permet de calculer une enthalpie standard de réaction à partir des enthalpies standards de formation des constituants mis en jeu ?
4. Donner l'expression de l'enthalpie standard de réaction pour l'équilibre (1) à 298 K.
5. A partir d'un mélange équimolaire de 0,1 mole de chacun des réactifs, la réaction est totale dans les conditions de T et P données.  
On mesure un échange de chaleur  $Q_p = 20,90$ kJ.
  - a. En déduire  $\Delta_r H^\circ_{1773}$  (1)
  - b. La réaction est-elle exo ou endothermique ?
6. Calculer l'enthalpie standard  $\Delta_r H^\circ_{298}$  (1).
7. En déduire l'enthalpie de formation de CO(g) notée  $\Delta_f H^\circ_{298}$  (CO<sub>g</sub>) à 298 K (cf question 2)
8. Quelle est la relation entre  $\Delta_r H^\circ(T)$  et  $\Delta_r U^\circ(T)$  ?
9. Calculer  $\Delta_r U^\circ_{298}$  (1)

**Données :**  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$      $\Delta_f H^\circ_{298}(\text{CO}_2, \text{g}) = -392,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$   
 $C_p^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = 26 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$      $C_p^\circ(\text{CO}, \text{g}) = 27 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$      $C_p^\circ(\text{C}, \text{s}) = 8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$