

La difficulté et l'originalité de l'exercice sont notées de 1 à 3. Les exercices d'originalité 1 sont des classiques qu'il faut bien comprendre et savoir refaire sans hésitations. Les exercices d'originalité 3 sont des exercices plus éloignés du cours, dans lesquels il est nécessaire de s'adapter à la nouveauté (ou de faire face à des difficultés calculatoires).

Programme d'interrogation orale

- Rappel de première année : démontrer qu'une transformation monobare ou isobare vérifie $\Delta H = Q$.
- Rappeler la définition de $\Delta_r H$ et donner son lien avec la variation d'enthalpie du milieu réactionnel lors d'une réaction.
- Démontrer qu'à température et pression fixée, on a $dH = \Delta_r H d\xi$.
- Définir l'état standard d'un composé chimique. Définir l'état standard de référence d'un élément chimique.
- Savoir reconnaître si une réaction est potentiellement une réaction de formation.
- Énoncer la loi de Hess et définir le cycle de transformations virtuelles grâce auquel on calcule $\Delta_r H^\circ$.
- Énoncer l'approximation d'Ellingham.

DONNÉES THERMODYNAMIQUES - Les valeurs de $\Delta_f H^\circ$ sont indiquées en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, et celles de $c_{p,m}^\circ$ en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$:

	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{SO}_2(\text{g})$	$\text{SO}_3(\text{g})$	$\text{HCl}(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{C}(\text{s, gr})$	$\text{Cl}_2(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ$	-393	-110	-242	-286	-297	-396	-92	0	0	0	0	0
$c_{p,m}^\circ$	38,7	29	33,6	75	39,9	51	29	29,4	30			

	$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$	$\text{CaCO}_3(\text{s})$	$\text{SiO}_2(\text{s})$	$\text{Ca}_3\text{SiO}_5(\text{s})$	$\text{ZnS}(\text{s})$	$\text{ZnO}(\text{s})$
$\Delta_f H^\circ$	-75 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-276	-201	-1206	-910	-2876	-203	-348
$c_{p,m}^\circ$		110,5			44		58	52

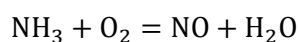
I - RÉVISION DES TABLEAUX D'AVANCEMENT

Cette partie ne doit poser aucun problème. En cas de doutes, il est nécessaire de revoir quelques exercices de première année.

Exercice 1 – Révision tableau d'avancement (réaction totale)

Difficile 1 – Original 1

On considère la réaction de l'ammoniac sur le dioxygène, qui produit du monoxyde d'azote et de l'eau :

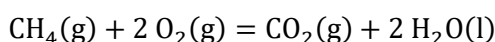


1. Équilibrer la réaction.
2. Écrire le tableau d'avancement de la réaction à l'instant initial et un instant quelconque, dans le cas où :
 - On ajoute les réactifs en proportion **équimolaire** ;
 - On ajoute les réactifs en proportion **stoechiométriques** ;
 - On ajoute **deux fois plus** d'ammoniac que de dioxygène ;
 - Le dioxygène est en **large excès**.
3. Déterminer dans chaque cas l'avancement maximal ξ_{max} , en supposant la réaction totale.

Exercice 2 – État final de la combustion du méthane (réaction équilibrée)

Difficile 1 – Original 1

La réaction de combustion du méthane est une réaction quantitative, et peut être modélisée par l'équation de réaction suivante :



On place le dioxygène en excès, et les autres réactifs tels que $n_0(\text{O}_2) = 3 n_0(\text{CH}_4) = 3 n_0$.

4. Écrire l'équation de la réaction avec des coefficients stoechiométriques algébriques.
5. Écrire le tableau d'avancement, et en déduire l'avancement maximal, puis la composition du milieu à l'équilibre.

On donne K° la constante d'équilibre de cette réaction, qui n'est donc plus supposée quantitative. Le réactif dioxygène est toujours en excès avec $n_0(\text{O}_2) = 3 n_0(\text{CH}_4) = 3 n_0$ et la réaction est faite à pression constante P_0 .

6. Établir l'équation permettant de relier l'avancement réactionnel ξ aux constantes $K^\circ, n_0, P^\circ, P_0$.

II - ENTHALPIE DE RÉACTION

Exercice 3 – Enthalpie standard de formation et enthalpie standard de réaction	Difficile 1 – Original 1
<p>1. Les équations de réactions suivantes sont-elles des réactions de formation ? (elles sont réalisées à température ambiante)</p> $\text{C}(\text{gr}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) \qquad \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \qquad \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) + \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) = \text{PbCO}_3(\text{s}) \qquad \text{N}_2(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{NO}_2(\text{g}) \qquad \text{Ag}(\text{l}) + \text{Cl}(\text{g}) = \text{AgCl}(\text{s})$	
<p>2. Donner l'équation de réaction de formation du bromure d'argent $\text{AgBr}(\text{s})$, à température ambiante.</p>	

Exercice 4 – Calcul d'enthalpies de réaction grâce à la loi de Hess	Difficile 1 – Original 1
<p>Calculer les valeurs de $\Delta_r H^\circ$ pour les réactions suivantes : Déterminer ensuite leur thermicité.</p> $\begin{cases} \text{CO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) \\ \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \\ \text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 4 \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \end{cases}$	

Exercice 5 – Chaleur de réaction	Difficile 1 – Original 1
<p>La réaction dite de « l'équilibre de Deacon » permet de régénérer du dichlore $\text{Cl}_2(\text{g})$ à partir de l'acide chlorhydrique $\text{HCl}(\text{g})$ selon la réaction d'équation de réaction :</p> $\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{HCl}(\text{g}) = 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 2 \text{Cl}_2(\text{g}) \quad (M(\text{Cl}_2) \approx 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})$	
<ol style="list-style-type: none"> Donner les valeurs de l'enthalpie standard de formation du dioxygène et du dichlore. Calculer l'enthalpie standard de réaction de cette réaction. Commenter. Calculer l'énergie thermique libérée par la production de 1 kg de dichlore. Dans l'industrie, cette réaction est réalisée à plus de 400°C. Pourquoi ? 	

Exercice 6 – Pouvoir calorifique inférieur de l'éthanol
<ol style="list-style-type: none"> Écrire l'équation bilan de la réaction de combustion, en présence de dioxygène, d'une mole d'éthanol liquide $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ en dioxyde de carbone et en vapeur d'eau. Calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ de cette réaction à $T = 25^\circ\text{C}$. Commenter. <p>On appelle pouvoir calorifique inférieur (PCI) d'un combustible, l'énergie thermique libérée, à 25°C et 1 bar, lors de la réaction de combustion d'un kilogramme de ce combustible, quand l'eau est formée à l'état vapeur.</p> <ol style="list-style-type: none"> Calculer le PCI de l'éthanol exprimé en $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ d'éthanol consommé. <p>Un brûleur est alimenté à pression constante $p_0 = 1 \text{ bar}$ et à 25°C par 4 mol d'éthanol liquide et par 100 mol d'air. La réaction de combustion est totale et conduit à la formation de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau.</p> <ol style="list-style-type: none"> Calculer le nombre de moles de chaque composé dans le mélange en sortie de brûleur. Calculer la pression partielle d'eau dans ce mélange. En considérant que l'intégralité de la chaleur de combustion est reçue par les gaz de combustion, déterminer la température T_s des gaz sortant du brûleur.

Exercice 6 – Température de flamme (déjà traité dans le cours !)	Difficile 1 – Original 1
<p>On s'intéresse à la combustion du monoxyde de carbone selon la réaction : $2 \text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{CO}_2(\text{g})$</p> <p>On suppose qu'à l'instant initial les réactifs sont placés, à l'équilibre thermique, dans un réacteur calorifugé à la température ambiante de $T_0 = 298 \text{ K}$ et à la pression $P = 1 \text{ bar}$. On considère que, dans un premier temps, à l'instant initial, les réactifs sont seuls présents dans le réacteur et en proportions stoechiométriques. On place $n_0 = 1 \text{ mol}$ de monoxyde de carbone dans le réacteur.</p>	
<ol style="list-style-type: none"> Calculer l'enthalpie standard de réaction de cette réaction. Commenter. Calculer la température atteinte par le système. 	

On place toujours $n_0 = 1$ mol de monoxyde carbone dans le réacteur, mais cette fois la combustion se fait en proportions stœchiométriques mais en présence d'air.

3. Calculer l'enthalpie standard de réaction de cette réaction. Commenter.
4. Calculer la température atteinte par le système.

Exercice 7 – Pouvoir calorifique inférieur de l'éthanol

Difficile 2 – Original 2

7. Écrire l'équation bilan de la réaction de combustion, en présence de dioxygène, d'une mole d'éthanol liquide $C_2H_5OH(l)$ en dioxyde de carbone et en vapeur d'eau.
8. Calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ de cette réaction à $T = 25^\circ C$. Commenter.

On appelle pouvoir calorifique inférieur (PCI) d'un combustible, l'énergie thermique libérée, à $25^\circ C$ et 1 bar, lors de la réaction de combustion d'un kilogramme de ce combustible, quand l'eau est formée à l'état vapeur.

9. Calculer le PCI de l'éthanol exprimé en $kJ \cdot kg^{-1}$ d'éthanol consommé.

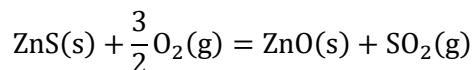
Un brûleur est alimenté à pression constante $p_0 = 1$ bar et à $25^\circ C$ par 4 mol d'éthanol liquide et par 100 mol d'air. La réaction de combustion est totale et conduit à la formation de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau.

10. Calculer le nombre de moles de chaque composé dans le mélange en sortie de brûleur.
11. Calculer la pression partielle d'eau dans ce mélange.
12. En considérant que l'intégralité de la chaleur de combustion est reçue par les gaz de combustion, déterminer la température T_s des gaz sortant du brûleur.

Exercice 8 – Métallurgie du Zinc

Difficile 2 – Original 2

Industriellement l'obtention du métal zinc se fait en deux étapes : transformation du sulfure de zinc, appelé « blende » $ZnS(s)$ en oxyde de zinc $ZnO(s)$, puis réduction de cet oxyde. La première étape est appelée « grillage » et s'effectue à 1350 K selon la réaction :



1. À l'aide des tables thermodynamiques fournies, calculer l'enthalpie standard de réaction à 298 K. du grillage. Quelle est la thermicité de la réaction ?

On cherche à déterminer si la réaction est auto-entretenu, c'est à dire si en la démarrant à 298 K, l'énergie thermique produite est suffisante pour porter le mélange réactionnel à 1350 K. On suppose dans un premier temps que la blende est pure, et on fait réagir 1 mol de blende avec la quantité d'air appropriée pour que $ZnS(s)$ et $O_2(g)$ soient en proportions stœchiométriques. On considère que la transformation est isobare, à $P = P^\circ$ et adiabatique.

2. Calculer la température T_F atteinte par le mélange réactionnel. Que peut-on en conclure sur le caractère auto-entretenu de cette réaction ?

En réalité, la blende n'est pas pure ; le minerai contient d'autres constituants, notamment de la silice $SiO_2(s)$.

3. Calculer, pour 1 mol de blende, le nombre de moles maximal n_{max} de $SiO_2(s)$ dans le minerai pour que la réaction de grillage soit auto-entretenu.
4. En déduire la fraction massique minimale w du minerai en blende pour que la réaction soit auto-entretenu.

Données : $M_{SiO_2} \approx 60,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ $M_{ZnS} \approx 97,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Exercice 9 – Le calcium dans l'industrie cimentière (PT 2009)

Difficile 3 – Original 2

On étudie dans cette partie quelques aspects de la chimie cimentière. L'élaboration des ciments se fait dans un four à partir d'un mélange de 80 % de calcaire $CaCO_3$ et de 20 % d'argile, qu'on considère comme un mélange composé d'alumine Al_2O_3 et de silice SiO_2 . Le composé majoritaire obtenu est Ca_3SiO_5 (noté C_3S par les cimentiers).

- Écrire l'équation de réaction notée (1) conduisant notamment à la formation de Ca_3SiO_5 solide à partir des seuls réactifs silice et calcaire. Quel sous-produit voit-on apparaître (il s'agit d'un corps pur composé) ?
- On donne les valeurs des enthalpies de formation standard à 298 K notées $\Delta_f H^\circ$.
 - Calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H_1^\circ$ de la réaction (1) à 298 K.
 - Calculer la chaleur qu'il faut fournir à pression constante et température constante ($P = P^\circ$ et $T = 298 \text{ K}$) à une tonne de calcaire CaCO_3 pour le transformer, par la réaction (1), en $\text{Ca}_3\text{SiO}_5(\text{s})$. Calculer la masse de $\text{CO}_2(\text{g})$ ainsi produite.
- 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 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ en Ca_3SiO_5 à la pression P° et à la température constante de 298 K ? On donne l'enthalpie standard de la réaction de combustion du méthane, écrite avec le nombre stœchiométrique (-1) pour $\text{CH}_4(\text{g})$: $\Delta_r H_2^\circ = -690 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
 - Quelle masse de dioxyde de carbone est ainsi produite ?

Données : $M_{\text{Ca}} \approx 40,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ $M_{\text{Fe}} \approx 55,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ $M_{\text{O}} \approx 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ $M_{\text{C}} \approx 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

III - APPROXIMATION D'ELLINGHAM

Exercice 10 – Combustion du méthane et état physique de l'eau	Difficile 2 – Original 1
<p>On s'intéresse à la combustion du méthane dans le dioxygène selon l'équation de réaction :</p> $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ <ol style="list-style-type: none"> Préciser la valeur de l'enthalpie standard de formation de $\text{O}_2(\text{g})$ à 298 K en justifiant. En déduire la valeur de l'enthalpie standard de réaction de la combustion du méthane à 298 K. Comment peut-on qualifier cette réaction ? Rappeler l'hypothèse d'Ellingham (sous laquelle on se placera dans la suite). <p>On considère une enceinte de volume $V = 1 \text{ m}^3$ de méthane gazeux pris à 298 K sous $p = p^\circ = 1 \text{ bar}$.</p> <ol style="list-style-type: none"> Calculer l'énergie libérée par la combustion complète de ce méthane à T, p fixés. Si la combustion se fait dans l'air, le résultat obtenu change-t-il ? <p>La réaction se fait maintenant dans une enceinte adiabatique, à pression constante en présence d'air. L'enthalpie standard de réaction vaut alors : $\Delta_r H^\circ = -805,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (l'eau est passée sous forme gazeuse).</p> <ol style="list-style-type: none"> En déduire l'enthalpie de formation de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$. La quantité d'air présente étant suffisante pour assurer les proportions stœchiométriques à la réaction, calculer la température de flamme de cette réaction. 	

Exercice 11 – Chimie du soufre (PT 2012)	Difficile 2 – Original 1
<p>L'oxydation du $\text{SO}_2(\text{g})$ est une étape importante de synthèse industrielle de l'acide sulfurique. On utilise, dans l'industrie, le dioxygène de l'air. Cette réaction (en phase gazeuse) se fait vers $T = 700 \text{ K}$ sous une pression de 1 bar selon :</p> $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{SO}_3$ <ol style="list-style-type: none"> Calculer, à $T = 298 \text{ K}$, l'enthalpie standard de réaction, $\Delta_r H^\circ(298 \text{ K})$. Calculer, à $T = 700 \text{ K}$, l'enthalpie standard de réaction, $\Delta_r H^\circ(700 \text{ K})$. Commenter. <p>On part de 10 mol de SO_2, 10 mol de O_2, et 40 mol de N_2. À $T = 700 \text{ K}$, on obtient à l'équilibre 9,0 mol de SO_3.</p> <ol style="list-style-type: none"> Donner l'avancement ξ de la réaction, et la composition du système à l'équilibre. On suppose que la réaction se déroule dans un réacteur monobare adiabatique. Expliquer comment calculer la température finale du système T_f, puis effectuer le calcul. <p>Données : la température d'ébullition du trioxyde de soufre SO_3 est de 45°C. Sa chaleur latente est $l_{\text{vap}} \approx 41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$</p>	