

# CORRECTION TD THERMOCHEMIE

Tout dépend des données que l'on a. Trois possibilités associées ou pas (transformation de réactifs et produits ; changement de température ; changement d'état).

## Exercice 1 (20 minutes)

On considère la réaction de chloration totale du méthane d'équation :

$\text{CH}_{4(g)} + 4 \text{Cl}_{2(g)} = \text{CCl}_{4(g)} + 4 \text{HCl}_{(g)}$  dont l'enthalpie standard de réaction vaut  $-401,08 \text{ kJ.mol}^{-1}$  à 298 K.

Calculer cette grandeur à 600 K.

Données :  $C_p^0 \text{ (J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$  :  $\text{CH}_{4(g)}$  : 35,71 ;  $\text{Cl}_{2(g)}$  : 33,93 ;  $\text{CCl}_{4(g)}$  : 83,51 ;  $\text{HCl}_{(g)}$  : 29,12.

### Correction

Trouver une loi qui relie  $\Delta_r H^0$  et  $C_p^0$

$$\text{Kirchhoff : } \frac{d\Delta_r H^0(T)}{dT} = \Delta_r C_p^0(T)$$

$$\text{Intégration : } \int_{\Delta_r H^0(T_1)}^{\Delta_r H^0(T_2)} d\Delta_r H^0(T) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^0(T).dT$$

$$\text{Or : } \Delta_r C_p^0(T) = \sum_i \mu_i.C_{p,i}^0(T) = -35,71 - 4 \times 33,93 + 83,51 + 4 \times 29,12 = 28,56 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r C_p^0(T) = \text{cste à sortir de l'intégrale : } \Delta_r H^0(T_2) - \Delta_r H^0(T_1) = \Delta_r C_p^0.(T_2 - T_1)$$

$$\text{Ainsi : } \Delta_r H^0(T_2) = \Delta_r H^0(T_1) + \Delta_r C_p^0.(T_2 - T_1)$$

$$\text{AN : } \Delta_r H^0(600) = -401,08.10^3 + 28,56 \times (600 - 298) = -392,45.10^3 \text{ J.mol}^{-1}$$

## Exercice 2 (10 minutes)

On considère la combustion du méthane dont l'équation est :  $\text{CH}_{4(g)} + 2 \text{O}_{2(g)} = \text{CO}_{2(g)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(g)}$

Calculer l'enthalpie standard de réaction à 1500 K.

Données :  $\Delta_r H^0(25^\circ\text{C}) = -758,23 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$$C_p^0(T) : - \text{CH}_{4(g)} : 23,64 + 47,86.10^{-3} T - 1,92.10^5 T^{-2}$$

$$- \text{O}_{2(g)} : 30,54 + 10,29.10^{-3} T$$

$$- \text{CO}_{2(g)} : 29,96 + 4,18.10^{-3} T - 1,67.10^5 T^{-2}$$

$$- \text{H}_2\text{O}_{(g)} : 44,22 + 8,79.10^{-3} T - 8,62.10^5 T^{-2}$$

### Correction

$C_p^0(T)$  fonction de la température donc cette fois ci à laisser dans l'intégrale (seule différence avec l'exercice 1).

$$\Delta_r C_p^0(T) = \sum_i \mu_i.C_{p,i}^0(T) = 33,68 - 46,68.10^{-3}.T - 16,99.10^5.T^{-2}$$

$$\text{Ainsi : } \int_{\Delta_r H^0(T_1)}^{\Delta_r H^0(T_2)} d\Delta_r H^0(T) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^0(T).dT \text{ donne :}$$

$$\int_{\Delta_r H^0(T_1)}^{\Delta_r H^0(T_2)} d\Delta_r H^0(T) = \int_{T_1}^{T_2} (33,68 - 46,68.10^{-3}.T - 16,99.10^5.T^{-2})dT$$

Rappel : Primitive de  $x^n : \frac{1}{n+1} x^{n+1}$

$$\Delta_r H^0(T_2) - \Delta_r H^0(T_1) = \left[ 33,68T - \frac{46,68.10^{-3}T^2}{2} + 16,99.10^5 T^{-1} \right]_{T_1 \rightarrow T_2}$$

$$\Delta_r H^0(T_2) = \Delta_r H^0(T_1) + \left[ 33,68(T_2 - T_1) - \frac{46,68 \cdot 10^{-3}(T_2^2 - T_1^2)}{2} + 16,99 \cdot 10^5(T_2^{-1} - T_1^{-1}) \right]$$

$$\text{AN : } \Delta_r H^0(1500) = -757,62 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

### Exercice 3 (20 minutes)

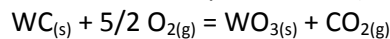
Le carbure de tungstène est utilisé en raison de ses propriétés mécaniques exceptionnelles. L'énergie interne standard de la réaction de combustion d'une mole de carbure de tungstène en dioxyde de carbone et en trioxyde de tungstène (solide) a été déterminée à 298 K dans une bombe calorimétrique. Elle est égale à  $-1191,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

- 1) Calculer l'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H^0$  à 298 K.
- 2) Calculer le transfert thermique entre le milieu extérieur et un système où on réalise, à température et à pression constante, l'oxydation complète d'une masse  $m = 1400 \text{ g}$  de carbure de tungstène. Dans quel sens s'effectue le transfert ?

Données :  $M(W) : 183,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $M(C) : 12,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

#### Correction

- 1) Trouver une loi qui relie  $\Delta_r U^0(298)$  et  $\Delta_r H^0(298)$  :



$$\Delta_r H^0 - \Delta_r U^0 = R \cdot T \cdot \sum \mu_{i,gaz}$$

$$\text{Or : } \sum \mu_{i,gaz} = \mu(\text{O}_2) + \mu(\text{CO}_2) = -5/2 + 1 = -3/2$$

$$\Delta_r H^0(298) = \Delta_r U^0(298) + R \cdot T \cdot \sum \mu_{i,g} = -1191,9 \cdot 10^3 + 8,314 \times 298 \times (-3/2) = -1195,6 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- 2) Transfert thermique =  $Q$  en J

$$\text{A P = cste : } Q = \Delta H^0 \text{ (1}^{\text{er}} \text{ principe)}$$

$$\text{Or : } \Delta H^0 = \Delta_r H^0 \cdot \Delta x \text{ (} \neq \text{ entre pour 1 mole et pour une réaction)}$$

$\Delta x$  = variation d'avancement entre le début et la fin de la réaction

La combustion est ici totale, on part de  $x = 0$  et on arrive à  $x = x_{\text{max}}$  donc  $\Delta x = x_{\text{max}} = n_{\text{WC}}$

$$\text{Ainsi : } Q = \Delta_r H^0 \cdot n_{\text{WC}} = \Delta_r H^0 \cdot (m_{\text{WC}}/M_{\text{WC}}) = -1195,6 \cdot 10^3 \cdot (1400/183,9) = -8544,4 \cdot 10^3 \text{ J}$$

Le transfert est négatif donc cette énergie est libérée par le milieu réactionnel vers le milieu extérieur. La réaction est exothermique.

### Exercice 4 (20 minutes)

Afin de pouvoir effectuer l'enrichissement isotopique de l'uranium, il est nécessaire de passer par l'hexafluorure d'uranium  $\text{UF}_6$ . Le dioxyde d'uranium est d'abord transformé en tétrafluorure d'uranium, puis le tétrafluorure est transformé en hexafluorure par le difluor sous la pression d'1 bar par la réaction quantitative suivante :  $\text{UF}_{4(s)} + \text{F}_{2(g)} \rightarrow \text{UF}_{6(g)}$ .

Les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques et la réaction est initiée à 373 K dans un réacteur adiabatique. Calculer la température maximale atteinte dans le réacteur à l'issue de cette réaction.

Données :  $\Delta_r H^0(373\text{K}) = -260 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $C_p^0(\text{UF}_{6(g)}) = 145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

#### Correction

Au cours de la transformation, température et avancement varient simultanément. En utilisant le fait que les variations d'une fonction d'état sont indépendantes du chemin suivi, on décompose la transformation en 2 étapes qui se suivent : la 1<sup>ère</sup> fait varier  $x$  seul, à  $T$  constante. La 2<sup>ème</sup> étape fait varier  $T$  seule, à  $x$  constant.

1<sup>ère</sup> étape : la réaction a lieu à  $T$  constante

$$\text{Le mélange est stœchiométrique donc : } n(\text{UF}_4) = n(\text{F}_2) = n_1$$

$$\text{Comme : } \Delta H^0 = \Delta_r H^0 \cdot \Delta x$$

$$\text{Alors : } \Delta H^0_1 = n_1 \cdot \Delta_r H^0(373)$$

2<sup>ème</sup> étape : montée en température à  $x$  constant (Kirchhoff)

$$\Delta H^0_2 = \Delta H^0(T_2) - \Delta H^0(T_1) = \int_{373}^{T_f} \Delta C_p^0(T) \cdot dT$$

A ce moment précis, la réaction a déjà eu lieu (1<sup>ère</sup> étape), il n'y a donc plus qu'UF<sub>6</sub> dans le système.

Soit :  $\Delta C_p^0 = n_1 \cdot C_p^0(\text{UF}_6)$  (constante à sortir de l'intégrale)

Ainsi :  $\Delta H^0_2 = n_1 \cdot C_p^0(\text{UF}_6) \cdot (T_f - 373)$

A P = cste : Q = ΔH<sup>0</sup> (1<sup>er</sup> principe). Travaillant en adiabatique, Q = 0, donc : ΔH<sup>0</sup> = 0.

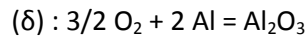
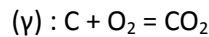
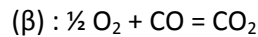
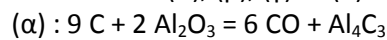
Ainsi :  $\Delta H^0 = \Delta H^0_1 + \Delta H^0_2 = n_1 \cdot \Delta_r H^0(373) + n_1 \cdot C_p^0(\text{UF}_6) \cdot (T_f - 373) = 0$

Soit :  $\Delta_r H^0(373) + C_p^0(\text{UF}_6) \cdot (T_f - 373) = 0$

$$\text{Donc : } T_f = \frac{-\Delta_r H^0(373)}{C_p^0(\text{UF}_6)} + 373 = \frac{260 \cdot 10^3}{145} + 373 = 2166 \text{ K}$$

### Exercice 5 (10 minutes)

1) Montrer que la réaction (1) :  $3 \text{ C}_{(s)} + 4 \text{ Al}_{(s)} \rightarrow \text{Al}_4\text{C}_{3(s)}$  peut être considérée comme une combinaison linéaire des réactions (α), (β), (γ) et (δ).



2) En déduire l'enthalpie standard de la réaction (1). Cette réaction est-elle endo ou exothermique ?

Données :

$$\Delta_r H^0 = 2559,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^0 = -393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^0 = -283,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^0 = -1675,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

### Correction

1) On remarque que (1) = (α) + 6.(β) – 6.(γ) + 2.(δ)

Exemple de résolution avec le carbone :

Si on regarde l'équation globale, nous avons 3C.

Seules les équations (γ) et (α) expriment le C seul.

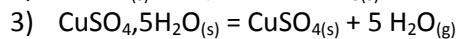
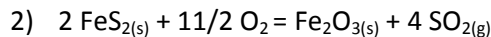
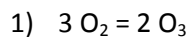
Si on soustrait 6(γ) à (α) nous obtenons les 3C de l'équation globale.

Procéder ainsi pour le reste des éléments.

2) Donc, d'après la loi de Hess :  $\Delta_r H^0_1 = \Delta_r H^0_\alpha + 6 \cdot \Delta_r H^0_\beta - 6 \cdot \Delta_r H^0_\gamma + 2 \cdot \Delta_r H^0_\delta = -129,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
< 0 : réaction exothermique

### Exercice 6

Déterminer Δ<sub>r</sub>H<sup>0</sup> à 298 K pour les réactions suivantes :



Données :

Δ<sub>f</sub>H<sup>0</sup> (kJ.mol<sup>-1</sup>) à 298 K : O<sub>2(g)</sub> = 0 (O<sub>2</sub> gazeux est l'état standard de référence de l'élément oxygène) ;

O<sub>3(g)</sub> = 142,7 ; FeS<sub>2(s)</sub> = -178,2 ; Fe<sub>2</sub>O<sub>3(s)</sub> = -822,2 ; SO<sub>2(g)</sub> = -296,8 ; CuSO<sub>4,5H<sub>2</sub>O<sub>(s)</sub></sub> = -2278,0 ; CuSO<sub>4(s)</sub> = -771,4 ; H<sub>2</sub>O<sub>(g)</sub> = -251,83

### Correction

$$1) \quad \Delta_r H^0 = \sum \mu_i \cdot \Delta_f H^0_i = -3 \cdot \Delta_f H^0(\text{O}_{2,g}) + 2 \cdot \Delta_f H^0(\text{O}_{3,g}) = 2 \times 142,7 = 285,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$2) \quad \Delta_r H^0 = -2 \cdot \Delta_f H^0(\text{FeS}_{2,s}) - 11/2 \cdot \Delta_f H^0(\text{O}_{2,g}) + \Delta_f H^0(\text{Fe}_2\text{O}_{3,s}) + 4 \cdot \Delta_f H^0(\text{SO}_{2,g}) = -1653 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$3) \quad \Delta_r H^0 = -\Delta_f H^0(\text{CuSO}_{4,5\text{H}_2\text{O},s}) + \Delta_f H^0(\text{CuSO}_{4,s}) + 5 \cdot \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O},g) = 247,45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (Ici H}_2\text{O gazeux n'est pas l'état standard de référence de l'eau qui est l'état liquide)}$$

### Exercice 7 (15 minutes)

On considère la réaction de réduction de l'oxyde de magnésium par le carbone :



Selon la température finale  $T_2$ , le métal obtenu est solide, liquide ou gazeux. Sous la pression de 101,3 kPa, le magnésium fond à 651°C et bout à 1107°C. Les enthalpies molaires standards de fusion et de vaporisation sont respectivement de 8,96 et de 136,0 kJ.mol<sup>-1</sup>. Exprimer l'enthalpie de réaction en fonction de la température finale  $T_2$ .

Données :

$\Delta_f H^0$  (kJ.mol<sup>-1</sup>) à 298 K et  $C_p^0$  (J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>) :

$\text{CO}_{(g)} : \Delta_f H^0 = -110,52 ; C_p^0 = 32,4$

$\text{MgO}_{(s)} : \Delta_f H^0 = -601,83 ; C_p^0 = 37,8$

$\text{C}_{(\text{graphite})} : C_p^0 = 22,2$

$\text{Mg} : C_p^0(s) = 23,9 ; C_p^0(l) = 32,5 ; C_p^0(g) = 21,0.$

### Correction

- Si  $T < T_{\text{fus}}(\text{Mg}, s)$ , c'est-à-dire si  $T < 651^\circ\text{C}$  :  $\text{MgO}_{(s)} + \text{C}_{(\text{graph})} \rightarrow \text{Mg}_{(s)} + \text{CO}_{(g)}$   
1<sup>ère</sup> étape : la réaction a lieu à T constante  
 $\Delta_r H^0_1(298) = -\Delta_f H^0(\text{MgO}, s) - \Delta_f H^0(\text{C}, \text{graph}) + \Delta_f H^0(\text{Mg}, s) + \Delta_f H^0(\text{CO}, g) = 491,31 \text{ kJ.mol}^{-1}$   
2<sup>ème</sup> étape : montée en température à x constant (Kirchhoff)  
 $\Delta_r H^0_2(T) = \Delta_r H^0(T_2) - \Delta_r H^0(T_1) = \Delta_r C_p^0 \cdot (T_2 - T_1)$   
 $\Delta_r C_p^0 = \sum \mu_i \cdot C_{p,i}^0$ , donc :  $\Delta_r C_p^0 = -3,7 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$   
Ainsi :  $\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0_1(T) + \Delta_r H^0_2(T) = 491,31 \cdot 10^3 - 3,7 \cdot (T_2 - 298) = 492,4 \cdot 10^3 - 3,7 \cdot T_2 \text{ en J.mol}^{-1}$
- Si  $T_{\text{fus}}(\text{Mg}, s) < T < T_{\text{vap}}(\text{Mg}, l)$ , c'est-à-dire si  $651^\circ\text{C} < T < 1107^\circ\text{C}$  :  $\text{MgO}_{(s)} + \text{C}_{(\text{graph})} \rightarrow \text{Mg}_{(l)} + \text{CO}_{(g)}$   
Il faut rajouter le fait qu'il y a un changement d'état, le Mg passe à l'état liquide.  
Ainsi :  $\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(651^\circ\text{C}) + \Delta_r C_p^0 \cdot (T_2 - T_{\text{fus}}) + \Delta_{\text{fus}} H^0(\text{Mg}, s)$   
Or :  $\Delta_r H^0(651^\circ\text{C}) = \Delta_r H^0(924\text{K}) = 492,4 \cdot 10^3 - 3,7 \times 924 = 488,98 \text{ kJ.mol}^{-1}$   
 $\Delta_r C_p^0 = 4,9 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$   
 $\Delta_{\text{fus}} H^0(\text{Mg}, s) = 8,96 \text{ kJ.mol}^{-1}$   
Ainsi :  $\Delta_r H^0(T) = 493,5 \cdot 10^3 + 4,9 \cdot T_2 \text{ en J.mol}^{-1}$
- Si  $T > T_{\text{vap}}(\text{Mg}, l)$ , c'est-à-dire si  $T > 1107^\circ\text{C}$  :  $\text{MgO}_{(s)} + \text{C}_{(\text{graph})} \rightarrow \text{Mg}_{(g)} + \text{CO}_{(g)}$   
 $\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(1107^\circ\text{C}) + \Delta_r C_p^0 \cdot (T_2 - T_{\text{vap}}) + \Delta_{\text{vap}} H^0(\text{Mg}, l)$   
Or :  $\Delta_r H^0(1107^\circ\text{C}) = \Delta_r H^0(1380\text{K}) = 493,5 \cdot 10^3 + 4,9 \times 1380 = 500,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$   
 $\Delta_r C_p^0 = -6,6 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$   
 $\Delta_{\text{vap}} H^0(\text{Mg}, l) = 136,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$   
Ainsi :  $\Delta_r H^0(T) = 645,4 \cdot 10^3 - 6,6 \cdot T_2 \text{ en J.mol}^{-1}$

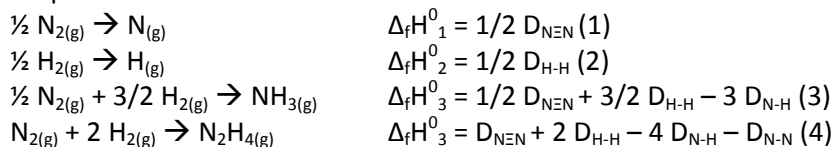
### Exercice 8 (15 minutes)

A 298 K, les enthalpies standard de formation  $\Delta_f H^0$  de  $\text{N}_{(g)}$ ,  $\text{H}_{(g)}$ , de l'ammoniac  $\text{NH}_{3(g)}$  et de l'hydrazine  $\text{N}_2\text{H}_{4(g)}$  sont respectivement en kJ.mol<sup>-1</sup> : 472,70 ; 218,0 ; -45,94 ; 95,42.

Calculer les énergies de liaisons N-H et N-N.

### Correction

Les enthalpies standard de formation sont définies pour un coefficient stœchiométrique de 1 pour l'espèce formée. Ainsi :



De (3) on trouve :

$$D_{\text{N}-\text{H}} = \frac{1/2 \cdot D_{\text{N}\equiv\text{N}} + 3/2 \cdot D_{\text{H}-\text{H}} - \Delta_f H^0_3}{3} = \frac{\Delta_f H^0_1 + 3 \cdot \Delta_f H^0_2 - \Delta_f H^0_3}{3} = 390,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

De (4) on trouve :

$$D_{\text{N}-\text{N}} = D_{\text{N}\equiv\text{N}} + 2 \cdot D_{\text{H}-\text{H}} - 4 \cdot D_{\text{N}-\text{H}} - \Delta_f H^0_4 = 158,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$