CORRECTION TD THERMOCHIMIE

Exercice 1

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

CH4(g) + 4 Cl2(g) = CCl4(g) + 4 HCl(g) dont l’enthalpie standard de réaction vaut -401,08 kJ.mol-1 à 298 K.

Calculer cette grandeur à 600 K.

Données : Cp0 (J.K-1.mol-1) : CH4(g) : 35,71 ; Cl2(g) : 33,93 ; CCl4(g) : 83,51 ; HCl(g) : 29,12.

Correction

Trouver une loi qui relie ΔrH0 et Cp0

Kirchhoff : 

Intégration : 

Or : J.mol-1.K-1

ΔrCp0(T) = cste à sortir de l’intégrale : 

Ainsi : 

AN : ΔrH0(600) = -401,08.103 + 28,56 x (600 – 298) = -392,45.103 J.mol-1

Exercice 2

On considère la combustion du méthane dont l’équation est : CH4(g) + 2 O2(g) = CO2(g) + 2 H2O(g)

Calculer l’enthalpie standard de réaction à 1500 K.

Données : ΔrH0(25°C) = -758,23 kJ.mol-1

Cp0(T) : - CH4(g) : 23,64 + 47,86.10-3 T – 1,92.105 T-2

- O2(g) : 30,54 + 10,29.10-3 T

- CO2(g) : 29,96 + 4,18.10-3 T – 1,67.105 T-2

- H2O(g) : 44,22 + 8,79.10-3 T – 8,62.105 T-2

Correction

Cp0(T) fonction de la température donc cette fois ci à laisser dans l’intégrale (seule différence avec l’exercice 1).



Ainsi :  donne :



Rappel : Primitive de  :

T1→T2



AN : ΔrH0(1500) = -772,70.103 J.mol-1

Exercice 3

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 kJ.mol-1.

1. Calculer l’enthalpie standard de réaction ΔrH0 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 g de carbure de tungstène. Dans quel sens s’effectue le transfert ?

Données : M(W) : 183,9 g.mol-1 ; M(C) : 12,0 g.mol-1.

Correction

1. Trouver une loi qui relie ΔrU0(298) et ΔrH0(298) :

WC(s) + 5/2 O2(g) = WO3(s) + CO2(g)

ΔrH0 - ΔrU0 = R.T.Σμi,gaz

Or : Σμi,gaz = μ(O2) + μ(CO2) = -5/2 + 1 = -3/2

ΔrH0(298) = ΔrU0(298) + R.T.Σμi,g = -1191,9.103 + 8,314 x 298 x (-3/2) = -1195,6.103 J.mol-1

1. Transfert thermique = Q en J

A P = cste : Q = ΔH0 (1er principe)

Or : ΔH0 = ΔrH0.Δx (≠ entre pour 1 mole et pour une réaction)

Δx = 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 = xmax donc Δx = xmax = nwc

Ainsi : Q = ΔrH0.nWC = ΔrH0.(mWC/MWC) = -1195,6.103.(1400/195,9) = -8544,4.103 J

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

Exercice 4

Afin de pouvoir effectuer l’enrichissement isotopique de l’uranium, il est nécessaire de passer par l’hexafluorure d’uranium UF6. 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 : UF4(s) + F2(g) 🡪 UF6(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 : ΔrH0(373K) = -260 kJ.mol-1 et Cp0(UF6(g)) = 145 J.K-1.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 1ère fait varier x seul, à T constante. La 2ème étape fait varier T seule, à x constant.

1ère étape : la réaction a lieu à T constante

Le mélange est stœchiométrique donc : n(UF4) = n(F2) = n1

Comme : ΔH0 = ΔrH0.Δx

Alors : ΔH01 = n1.ΔrH0(373)

2ème étape : montée en température à x constant (Kirchhoff)



A ce moment précis, la réaction a déjà eu lieu (1ère étape), il n’y a donc plus qu’UF6 dans le système.

Soit : ΔC0p = n1.Cp0(UF6) (constante à sortir de l’intégrale)

Ainsi : ΔH02 = n1.Cp0(UF6).(Tf – 373)

A P = cste : Q = ΔH0 (1er principe). Travaillant en adiabatique, Q = 0, donc : ΔH0 = 0.

Ainsi : ΔH0 = ΔH01 + ΔH02 = n1.ΔrH0(373) + n1.Cp0(UF6).(Tf – 373) = 0

Soit : ΔrH0(373) + Cp0(UF6).(Tf – 373) = 0

Donc : 

Exercice 5

1. Montrer que la réaction (1) : 3 C(s) + 4 Al(s) 🡪 Al4C3(s) peut être considérée comme une combinaison linéaire des réactions (α), (β), (γ) et (δ).

(α) : 9 C + 2 Al2O3 = 6 CO + Al4C3

(β) : ½ O2 + CO = CO2

(γ) : C + O2 = CO2

(δ) : 3/2 O2 + 2 Al = Al2O3

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

Données :

ΔrαH0 = 2559,0 kJ.mol-1

ΔrβH0 = -283,0 kJ.mol-1

ΔrγH0 = -393,5 kJ.mol-1

ΔrδH0 = -1675,7 kJ.mol-1

Correction

1. On remarque que (1) = (α) + 6.(β) – 6.(γ) + 2.(δ)
2. Donc, d’après la loi de Hess : ΔrH01 = ΔrH0α + 6.ΔrH0β – 6.ΔrH0γ + 2.ΔrH0δ = -129,4 kJ.mol-1

< 0 : réaction exothermique

Exercice 6

Déterminer ΔrH0 à 298 K pour les réactions suivantes :

1. 3 O2 = 2 O3
2. 2 FeS2(s) + 11/2 O2 = Fe2O3(s) + 4 SO2(g)
3. CuSO4,5H2O(s) = CuSO4(s) + 5 H2O(g)

Données :

ΔfH0 (kJ.mol-1) à 298 K : O2(g) = 0 (O2 gazeux est l’état standard de référence de l’élément oxygène) ; O3(g) = 142,7 ; FeS2(s) = -178,2 ; Fe2O3(s) = -822,2 ; SO2(g) = -296,8 ; CuSO4,5H2O(s) = -2278,0 ; CuSO4(s) = -771,4 ; H2O(g) = -251,83

Correction

1. ΔrH0 = Σμi.ΔfH0i = -3.~~Δ~~~~f~~~~H~~~~0~~~~(O~~~~2~~~~,g)~~ + 2.ΔfH0(O3,g) = 2 x 142,7 = 285,4 kJ.mol-1
2. ΔrH0 = -2.ΔfH0(FeS2,s) – 11/2.~~Δ~~~~f~~~~H~~~~0~~~~(O~~~~2~~~~,g)~~ + ΔfH0(Fe2O3,s) + 4.ΔfH0(SO2,g) = -1653 kJ.mol-1
3. ΔrH0 = -ΔfH0(CuSO4,5H2O,s) + ΔfH0(CuSO4,s) + 5.ΔfH0(H2O,g) = 247,45 kJ.mol-1 (Ici H2O gazeux n’est pas l’état standard de référence de l’eau qui est l’état liquide)

Exercice 7

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

MgO(s) + C(graphite) = Mg + CO(g).

Selon la température finale T2, 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-1. Exprimer l’enthalpie de réaction en fonction de la température finale T2.

Données :

ΔfH0 (kJ.mol-1) à 298 K et Cp0 (J.K-1.mol-1) :

CO(g) : ΔfH0 = -110,52 ; Cp0 = 32,4

MgO(s) : ΔfH0 = -601,83 ; Cp0 = 37,8

C(graphite) : Cp0 = 22,2

Mg : Cp0(s) = 23,9 ; Cp0(l) = 32,5 ; Cp0(g) = 21,0.

Correction

* Si T < Tfus(Mg,s), c'est-à-dire si T < 651°C : MgO(s) + C(graph) 🡪 Mg(s) + CO(g)

1ère étape : la réaction a lieu à T constante

ΔrH01(298) = -ΔfH0(MgO,s) - ~~Δ~~~~f~~~~H~~~~0~~~~(C,graph) + Δ~~~~f~~~~H~~~~0~~~~(Mg,s)~~ + ΔfH0(CO,g) = 491,31 kJ.mol-1

2ème étape : montée en température à x constant (Kirchhoff)

ΔrH02(T) = ΔrH0(T2) - ΔrH0(T1) = ΔrCp0.(T2 – T1)

ΔrCp0 = Σμi.Cp,i0, donc : ΔrCp0 = -3,7 J.mol-1.K-1

Ainsi : ΔrH0(T) = ΔrH01(T) + ΔrH02(T) = 491,31.103 – 3,7.(T2 – 298) = 492,4.103 – 3,7.T2 en J.mol-1

* Si Tfus(Mg,s) < T < Tvap(Mg,l), c'est-à-dire si 651°C < T < 1107 °C : MgO(s) + C(graph) 🡪 Mg(l) + CO(g)

Il faut rajouter le fait qu’il y a un changement d’état, le Mg passe à l’état liquide.

Ainsi : ΔrH0(T) = ΔrH0(651°C) + ΔrCp0.(T2 – Tfus) + ΔfusH0(Mg,s)

Or : ΔrH0(651°C) = ΔrH0(924K) = 492,4.103 – 3,7 x 924 = 488,98 kJ.mol-1

ΔrCp0 = 4,9 J.mol-1.K-1

ΔfusH0(Mg,s) = 8,96 kJ.mol-1

Ainsi : ΔrH0(T) = 493,5.103 + 4,9.T2 en J.mol-1

* Si T > Tvap(Mg,l), c'est-à-dire si T > 1107°C : MgO(s) + C(graph) 🡪 Mg(g) + CO(g)

ΔrH0(T) = ΔrH0(1107°C) + ΔrCp0.(T2 – Tvap) + ΔvapH0(Mg,l)

Or : ΔrH0(1107°C) = ΔrH0(1380K) = 493,5.103 + 4,9 x 1380 = 500,3 kJ.mol-1

ΔrCp0 = -6,6 J.mol-1.K-1

ΔvapH0(Mg,l) = 136,0 kJ.mol-1

Ainsi : ΔrH0(T) = 645,4.103 – 6,6.T2 en J.mol-1

Exercice 8

A 298 K, les enthalpies standard de formation ΔfH0 de N(g), H(g), de l’ammoniac NH3(g) et de l’hydrazine N2H4(g) sont respectivement en kJ.mol-1 : 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 :

½ N2(g) 🡪 N(g) ΔfH01 = 1/2 DNΞN (1)

½ H2(g) 🡪 H(g) ΔfH02 = 1/2 DH-H (2)

½ N2(g) + 3/2 H2(g) 🡪 NH3(g) ΔfH03 = 1/2 DNΞN + 3/2 DH-H – 3 DN-H (3)

N2(g) + 2 H2(g) 🡪 N2H4(g) ΔfH03 = DNΞN + 2 DH-H – 4 DN-H – DN-N (4)

De (3) on trouve :

kJ.mol-1

De (4) on trouve :

kJ.mol-1