

□ 1 – Enthalpie standard de formation d'un ion

On donne les enthalpies standard de formation à 298 K

- de $\text{NaCl}_{(s)}$: $\Delta_f H^\circ(\text{NaCl}_{(s)}) = -411 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- de $\text{HCl}_{(g)}$: $\Delta_f H^\circ(\text{HCl}_{(g)}) = -92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

et les enthalpies standard de dissolution à 298 K

- de $\text{NaCl}_{(s)}$: $\Delta_{\text{diss}}(\text{NaCl}_{(s)}) = +3,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- de $\text{HCl}_{(g)}$: $\Delta_{\text{diss}}(\text{HCl}_{(g)}) = -75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Sachant que, par convention, l'enthalpie standard de formation de l'ion H_{aq}^+ est prise nulle, calculer les enthalpies standard de formation des ions Cl_{aq}^- et Na_{aq}^+ .

□ 2 – Enthalpie molaire standard de formation

On se propose d'écrire l'équation-bilan dont l'enthalpie standard de réaction correspond à l'enthalpie standard de formation du produit à 25 °C. Relever les erreurs correspondantes :

1. $\text{CO}_{(g)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} = \text{CO}_{2(g)}$
2. $\text{C}_{\text{diamant}} + 2\text{H}_{2(g)} = \text{CH}_{4(g)}$
3. $\text{H}_{2(g)} + \text{Br}_{2(l)} = 2\text{HBr}_{(g)}$
4. $\text{H}_{2(g)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} = \text{H}_2\text{O}_{(g)}$

□ 3 – Combustion de l'acétylène – d'après Mines-Ponts

À traiter sans calculatrice.

On étudie la combustion de l'éthyne (ou acétylène) $\text{C}_2\text{H}_{2(g)}$ qui est une réaction avec le dioxygène conduisant à la formation de dioxyde de carbone gazeux et d'eau vapeur.

1. Écrire la réaction de combustion de l'éthyne avec le coefficient stoechiométrique de l'éthyne égale à 1.

On étudie la combustion d'un mélange stoechiométrique air/éthyne. Les gaz entrent à la température $T = 298 \text{ K}$ à la pression $p^\circ = 1 \text{ bar}$ dans la flamme et on considèrera que le système évolue de manière adiabatique. On supposera que l'air est constitué à 80% de diazote et à 20% de dioxygène (fractions molaires).

2. Exprimer, en fonction des données, l'enthalpie standard de la réaction de combustion de l'éthyne $\Delta_r H_{\text{comb}}^\circ$ à 298 K.
3. À l'aide d'un chemin thermodynamique que l'on explicitera, calculer la température des gaz après combustion complète sous pression constante de 1 bar, appelée température de flamme.

Espèce	$\text{CO}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{C}_2\text{H}_{2(g)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{N}_{2(g)}$
$\Delta_f H^\circ (298 \text{ K}) \text{ en } \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-390	-240	230	0	0
$C_p^\circ \text{ en } \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	40	40	40	30	30

□ 4 – Réduction de l'oxyde de chrome par l'aluminium – d'après Mines-Ponts

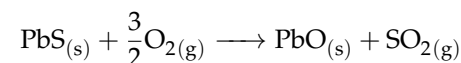
À traiter sans calculatrice

1. Écrire l'équation-bilan de la réduction de l'oxyde de chrome (III) $\text{Cr}_2\text{O}_{3(s)}$ par l'aluminium, sachant qu'il y a formation d'alumine $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$ (on prendra un coefficient stoechiométrique égal à 1 pour l'oxyde de chrome). L'enthalpie standard de cette réaction est $\Delta_r H^\circ = -560 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
2. On mélange 0,90 mol d'oxyde de chrome (III) et 1,80 mol d'aluminium, à 300 K. On amorce la réaction, qui est alors instantanée et totale.
 - (a) Quelle est la quantité de chrome obtenue ?
 - (b) On suppose que l'enthalpie dégagée par la réaction est théoriquement suffisante pour que le chrome et l'alumine se trouvent en totalité à l'état liquide en fin de réaction. Calculer la température finale atteinte. L'hypothèse de calcul est-elle correcte ?
 - (c) Sachant que la densité de l'alumine liquide est nettement inférieure à celle du chrome liquide, pourquoi est-il intéressant, industriellement, d'obtenir le chrome et l'alumine à l'état liquide ?

	Chrome (liquide ou solide)	Alumine (liquide ou solide)
$\Delta_{\text{fus}} H^\circ \text{ en } \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	20	110
$C_p^\circ \text{ en } \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	40	120
$T_{\text{fus}} (^\circ\text{C})$	1910	2050

□ 5 – Grillage du plomb

Le minerai de plomb contient essentiellement de la galène (PbS). L'élimination du soufre passe par l'opération de grillage



Afin de décomposer PbSO_4 qui se forme au cours du grillage, la température doit au moins être égale à 950 °C. Il faut cependant éviter d'atteindre la température de fusion de PbS 1114 °C.

1. Exprimer puis calculer l'enthalpie standard de la réaction à 298 K et commenter.
2. À 1223 K, $\Delta_r H^\circ = -421 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Calculer sa relative entre 298 K et 1223 K et commenter.

Les réactifs sont le minerai et l'air (composé à 80 % de diazote et 20 % de dioxygène). Les réactifs entrent à 298 K et la réaction a lieu à 1223 K dans les proportions stœchiométriques. La réaction est totale et supposée suffisamment rapide pour considérer que la chaleur dégagée par la réaction sert uniquement à chauffer les réactifs entrants et le diazote.

3. La réaction peut-elle être auto-entretenu (dans ce cas, il faut prévoir un système de refroidissement) ou faut-il prévoir un dispositif complémentaire de chauffage?
4. En fait, le minerai est constitué d'un mélange de PbS et de gangue avec une fraction molaire x de PbS. En considérant que la capacité thermique molaire de la gangue est $C_m^\circ(\text{gangue}) = 50 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, calculer la valeur de x pour laquelle la réaction de grillage est auto-entretenu sans système de refroidissement.

Enthalpies standard de formation à 298 K et capacités thermiques molaires à pression constante à 298 K

Composé	PbS _(s)	PbO _(s)	O _{2(g)}	SO _{2(g)}	N _{2(g)}
$\Delta_f H^\circ$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-100	-217	0	-297	0
$C_{p,m}^\circ$ en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	50	46	29	40	29