

Thermochimie

exercices - CCINP

On considère la réaction : $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

1. 1.1 Quels sont les noms usuels de l'oxyde de calcium CaO et du carbonate de calcium CaCO_3 ?
1.2 Dans quel type d'installation industrielle réalise-t-on cette réaction usuellement ? Quelles sont leurs utilisations industrielles ?
2. On donne les pressions suivantes à l'équilibre : $P(1000 \text{ K}) = 0,119$ et $P(1200 \text{ K}) = 4,25$. Calculer $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$, supposés indépendants de T .
3. On donne $P(1080 \text{ K}) = 0,583$. Vérifier que cela correspond.
4. Dans une enceinte initialement vide de volume de $V = 40 \text{ L}$ maintenue à 1080 K , on place 1 mol de $\text{CaO}(\text{s})$.
 - 4.1 On ajoute $n \text{ mol}$ de $\text{CO}_2(\text{g})$. Rien ne se passe avant qu'on atteigne la pression d'équilibre. Pourquoi ?
 - 4.2 Calculer n minimal pour atteindre la pression d'équilibre.
 - 4.3 Calculer n maximal pour rester à la pression d'équilibre.

On considère la réaction suivante : $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$. On se sert de fer comme catalyseur.

1. 1.1 Justifiez que le fer est finement découpé et déposé sur une plaque d'alumine et de ...?
- 1.2 Le fer cristallise selon une maille cubique centrée (atomes aux coins de la maille plus un au milieu). Calculez la coordinence de la structure.
2. 2.1 L'enthalpie standard de réaction vaut -92 kJ.mol^{-1} . Que pouvez-vous en conclure ?
- 2.2 L'entropie standard de réaction vaut $-200 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. Justifiez le plus simplement possible le signe de cette grandeur. Puis remarquer que la réaction ne met en jeu que des gaz, et justifier de manière qualitative.
- 2.3 Calculez la constante de réaction à l'équilibre K° pour une température de 450° C .
- 2.4 On trouve $K^\circ \approx -2.10^{-8}$. Qu'en peut-on conclure ?

On considère la réaction $\text{CaSO}_4 \rightarrow \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 + \text{CaO}$.

1. Donner Q le quotient réactionnel en fonction des pressions partielles des espèces.
2. On donne $\ln K^\circ(T) = 34,09 - 60175/T$. Déterminer la température à laquelle on observe la décomposition du sulfate de calcium sous une pression $P=1$ bar.
3. Calculer $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$. Commentez le signe de ces deux grandeurs.
4. On a en réalité négligé la formation de trioxyde de soufre, par la réaction $\text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$. Montrer que les calculs restent valides.
5. On donne, pour CaSO_4 , $K_s = 2,4 \times 10^{-5}$. Calculer la solubilité de CaSO_4 . Recalculer cette solubilité dans une solution d'acide H_2SO_4 de $\text{pH}=0,9$.

On considère la réaction chimique de dimérisation suivante en phase gazeuse :



On note α le coefficient de dissociation, c'est-à-dire le quotient de la quantité de matière dimérisée sur la quantité de matière initiale en FeCl_3 .

On note d la densité de la réaction, définie par $d = M/M_{\text{air}}$, où M est la masse molaire du mélange gazeux et M_{air} la masse molaire de l'air (29 g/mol).

Lorsque la réaction se produit à la température $T_1 = 700 \text{ K}$, on trouve $d_1=9,6$ et à la température $T_2 = 800 \text{ K}$, on trouve $d_2=10,6$

.

1. Sachant que le fer se situe dans la 4^{ième} période à la 8^{ième} colonne, trouver son numéro atomique Z et donner sa configuration électronique dans l'état fondamental. En déduire la configuration électronique des ions ferriques et ferreux.
2. Montrer que $d=5,61-\alpha^2$. Calculer α_1 et α_2 aux températures T_1 et T_2 . Exprimer la constante de réaction K° en fonction de α . Calculer K_1° et K_2° aux températures T_1 et T_2 .
3. En déduire l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$. La réaction est-elle endothermique ou exothermique ? Déterminer l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$. Quel est son signe ? Pouvait-on le prévoir ?
4. Que se passe-t-il si on augmente la pression à température constante ? Que se passe-t-il si on augmente la température à pression constante ?

1. Donner la formule de Lewis de TiCl_4 .
2. On considère la réaction $\text{TiO}_2(\text{s}) + 2\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{TiCl}_4(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$. L'énoncé donnait les enthalpies standard de formation de toutes les composés sauf pour de dichlore et le dioxygène.
 - 2.1 Calculer la constante d'équilibre à $T = 1100 \text{ K}$.
 - 2.2 Etat initial 10 mol de dichlore pour un excès de TiO_2 , $T = 1100 \text{ K}$ et $P = 1\text{bar}$. Estimer l'avancement.
3. Même question que la précédente pour la réaction $\text{TiO}_2(\text{s}) + 2\text{C}(\text{s}) + 2\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{TiCl}_4(\text{s}) + 2\text{CO}(\text{g})$ en considérant un état initial avec excès de carbone et de TiO_2 , 10 mol de dichlore. (L'énoncé donnait aussi l'enthalpie standard de formation du monoxyde de carbone)

Pour créer un gel à brûler, on peut utiliser 4 mL d'eau et 30 mL d'éthanol (de densité $d=0,76$ et de masse molaire $M=46\text{g/mol}$). Sachant que la combustion de l'éthanol forme du dioxyde de carbone et de l'eau, quelle est l'énergie libérée par la combustion de l'éthanol ?

On peut synthétiser de l'éthanol à partir d'eau et d'éthylène C_2H_4 . En laboratoire, on la fait à $300\text{ }^\circ\text{C}$ et à 70 bar. On a de plus $n_0(\text{eau}) = 0,6 \times n_0(\text{éthylène})$.

1. Les industriels disent utiliser 4 % d'éthylène. Qu'en penser ?
2. Réaction endothermique, exothermique ?
3. K° augmente ou diminue avec la température ?
4. Pourquoi cette température ?
5. Pour favoriser la réaction, il faut une température plus petite alors pourquoi pas plus petite que $300\text{ }^\circ\text{C}$?
6. Pourquoi haute pression ?

Données : $\Delta_f H^\circ$ et S_m° de l'éthylène, éthanol liquide, éthanol gazeux, eau, dioxyde de carbone.

Note : l'enthalpie standard de formation de l'éthylène est positive et vaut 52 kJ/mol , contrairement aux autres qui sont de l'ordre de -200 kJ/mol .

1. Les industriels fabriquent du ciment à partir de silice et de carbonate de calcium à 1700 K.
 - 1.1 Donner la configuration électronique du calcium.
 - 1.2 Donner la formule de Lewis de l'ion carbonate CO_3^{2-} .
2. Lors de la réaction (1) entre SiO_2 et CaCO_3 , CO_2 et CaSiO_5 sont créés.
 - 2.1 Donner la formule de la réaction (1).
 - 2.2 Calculer l'enthalpie standard de réaction qui est indépendante de la température.
 - 2.3 Calculer l'entropie standard de réaction. Commenter le signe.
 - 2.4 Justifier la formule $\Delta_r G^\circ(T) = 419.103 - 453T$. Donner la température d'inversion et justifier le choix des industriels. Calculer la constante d'équilibre à 1700 K.

1. Donner l'enthalpie libre standard de la réaction: $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$ à $T=2200\text{K}$.
2. Donner la teneur (en %) de l'air dans le monoxyde d'azote après combustion, à cette température et à $P=1\text{bar}$.
Comment évolue cette teneur lorsqu'on augmente la température?

Tom veut acheter une voiture. Le marchand lui affirme qu'une voiture diesel a un meilleur "rendement" qu'une essence. A l'aide des données, dites s'il dit vrai.

Données :

Force de traînée : $F = \frac{1}{2} \rho S v^2$

où ρ est la masse volumique de l'air et S la section droite de voiture.

On donne les "pouvoirs calorifiques inférieurs" (PCI) des deux carburants : 47,3 pour l'essence et 44,8 pour le diesel (en MJ/kg)

On donne les masses volumiques des deux carburants : 750 pour l'essence et 850 pour le diesel (en kg.m^{-3}).

