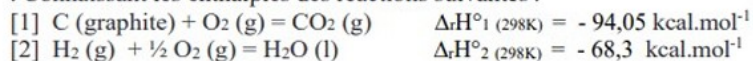


# Thermochimie – Exercices - Devoirs

## Exercice 1 corrigé disponible

L'enthalpie molaire de combustion du méthane à 25°C et à P = 1 bar est égale à -212,8 kcal.mol<sup>-1</sup>. Connaissant les enthalpies des réactions suivantes :



- Calculer l'enthalpie molaire standard de formation du méthane gazeux
- Calculer l'enthalpie molaire de combustion du méthane sous 1 atm et T = 1273 K

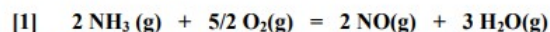
Données :

- L'enthalpie de vaporisation de l'eau est : Δ<sub>vap</sub>H°<sub>373K</sub> (H<sub>2</sub>O,l) = 9,7 kcal.mol<sup>-1</sup>
- Capacités calorifiques (supposées constants entre 298 et 1273 K) notées Cp° en cal.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>

CH <sub>4</sub> , g	O <sub>2</sub> (g)	CO <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> O (g)	H <sub>2</sub> O (l)
13,2	7,6	11,2	9,2	9,7

## Exercice 2 corrigé disponible

Synthèse de l'acide nitrique par oxydation de l'ammoniac



- Expliciter les notations données dans l'énoncé : Δ<sub>f</sub>H° et Δ<sub>r</sub>H°. Donner, de façon générale, les relations chimiques associées à chaque grandeur. Pourquoi certains corps de la réaction [1] n'ont-ils pas de valeur d'enthalpie de formation ?
- Calculer l'enthalpie standard de formation de NO (g) à 298K à partir de la réaction d'oxydation de NH<sub>3</sub> notée [1].

Données à 298 K :

Δ <sub>f</sub> H°	NH <sub>3</sub> (gaz)	- 46,19 kJ.mol <sup>-1</sup>
Δ <sub>f</sub> H°	H <sub>2</sub> O (gaz)	- 241,83 kJ.mol <sup>-1</sup>
Δ <sub>r</sub> H°(298K)	enthalpie standard de la réaction [1]	- 443,2 kJ.mol <sup>-1</sup>

## Exercice 3 corrigé disponible

- Calculer l'enthalpie standard de réaction à 298 K (Δ<sub>r</sub>H°<sub>298</sub>) : 3 CH<sub>4</sub>(g) + CO<sub>2</sub> (g) = 2 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (l)
- Pour un système initial constitué de 6 moles de CH<sub>4</sub> et 2 moles de CO<sub>2</sub>, calculer la chaleur de réaction notée Q.
- Déterminer l'énergie interne standard de réaction à 298 K (Δ<sub>r</sub>U°<sub>298</sub>).
- Calculer l'enthalpie standard de réaction à 198K (Δ<sub>r</sub>H°<sub>198</sub>).

Données : Les capacités calorifiques molaires à pression constante seront supposées constantes dans la gamme de température considérée.

Δ <sub>f</sub> H° (298 K)	CO <sub>2</sub> (g)	-393,3 kJ.mol <sup>-1</sup>
Δ <sub>f</sub> H° (298 K)	H <sub>2</sub> O(l)	-285,8 kJ.mol <sup>-1</sup>
Δ <sub>f</sub> H° (298 K)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (l)	-276,1 kJ.mol <sup>-1</sup>
Δ <sub>comb</sub> H°(298 K)	Enthalpie standard de la réaction de combustion du méthane dans le dioxygène, avec formation de CO <sub>2</sub> (g) et d'eau liquide	-887 kJ mol <sup>-1</sup>
C°p	CH <sub>4</sub> (g)	20,92 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
C°p	CO <sub>2</sub> (g)	37,12 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
C°p	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (l)	133,9 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>

## Exercice 4 corrigé disponible

L'enthalpie standard de formation de l'eau gazeuse à 25°C est de - 241,82 kJ.mol<sup>-1</sup>. Evaluer sa valeur à 100 °C.

Données : Capacités calorifiques notées Cp° en J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>

H <sub>2</sub> O (gaz)	H <sub>2</sub> (g)	O <sub>2</sub> (g)
33,58	28,84	29,37

## Exercice 5 corrigé disponible

On étudie la réaction de décomposition du phosgène : COCl<sub>2</sub> (g) = CO (g) + Cl<sub>2</sub>(g)

- Calculer l'enthalpie standard et la variation d'énergie interne standard de la réaction à 298K
- Calculer l'enthalpie standard de cette réaction à 698 K

Données :

Δ<sub>f</sub>H° à 298 K en kJ.mol<sup>-1</sup> :

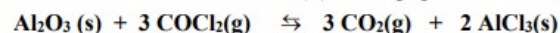
COCl <sub>2</sub> (g)	CO (g)
-222,79	-110,35

Capacités calorifiques notées Cp° en J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>

COCl <sub>2</sub> (g)	CO (g)	Cl <sub>2</sub> (g)
60,65	29,13	33,90

## Exercice 6 corrigé disponible

a. Calculer l'enthalpie libre standard de réaction  $\Delta_r G^\circ(T)$  accompagnant la réaction :



b. En déduire la constante d'équilibre  $K^\circ(T=298 \text{ K})$  de cette réaction.

Données à 298 K :

Composé chimique	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$	$\text{COCl}_2(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{AlCl}_3(\text{s})$
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	-1669,8	-233,0	-393,1	-695,4
$S^\circ$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	51,0	298,2	213,6	167,4

## Exercice 7 corrigé disponible

Soit la réaction :  $\text{N}_2\text{H}_4(\text{liq}) + 2 \text{H}_2\text{O}_2(\text{liq}) = \text{N}_2(\text{gaz}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{gaz})$

a. Calculer à 298 K,  $\Delta_r H^\circ(298)$  et  $\Delta_r S^\circ(298)$  puis l'enthalpie libre standard de réaction. En déduire la constante d'équilibre  $K^\circ(298\text{K})$

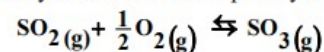
b. Calculer à 328 K,  $\Delta_r H^\circ(328)$  et  $\Delta_r S^\circ(328)$ , puis l'enthalpie libre standard de réaction. En déduire la constante d'équilibre  $K^\circ(328\text{K})$

Données à T = 298 K :

	$\text{N}_2\text{H}_4(\text{liquide})$	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{liquide})$	$\text{N}_2(\text{gaz})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{gaz})$
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	50,6	-187,8		-241,8
$S^\circ$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	121,2	109,6	191,6	188,8
$C_p^\circ$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	98,9	89,1	29,1	33,6

## Exercice 8 corrigé disponible

La synthèse industrielle du trioxyde de soufre se fait par oxydation catalytique du dioxyde de soufre selon la réaction en phase gazeuse :



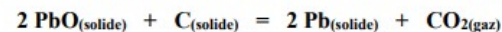
1. Calculer à T = 298 K :  $\Delta_r H^\circ(298)$ ,  $\Delta_r S^\circ(298)$ ,  $\Delta_r G^\circ(298)$  et  $K^\circ(298)$

2. Calculer à T = 700 K :  $\Delta_r H^\circ(700)$ ,  $\Delta_r S^\circ(700)$ ,  $\Delta_r G^\circ(700)$  et  $K^\circ(700)$

	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{SO}_2(\text{g})$	$\text{SO}_3(\text{g})$
$\Delta_r H^\circ_f(T)$ en kJ.mol <sup>-1</sup>	0	-296,8	-395,7
$S^\circ(T)$ en J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	205,0	248,1	256,6
$C_p$ en J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	29,38	39,81	50,69

## Exercice 9 corrigé disponible

L'oxyde de plomb PbO est réduit dans un haut fourneau en présence de carbone (coke).



- Calculer l'enthalpie standard de la réaction à 298 K. La réaction est-elle endo ou exothermique ?
- Calculer l'entropie standard de la réaction à 298K.
- La température dans le haut fourneau est de 600°C et le plomb est alors liquide. Calculer l'enthalpie standard et l'entropie standard de la réaction à 600°C, température à laquelle le plomb est liquide (les autres composés physicochimiques ne changent pas d'état).
- Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction à 600°C.
- En déduire la valeur de la constante d'équilibre à 600°C.
- Conclusion.

Données à 298 K : Constante des gaz parfaits  $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Composé	Pb(s)	PbO(s)	C(s)	CO <sub>2</sub> (g)	Pb(liquide)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	0	-219,0	0	-393,5	
$S^\circ$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	64,8	66,5	5,7	213,8	
$C_p^\circ$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	27	46	9	37	29

Température de fusion du plomb = 323°C

Enthalpie standard de fusion molaire du plomb = 4,8 kJ.mol<sup>-1</sup>