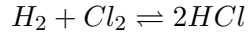


TD Thermochimie : Grandeur de réaction
Exercice : 1 Formation du chlorure d'hydrogène

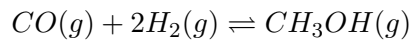
On donne l'enthalpie molaire de formation de HCl à 25°C : $\Delta_f H^0 = -92.3 \text{ kJ.mol}^{-1}$. On considère la réaction :



1. Calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$ à 25 °C .
2. On donne : $\frac{d\Delta_r H^0}{dT} = -4.5 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. Calculer l'enthalpie standard de réaction à 125 °C. Conclure sur la validité de l'approximation d'Ellingham.

Exercice : 2

Pour la réaction en phase gazeuse :



On donne, à 298 K, les entropies molaires standard qui valent respectivement 198, 131 et 240 $\text{JK}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

1. Calculer $\Delta_r S^0$ à cette température. Le signe obtenu était-il prévisible ?
2. Sachant qu'à 298K, $\Delta_r H^0 = -90,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$, calculer $\Delta_r G^0$, conclure.

Exercice : 3 Énergie de liaison

Calculer l'enthalpie standard d'hydrogénation du *but - 1 - ène* $\text{CH}_2 = \text{CH}^? \text{CH}_2^? \text{CH}_3$ en butane à 298K connaissant les énergies standard de liaison suivantes en kJ.mol^{-1} :

$\text{C} - \text{C}$	$\text{C} = \text{C}$	$\text{C} - \text{H}$	$\text{H} - \text{H}$
345 kJ.mol^{-1}	620 kJ.mol^{-1}	415 kJ.mol^{-1}	436 kJ.mol^{-1}

Exercice : 4 Formation du benzène

La réaction de formation directe du benzène de formule C_6H_6 est impossible à réaliser à 25 °C. Pour déterminer l'enthalpie standard de formation de ce corps à 25 °C, on réalise son oxydation, par un excès de dioxygène, en dioxyde de carbone et eau liquide (méthode de Liebig). La combustion, à 25 °C, dans une bombe calorimétrique de volume constant, d'un échantillon de 0,67 g de benzène liquide libère une quantité d'énergie égale à 28,04 kJ.

1. Déterminer et pour l'oxydation d'une mole de benzène à 25 °C.
2. En déduire l'enthalpie standard de formation du benzène liquide à 25 °C.

Données : la masse molaire du benzène est de 78 g.mol^{-1} . On donne aussi les enthalpies de formation à 25 °C

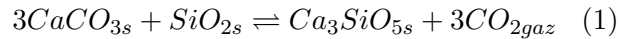
	eau liquide	CO_2
$\Delta_f H^0 \text{ kJ.mol}^{-1}$	-285,8	-393,5

Exercice : 5 sublimation de l'iode

A $T_0 = 298 \text{ K}$, la forme stable du diiode est solide. On donne à 298 K pour I_2 gazeux $\Delta_f H^0 = 62.38 \text{ kJ/mol}$ et $\Delta_r G^0 = 19.34 \text{ kJ/mol}$ et $S^0 = 260 \text{ JK}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ Calculer l'enthalpie standard de sublimation de l'iode et l'entropie molaire standard du diiode solide.

Exercice : 6 Effets thermiques lors de la fabrication du ciment

Le ciment Portland (type le plus utilisé) est élaboré par réaction, dans un four chauffé à 1700K, d'un mélange de calcaire $CaCO_3$ et d'argile (constituée de SiO_2 et Al_2O_3). Le constituant principal de ce ciment non hydraté est le silicate de calcium Ca_3SiO_5 , formé selon la réaction totale :



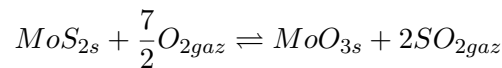
On donne les masses molaires suivantes en $g.mol^{-1}$: $M(Ca) = 40$, $M(O) = 16$, $M(G) = 12$, $M(H) = 1$ ainsi que les enthalpies de formation et capacités thermiques du tableau qui suit :

Constituant	$CaCO_{3s}$	SiO_{2s}	Ca_3SiO_{5s}	CO_{2gaz}	CH_{4gaz}	H_2O_{gaz}
$\Delta_f H^0 \text{ en } kJ.mol^{-1}$	-1207	-911	-2930	-394	-74	-242
$C_p^0 \text{ en } J.K^{-1}.mol^{-1}$	82	44		37	35	34

1. Calculer le transfert thermique Q_1 à fournir pour transformer une tonne de $CaCO_{3s}$ selon la réaction (1) effectuée à 1700K sous la pression $P = P^0 = 1 \text{ bar}$.
2. Calculer le transfert thermique Q_2 à fournir pour porter cette masse de calcaire et la masse nécessaire de silice de 298K à 1700K, à pression constante $P = P^0$.
3. Si l'énergie nécessaire à ces deux processus est apportée par la combustion du méthane sous $P = P^0$, calculer la masse de méthane minimale consommée pour les effectuer. Critiquer le modèle utilisé.

Exercice : 7 Grillage du sulfure de molybdène

Le molybdène et ses dérivés sont extraits de la molybdénite MoS_{2s} . après concassage, broyage puis enrichissement par flottation (pour éliminer les concentrés de cuivre et de tungstène), le minerai est grillé à l'air dans un réacteur (l'eau est évaporée et le soufre est éliminé sous forme de SO_2), selon la réaction supposée totale :



On fournit le tableau de données suivant où les capacités thermiques sont supposées indépendantes de la température :

Constituant	Mo_s	MoS_{2s}	MoO_{3s}	O_{2gaz}	SO_{2gaz}	N_{2gaz}
$\Delta_f H^0 \text{ en } kJ.mol^{-1}$	0	-235,1	-745,1	0	-296,8	0
$C_p^0 \text{ en } J.K^{-1}.mol^{-1}$	24,1	63,5	75,0	29,4	29,9	29,1

1. A l'aide des données thermodynamiques fournies, calculer l'enthalpie standard de la réaction à 298K.
2. L'opération de grillage est réalisée en partant d'un mélange stoechiométrique de MoS_2 et d'air (renfermant 20% de dioxygène et 80% de diazote), initialement à 298K. Quelle est la température maximale finale T_f atteinte par le mélange, compte tenu de l'énergie dégagée par le grillage isobare de MoS_2 .

Exercice : 8 Température de flamme

Calculer la température de flamme d'un chalumeau oxyhydrique ($H_2 + \frac{1}{2}O_2$) sachant que l'enthalpie standard de formation de l'eau à 25 °C est $-242 kJ.mol^{-1}$ et que la relation donnant la capacité calorifique molaire à pression constante de la vapeur d'eau en fonction de la température est : $C_p^0 = 30.1 + 9.6.10^{-3}T (J.mol^{-1}K^{-1})$. On suppose la combustion suffisamment rapide pour qu'il n'y ait pas d'échange de chaleur entre l'intérieur de la flamme et le milieu extérieur.

Réponse. $T = 4751 \text{ K}$.