

### Corrigé

#### Exercice 1 Utilisation de la loi de Hess

- 1)  $(R_4) = - (R_1) + (R_2) + 2 (R_3)$
- 2)  $\Delta_r H^0_4 = - \Delta_r H^0_1 + \Delta_r H^0_2 + 2 \Delta_r H^0_3 = -202 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- 3)  $\Delta_r H^0_4 < 0$ , il s'agit d'une réaction exothermique

#### Exercice 2 Enthalpies standard de formation

- 1)  $C_{(s)} + 2 H_{2(g)} = CH_{4(g)}$      $H_{2(g)} = H_{2(g)}$      $Fe_{(s)} = Fe_{(l)}$      $H_{2(g)} + 1/2 O_{2(g)} = H_2O_{(g)}$      $C_{(s)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)}$   
 $Hg_{(l)} = Hg_{(l)}$  (le mercure est liquide dans les conditions standard)
- 2)  $H_{2(g)}$  et  $Hg_{(l)}$  ont une enthalpie standard de formation nulle (ce sont des corps purs simples sous leur forme la plus stable à 298K)

#### Exercice 3 Utilisation des enthalpies standard de formation

$$\Delta_r H^0(298 K) = -\Delta_f H^0(PbS_{(s)}) - \frac{3}{2} \Delta_f H^0(O_{2(g)}) + \Delta_f H^0(PbO_{(s)}) + \Delta_f H^0(PbO_{(s)})$$

$$\Delta_r H^0(298 K) = -(-120,4) - 219 - 296,8 = -395,4 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad , \text{ réaction exothermique car } \Delta_r H^0 < 0$$

#### Exercice 4 Combustion du propane

- 1)  $C_3H_{8(g)} + 5 O_{2(g)} = 3 CO_{2(g)} + 4 H_2O_{(g)}$  (réaction (1))
- 2)  $\Delta_r H^0_1 = - \Delta_r H^0(C_3H_{8(g)}) - 5 \Delta_f H^0(O_{2(g)}) + 3 \Delta_f H^0(CO_{2(g)}) + 4 \Delta_f H^0(H_2O_{(g)}) = - 2,04.10^3 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$   
 $\Delta_r H^0_1 < 0$ , il s'agit d'une réaction exothermique.

3) On cherche  $\Delta_r H^0_2$  pour  $C_3H_{8(g)} + 5 O_{2(g)} = 3 CO_{2(g)} + 4 H_2O_{(l)}$   
 Soit la réaction  $H_2O_{(l)} = H_2O_{(g)}$  (réaction (3)),  $\Delta_{\text{vap}} H^0(H_2O) = L_{m,\text{vap}} = 44,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$

La réaction (2) est une combinaison de (1) et (3) :                    (2) = (1) - 4.(3)

On en déduit (loi de Hess)  $\Delta_r H^0_2 = \Delta_r H^0_1 - 4 \Delta_{\text{vap}} H^0(H_2O) = -2,22.10^3 \text{ kJ.mol}^{-1}$

4) On a  $|\Delta_r H^0_2| > |\Delta_r H^0_1|$  en valeur absolue : la réaction (2) est plus exothermique que la réaction (1). Dans une chaudière à condensation, on provoque la condensation de la vapeur d'eau, c'est la réaction (2) qui est réalisée.

Les chaudières à condensation sont plus efficaces que les chaudières classiques qui réalisent la réaction (1), sans condensation de la vapeur d'eau.

#### Exercice 5 Prise en compte d'un changement d'état

- 1)     $MgO_{(s)} + C_{(\text{graphite})} = Mg_{(s)} + CO_{(g)}$     (1)
- $MgO_{(s)} + C_{(\text{graphite})} = Mg_{(l)} + CO_{(g)}$     (2)
- $MgO_{(s)} + C_{(\text{graphite})} = Mg_{(g)} + CO_{(g)}$     (3)

$$2) \Delta_r H^0_1(298K) = - \Delta_f H^0(MgO_{(s)}) - \Delta_f H^0(C_{(\text{graphite})}) + \Delta_f H^0(Mg_{(s)}) + \Delta_f H^0(CO_{(g)})$$

On a  $\Delta_f H^0(Mg_{(s)}) = 0$  (corps pur simple le plus stable à pression et température usuelles)  
 et  $\Delta_f H^0(C_{(\text{graphite})}) = 0$  (idem)

On en déduit  $\Delta_r H^0_1(298K) = 491,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Changements d'état :                     $Mg_{(s)} = Mg_{(l)}$                     (4)  $\Delta_r H^0_4 = L_{m,\text{fus}} = 8,96 \text{ kJ.mol}^{-1}$   
     $Mg_{(l)} = Mg_{(g)}$                     (5)  $\Delta_r H^0_5 = L_{m,\text{vap}} = 136,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$

C2 - Thermodynamique des transformations chimiques - TD  
Corrigé des exercices

La réaction (2) est une combinaison de (1) et (4) :  $(2) = (1) + (4) \Rightarrow \Delta_r H^0_2(298K) = 500,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

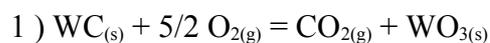
La réaction (3) est une combinaison de (2) et (5) :  $(3) = (2) + (5) \Rightarrow \Delta_r H^0_3(298K) = 636,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

3 ) L'approximation d'Ellingham consiste à négliger l'influence de la température T sur  $\Delta_r H^0$ , tant qu'aucun réactif ou produit ne change d'état. On a alors  $\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(298 \text{ K})$ .

Ici, on doit prendre en compte trois intervalles de température (le magnésium change d'état) :

$T < 651^\circ\text{C}$	Mg solide	réaction (1)	$\Rightarrow \Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0_1(298 \text{ K}) = 491,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$651^\circ\text{C} < T < 1107^\circ\text{C}$	Mg liquide	réaction (2)	$\Rightarrow \Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0_2(298 \text{ K}) = 500,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$T > 1107^\circ\text{C}$	Mg gazeux	réaction (3)	$\Rightarrow \Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0_3(298 \text{ K}) = 636,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

**Exercice 6** Oxydation du carbure de tungstène



2 )

	$\text{WC}_{(s)}$	$+ 5/2 \text{O}_{2(g)}$	$=$	$\text{CO}_{2(g)}$	$+$	$\text{WO}_{3(s)}$
EI	$n_0$	excès		0		0
EF	$n_0 - x_F$	excès		$x_F$		$x_F$

Réaction quantitative donc  $x_F = x_{\text{max}} = n_0$  et  $n_0 = \frac{m_{\text{WC}}}{M(\text{WC})} = \frac{1400}{195,9} = 7,1 \text{ mol}$

3 )  $\Delta H = Q$  (isobare) et  $\Delta H = x_F \Delta_r H^0$  (réaction isotherme) donc  $Q = x_F \Delta_r H^0 = -8,5 \cdot 10^3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$   
Signe - : en pratique le transfert thermique se fait vers l'extérieur du milieu réactionnel (réaction exothermique)

**Exercice 7** Température finale d'une réaction adiabatique

1 )

	$\text{UF}_{4(s)}$	$+$	$\text{F}_{2(g)}$	$=$	$\text{UF}_{6(g)}$
EI	5		5		0
EF	$5 - x_F = 0$		$5 - x_F = 0$		$x_F = 5$

Réaction quantitative donc  $x_F = x_{\text{max}} = 5 \text{ mol}$

2 ) On a  $\Delta H = Q$  (isobare) et  $Q = 0$  (adiabatique) donc  $\Delta H = 0$

3 ) Réaction isotherme à  $T_i$  :  $\Delta H_1 = x_F \Delta_r H^0$

Puis variation de température :  $\Delta H_2 = C_{p,f}(T_f - T_i)$

On a  $\Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$  pour la transformation complète, on en déduit  $x_F \Delta_r H^0 + C_{p,f}(T_f - T_i) = 0$

4 )  $T_f = T_i - \frac{x_F \Delta_r H^0}{C_{p,f}}$  avec ici  $C_{p,f} = n_{\text{UF}_6,f} C_p^0(\text{UF}_6)$  (les autres espèces sont absentes dans l'état final)

on obtient  $T_f = 2166 \text{ K}$ .

5 ) Lorsque les quantités de matière initiales sont doublées,  $x_F$  est doublé, mais  $C_{p,f}$  est doublé également, la température finale n'est donc pas modifiée.

**Corrigé**

**Exercice 8** Combustion du gaz naturel

1) 
$$\Delta_r H^0_1 = -\Delta_f H^0(\text{CH}_{4(g)}) - 2 \Delta_f H^0(\text{O}_{2(g)}) + \Delta_f H^0(\text{CO}_{2(g)}) + 2 \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}_{(l)})$$

$$= 74,4 - 393,5 - 2.285,8$$

$$\Delta_r H^0_1 = -890,7 \text{ kJ.mol}^{-1} < 0, \text{ il s'agit d'une réaction exothermique.}$$

2) Pour l'élément oxygène, le dioxygène gazeux  $\text{O}_{2(g)}$  est le corps pur simple le plus stable à 298K sous 1 bar. Son enthalpie standard de formation est donc nulle.

3) 
$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{1,00 \cdot 10^5 \cdot 1,00}{8,31 \cdot 298} = 40,4 \text{ mol}$$

4) Application du premier principe au milieu réactionnel isobare :  $\Delta H = Q$

La transformation est isotherme donc  $\Delta H = x_F \cdot \Delta_r H^0_1$  La réaction est totale donc  $x_F = n$  (coeff. 1 pour  $\text{CH}_4$ )

On en déduit  $Q = n \cdot \Delta_r H^0_1 = -3,6 \cdot 10^7 \text{ J} < 0$  (le milieu réactionnel cède de l'énergie)

La combustion de cette quantité de méthane libère donc une énergie de  $3,6 \cdot 10^7 \text{ J}$ .

5) D'après l'équation-bilan,  $n_{\text{O}_2} = 2 n = 80,8 \text{ mol}$ . Le dioxygène ne représente que 20% de l'air, donc la quantité

d'air est  $n_{\text{air}} = 5 n_{\text{O}_2} = 404 \text{ mol}$ . Le volume correspondant vaut  $V_{\text{air}} = \frac{n_{\text{air}} R T}{P} = 10 \text{ m}^3$

6)  $n_{\text{CH}_4}$  est tel que  $|Q| = n_{\text{CH}_4} \cdot |\Delta_r H^0_1| = 1 \text{ TEP}$  (énergie libérée par la combustion)

On en déduit  $n_{\text{CH}_4} = \frac{1 \text{ TEP}}{|\Delta_r H^0_1|} = 4,7 \cdot 10^4 \text{ mol}$  puis  $m_{\text{CH}_4} = n_{\text{CH}_4} \cdot M(\text{CH}_4) = 4,7 \cdot 10^4 \cdot (12,0 + 4 \cdot 1,0) \cdot 10^{-3} = 7,5 \cdot 10^2 \text{ kg}$

750 kg de méthane libèrent autant d'énergie qu'une tonne de pétrole, donc à masse égale le méthane est un combustible plus efficace que le pétrole.

7) Tableau d'avancement :

	$\text{CH}_{4(g)}$	+	$2 \text{ O}_{2(g)}$	=	$\text{CO}_{2(g)}$	+	$2 \text{ H}_2\text{O}_{(g)}$
EI	1		2		0		0
EF	$1 - x_F = 0$		$2 - 2 x_F = 0$		$x_F = 1$		$2 x_F = 2$

La réaction est adiabatique et isobare donc  $\Delta H = Q = 0 = x_F \cdot \Delta_r H^0_2(T_f) + C_{P,f} \cdot (T_f - T_i)$

$C_{P,f} = n_{\text{CO}_2} \cdot C_P^0(\text{CO}_2) + n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_P^0(\text{H}_2\text{O}) = 1.38,2 + 2 \cdot 33,2 = 105 \text{ J.K}^{-1}$  ( $C_P$  du milieu réactionnel dans l'état final)

On en déduit  $T_f = T_i - \frac{x_f \Delta_r H^0_2}{C_{P,f}} = 298 + \frac{1 \times 806 \cdot 10^3}{105} \approx 8000 \text{ K}$ , cette valeur semble très élevée

8) Tableau d'avancement : (en tenant compte du diazote spectateur, mais présent !)

	$\text{CH}_{4(g)}$	+	$2 \text{ O}_{2(g)}$	=	$\text{CO}_{2(g)}$	+	$2 \text{ H}_2\text{O}_{(g)}$		$\text{N}_{2(g)}$
EI	1		2		0		0		8
EF	$1 - x_F = 0$		$2 - 2 x_F = 0$		$x_F = 1$		$2 x_F = 2$		8

$C_{P,f} = n_{\text{CO}_2} \cdot C_P^0(\text{CO}_2) + n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_P^0(\text{H}_2\text{O}) + n_{\text{N}_2} \cdot C_P^0(\text{N}_2) = 1.38,2 + 2 \cdot 33,2 + 8 \cdot 28,9 = 336 \text{ J.K}^{-1}$

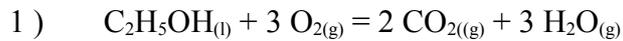
On obtient alors  $T_f = 298 + \frac{1 \times 806 \cdot 10^3}{336} \approx 2700 \text{ K}$ , valeur plus raisonnable.

9) On constate la formation de monoxyde de carbone  $\text{CO}_{(g)}$ , gaz toxique par inhalation.

$|\Delta_r H^0_3| < |\Delta_r H^0_1|$ , cette réaction est moins exothermique que la réaction (1) : pour la même quantité de méthane utilisée, cette réaction libère moins d'énergie.

**Corrigé**

**Exercice 9** Combustion de l'éthanol



2)  $\Delta_r H^0 = -\Delta_f H^0(C_2H_5OH_{(l)}) - 3.\Delta_f H^0(O_{2(g)}) + 2.\Delta_f H^0(CO_{2(g)}) + 3.\Delta_f H^0(H_2O_{(g)})$   
 $= 276,5 - 3.0 + 2.(-393,5) + 3.(-241,8)$   
 $= -1235,9 \text{ kJ.mol}^{-1} < 0$  : réaction exothermique

3)  $n_{C_2H_5OH} = \frac{m_{C_2H_5OH}}{M(C_2H_5OH)} = \frac{1.10^3}{46} = 22 \text{ mol}$

	$C_2H_5OH_{(l)}$	+	$3 O_{2(g)}$	=	$2 CO_{2(g)}$	+	$3 H_2O_{(g)}$
EI	$n_{C_2H_5OH}$		excès		0		0
EF	$n_{C_2H_5OH} - x_F = 0$		excès		$2 x_F$		$3 x_F$

On a  $x_F = n_{C_2H_5OH} = 22 \text{ mol}$ . La réaction est isobare donc  $\Delta H = Q$ , et isotherme donc  $\Delta H = x_F \cdot \Delta_r H^0$

Donc  $Q = x_F \Delta_r H^0 = 22.(-1235,9) = -2,72.10^4 \text{ kJ}$  pour 1 kg d'éthanol (le milieu réactionnel fournit un transfert thermique au milieu extérieur). Le PCI vaut donc  $2,72.10^4 \text{ kJ.kg}^{-1}$

4)

	$C_2H_5OH_{(l)}$	+	$3 O_{2(g)}$	=	$2 CO_{2(g)}$	+	$3 H_2O_{(g)}$	$N_{2(g)}$	$n_{\text{gaz}}$
EI	4		20		0		0	80	100
EF	$4 - x_F = 0$		$20 - 3 x_F = 8$		$2 x_F = 8$		$3 x_F = 12$	80	108

$C_2H_5OH_{(l)}$  est le réactif limitant :  $x_{\text{max}} = 4 \text{ mol}$

Réaction totale donc  $x_F = x_{\text{max}}$

5)  $P_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n_{\text{gaz}}} P_{\text{tot}} = \frac{12}{108} \cdot 1 = 0,11 \text{ bar}$

6) On décompose la réaction en deux étapes :

- réaction isotherme à  $T_e$  :  $\Delta H_1 = x_F \cdot \Delta_r H^0(T_e)$

- variation de température (de  $T_e$  à  $T_s$ ) du mélange final :  $\Delta H_2 = C_{p,f} (T_s - T_e)$

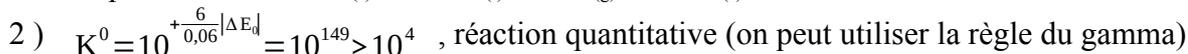
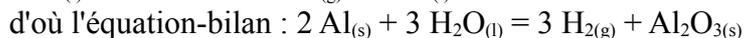
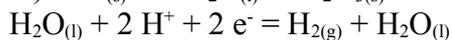
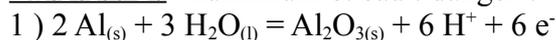
Calcul de  $C_{p,f}$  :  $C_{p,f} = n_{C_2H_5OH,f} C_P^0 C_2H_5OH + n_{O_2,f} C_P^0 O_2 + n_{CO_2,f} C_P^0 CO_2 + n_{H_2O,f} C_P^0 H_2O + n_{N_2,f} C_P^0 N_2$

$C_{p,f} = 0.110,5 + 8.34,2 + 8.38,7 + 12.37,7 + 80.31,2 = 3,53.10^3 \text{ J.K}^{-1}$

Pour la réaction on a globalement  $\Delta H = 0$  (isobare donc  $\Delta H = Q$  et adiabatique donc  $Q = 0$ )

$x_F \cdot \Delta_r H^0(T_e) + C_{p,f} (T_s - T_e) = 0$  donc  $T_s = T_e - \frac{x_F \Delta_r H^0}{C_{p,f}} = 298 - \frac{4.(-1235,9.10^3)}{3,53.10^3} \approx 1700 \text{ K}$

**Exercice 10** Aluminium et eau : danger ?



3)  $\text{Al}_{(s)}$  et  $\text{H}_{2(g)}$  sont des corps purs simples sous la forme la plus stable à 298K pour les éléments aluminium et hydrogène, donc leurs enthalpies standard de formation sont nulles :  $\Delta_f H^0(\text{Al}_{(s)}) = 0$  et  $\Delta_f H^0(\text{H}_{2(g)}) = 0$



Cette réaction est exothermique, ce qui correspond bien à la description du texte (la réaction libère de l'énergie, ce qui explique que la poudre "chauffe spontanément").

5)

	$2 \text{Al}_{(s)}$	+	$3 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	=	$3 \text{H}_{2(g)}$	+	$\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$
EI	1 mol		excès		0		0
EF	$1 - 2 x_F = 0 \text{ mol}$		excès		$3 x_F = 1,5 \text{ mol}$		$x_F = 0,5 \text{ mol}$

La réaction est totale donc  $x_F = x_{\text{max}} = 0,5 \text{ mol}$

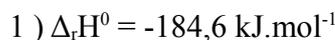
Réaction isobare et isotherme :  $\Delta H = Q = x_F \Delta_r H^0 = -414,3 \text{ kJ} < 0$ , le milieu réactionnel cède de l'énergie à l'extérieur (l'énergie libérée par la réaction est "évacuée" vers l'extérieur).

6) Pour  $m = 1 \text{ kg}$  d'aluminium qui réagit avec l'eau,  $n = m/M_{\text{Al}} = 37 \text{ mol}$ ,  $x_F = 18,5 \text{ mol}$ .

On aurait donc  $Q = -1,5 \cdot 10^4 \text{ kJ} = -15 \text{ MJ}$  (libération de 15 MJ vers le milieu extérieur)

L'aluminium aurait donc un pouvoir calorifique de  $15 \text{ MJ.kg}^{-1}$ , inférieur aux autres combustibles (mais du même ordre de grandeur). L'inconvénient est la production de dihydrogène  $\text{H}_{2(g)}$  explosif ( $\text{H}_{2(g)} + 1/2 \text{O}_{2(g)} = \text{H}_2\text{O}_{(g)}$ )

**Exercice 11** Influence des quantités initiales de réactifs



2)

	$\text{H}_{2(g)}$	+	$\text{Cl}_{2(g)}$	=	$2 \text{HCl}_{(g)}$
EI	n		n		0
EF	0		0		2 n

$\Delta H = Q = 0 = x_F \Delta_r H^0 + C_{p,f} (T_1 - T_0)$  d'où  $T_1 = T_0 - \frac{n \Delta_r H^0}{C_{p,f}}$  avec  $C_{p,f} = 2n \cdot C_p^0(\text{HCl}_{(g)}) = 5 nR$

finalement  $T_1 = T_0 - \frac{\Delta_r H^0}{5R} \simeq 4,7 \cdot 10^3 \text{ K}$

3) Si  $\alpha > 1$  : Si  $\alpha < 1$

	$\text{H}_{2(g)}$	+	$\text{Cl}_{2(g)}$	=	$2 \text{HCl}_{(g)}$
EI	n		$\alpha \cdot n$		0
EF	0	$(1-\alpha)n$	$(\alpha-1)n$	0	$2n$ $2\alpha n$

Si  $\alpha > 1$ ,  $x_F = n$  et  $C_{p,f} = 2n \cdot (5/2 \cdot R) + (\alpha-1)n \cdot (5/2 \cdot R) \Rightarrow T_1 = T_0 - \frac{\Delta_r H^0}{5 \left( \frac{1+\alpha}{2} \right) R}$ , fonction décroissante de  $\alpha$

Si  $\alpha < 1$ ,  $x_F = \alpha \cdot n$  et  $C_{p,f} = 2\alpha n \cdot (5/2 \cdot R) + (1-\alpha)n \cdot (5/2 \cdot R) \Rightarrow T_1 = T_0 - \frac{\Delta_r H^0}{5 \left( \frac{1}{\alpha} + 1 \right) R}$ , fonction croissante de  $\alpha$

$T_1(\alpha)$  est croissante sur  $[0,1]$  et décroissante sur  $[1,+\infty]$  donc le maximum est atteint pour  $\alpha = 1$  (proportions stoechiométriques).