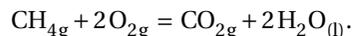


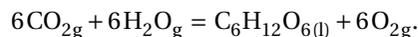
Exercice 1

Déterminer l'enthalpie standard de la réaction associée à chacune des équations suivantes, à 298 K. En déduire si la réaction est endothermique ou exothermique. Indiquer selon le cas d'où provient l'énergie ou quelle utilisation peut être faite de l'énergie produite.

1. La combustion du méthane fournit du dioxyde de carbone et de l'eau selon :



2. La photosynthèse se déroule dans les plantes et permet de convertir dioxyde de carbone et eau en sucre et dioxygène selon :



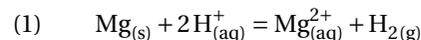
Données : $\Delta_{\text{vap}}H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 40,6\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Espèces	$\text{CH}_{4\text{g}}$	$\text{CO}_{2\text{g}}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{6(\text{l})}$
$\Delta_f H^\circ_{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	-74,87	-393,5	-285,8	-1268

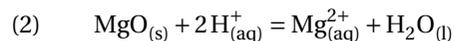
Exercice 2

On cherche à déterminer l'enthalpie standard de combustion du magnésium à l'aide d'un calorimètre.

- Rappeler ce qu'est un calorimètre et quel est le type de transformation envisagée. Quelle est la variation d'enthalpie du système calorimètre + mélange réactionnel ?
- Quelle est l'équation de la réaction de combustion du magnésium solide, sachant qu'il se forme de l'oxyde de magnésium $\text{MgO}_{(\text{s})}$?
- Afin de déterminer l'enthalpie standard de combustion du magnésium, on réalise successivement les deux réactions suivantes dans le calorimètre :



associée à l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H_1^\circ$,



d'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H_2^\circ$.

Les réactifs sont introduits dans les proportions stoechiométriques, on note n_1 et n_2 les quantités de matières initiales respectives de magnésium et d'oxyde de magnésium.

3.a) Proposer une méthode de détermination expérimentale des enthalpies standard de réaction $\Delta_r H_1^\circ$ et $\Delta_r H_2^\circ$. On suppose que la capacité thermique molaire de la solution aqueuse est la même que la capacité thermique molaire de l'eau, notée C_{eau} .
3.b) Des mesures donnent $\Delta_r H_1^\circ = -435\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r H_2^\circ = -88,3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. En déduire à l'aide d'un cycle thermodynamique, l'expression de l'enthalpie standard de combustion du magnésium, connaissant l'enthalpie standard de formation de l'eau liquide $\Delta_f H^\circ = -285\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Faire l'AN. Que représente également cette grandeur ?

Exercice 3

On introduit dans un calorimètre de Bunsen de l'eau à 0°C , dans laquelle plonge un tube où va être réalisée la réaction dont on désire déterminer l'enthalpie de réaction Q . Ce tube est recouvert d'un manchon de glace à 0°C .

Lorsque la réaction a lieu, le transfert thermique dégagée sert intégralement à faire fondre la glace entourant le tube, entraînant une diminution de volume de l'ensemble. Cette diminution de volume est repérée par la variation de la hauteur d'eau dans un tube dont une des extrémités plonge dans le calorimètre, et l'autre se situe à l'extérieur. Par une simple lecture de la variation de hauteur de l'eau dans ce tube, on en déduit la chaleur de la réaction qui a lieu.

On introduit dans le tube $V_1 = 5,0\text{mL}$ d'une solution d'acide chlorhydrique à 0°C à une concentration $C_1 = 2,0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On y ajoute $V_2 = 5,0\text{mL}$ d'une solution d'hydroxyde de sodium à 0°C à une concentration $C_2 = 2,0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. La variation de la hauteur h de liquide dans le tube est de $3,90\text{cm}$, pour une section S du tube de $4,00\text{mm}^2$.

- Montrer simplement, d'après les données, que la fonte de la glace se traduit bien par une diminution de volume.
- Déterminer la chaleur de la réaction qui s'est déroulée dans ce calorimètre en J et en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Données :

Chaleur latente de fusion de la glace : $L_f = 334\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$;

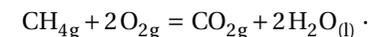
Masse volumique de l'eau (liquide) : $\rho_{\text{eau}} = 1,00\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$;

Masse volumique de la glace (solide) : $\rho_{\text{glace}} = 0,918\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

Exercice 4

Combustion d'un gaz naturel

On s'intéresse à la combustion du gaz naturel, assimilé à du méthane dans le dioxygène :



On donne les enthalpies standards de formation à 298 K dans l'exercice 1.

1. Justifier précisément le fait que l'enthalpie standard de formation du dioxygène gazeux à 298 K soit nulle.

2. En déduire la valeur de l'enthalpie standard de la réaction de combustion du méthane, notée $\Delta_r H_1^o$.

On considère une enceinte de volume $V = 1,00\text{m}^3$ de gaz naturel, assimilé à du méthane pur, gaz parfait pris à 298 K sous une pression $P_0 = 1,00\text{bar}$.

3. Calculer la quantité n de méthane contenue dans cette enceinte.

4. Calculer l'énergie libérée par la combustion totale de cette quantité n de méthane à $T = 298\text{K}$ fixée et à $P_0 = 1\text{bar}$ fixée.

5. Combustion dans l'air : rappeler les trois principaux (proportions molaires) constituants de l'air atmosphérique sec, par ordre décroissant de quantité.

6. Calculer le volume d'air (mélange de GP contenant 20% de dioxygène) nécessaire à la combustion de cette quantité de méthane.

On appelle TEP (tonne équivalent pétrole) l'unité correspondant à l'énergie libérée par la combustion d'une tonne de pétrole à $T = 298\text{K}$ sous la pression P_0 . On donne $1\text{TEP} = 42 \times 10^9\text{J}$.

7. Calculer la masse de méthane dont la combustion, dans les mêmes conditions peut libérer une énergie de 1 TEP.

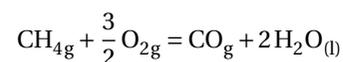
8. À masse égale, le méthane est-il un combustible plus ou moins efficace que le pétrole ?

On considère maintenant que la réaction se déroule dans une enceinte adiabatique, et on considère la réaction de combustion du méthane, l'eau étant à présent obtenue à l'état gazeux. L'enthalpie standard de réaction associée vaut : $\Delta_r H_1^o = -805,8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

9. Déterminer la température finale atteinte par le mélange gazeux, les réactifs étant introduits dans les proportions stoechiométriques à la température initiale de 298 K, si l'oxydation se fait uniquement avec du dioxygène pur.

10. Même question si l'oxydation se fait avec de l'air.

La combustion du méthane peut également s'effectuer suivant la réaction de combustion incomplète traduite par l'équation :



de constante réaction $\Delta_r H_2^o = -533,3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 298 K.

11. Citer deux gros inconvénients de cette réaction par rapport à la première combustion (= combustion complète).

Exercice 5

On étudie l'oxydation du diazote N_2 en monoxyde d'azote NO , se produisant à haute température dans les chambres de combustion des moteurs à explosion. L'enthalpie standard de réaction associée à l'équation $\frac{1}{2}\text{N}_{2\text{g}} + \frac{1}{2}\text{O}_{2\text{g}} = \text{NO}_{\text{g}}$ vaut $\Delta_f H^o(298\text{K}) = 90\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1. Quel nom porte la grandeur $\Delta_f H^o$? Quelles sont les conditions thermodynamiques qui doivent être réunies pour que $\Delta_f H^o$ corresponde à un transfert thermique échangé ? Préciser alors si la réaction est exothermique ou endothermique, et rappeler la signification de ces deux termes.

2. Justifier à l'aide de la loi de Kirchhoff le fait que $\Delta_f H^o$ ne dépende que très faiblement de la température (variation inférieure à $1\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 298 K).

On considèrera les capacités thermiques molaires à pression constante des gaz diatomiques voisines de $C_{pm}^o = \frac{7}{2}R$.

3. Le monoxyde d'azote s'oxyde rapidement dans l'air en dioxyde d'azote, gaz toxique à l'origine des pluies acides et de la destruction de la couche d'ozone. L'enthalpie standard de formation du dioxyde d'azote $\text{NO}_{2\text{g}}$ étant de $34\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H^o$ de la réaction d'oxydation du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote : $\text{NO}_{\text{g}} + \frac{1}{2}\text{O}_{2\text{g}} = \text{NO}_{2\text{g}}$.

Exercice 6

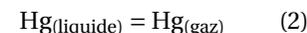
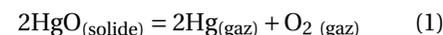
À l'aide d'un cycle, calculer l'énergie de liaison O–O dans la molécule H_2O_2 .

Données thermodynamiques à 298 K : $\Delta_{\text{vap}} H^o(\text{H}_2\text{O}) = 40,7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Espèces	$\text{H}_2\text{O}_{2\text{g}}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	Espèces	O_2	H_2
$\Delta_f H^o_{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	-74,87	-285,8	$\Delta_f H^o_{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	493,6	432,0

Exercice 7

Les pressions seront exprimées en bars et l'on admet que la pression de référence est égale à 1 bar. On considère les équilibres chimiques suivants :



L'équilibre (1) est régi par une constante K_1 dont la valeur numérique est donnée par :

$$\ln K_1 = 427,56 - \frac{72738,4}{T} - 49,82 \ln T,$$

où T est la température donnée en kelvin.

L'équilibre (2) est caractérisé par une pression d'équilibre P_{Hg} satisfaisant à :

$$\ln P_{Hg} = 17,69 - \frac{4628,2}{T} - 3,88 \ln T$$

1. À l'aide des données précédentes établir la relation $\ln K = f(T)$ où K représente la constante de l'équilibre suivant :



Calculer K à 480 K.

2. Dans un récipient de volume constant où l'on a fait préalablement le vide, on introduit de l'oxyde de mercure II solide. On porte ensuite ce récipient à 480 K. On obtient un équilibre entre l'oxyde de mercure solide, le mercure gazeux et le dioxygène.

À ce moment là, en maintenant la température à 480 K, on introduit du mercure jusqu'à ce qu'apparaissent les premières traces de mercure liquide : celui-ci est en équilibre avec l'oxyde de mercure II solide, le mercure gazeux et le dioxygène.

Calculer alors les pressions partielles de dioxygène (P_{O_2}) et du mercure gazeux (P_{Hg}).

Exercice 8

L'eau de mer contient 35 g de chlorure de sodium par litre et d'autres espèces mineures en solution qu'on ne considèrera pas ici. On donne les masses molaires : O = 16, H = 1, Cl = 35,5 et Na = 23. Les chaleurs latentes molaires de fusion et de vaporisation de l'eau pure valent respectivement $L_f = 6,01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $L_v = 40,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. La densité de la glace est 0,917.

1. Quelle est la température T_e d'ébullition de l'eau de mer sous 1 bar ?
2. Quelle est la température T_f de formation de la glace dans l'eau de mer sous 1 bar ?
3. Sous quelle pression p l'eau de mer est-elle en équilibre avec la vapeur d'eau à 100°C ?

Exercice 9

Pression de vapeur saturante

On donne le potentiel chimique standard de l'eau liquide et de l'eau vapeur :

	Eau liquide	Eau vapeur
$\mu^0(T = 298\text{K}) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-237,29	-228,71

- 1) Écrire la condition d'équilibre entre les phases liquide et vapeur de l'eau à 298 K en termes de potentiel chimique.
- 2) En déduire la valeur de la pression de vapeur saturante de l'eau à 298 K.

Exercice 10

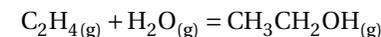
Partage d'un soluté entre deux solvants

On considère, à la température T , un soluté A en solution dans deux liquides non miscibles, notés par les indices e et b . On admet que le soluté A forme avec chacun des solvants une solution diluée idéale.

- 1) Établir la relation liant les potentiels chimiques du soluté dans chacune des solutions, lorsque l'ensemble est en équilibre.
 - 2) Écrire les expressions des potentiels chimiques de ce soluté en fonction de sa concentration $C(A)_e$ ou $C(A)_b$ dans chaque solution.
 - 3) Montrer qu'alors $C(A)_b / C(A)_e = k$, où k est une constante qui ne dépend que de la température.
 - 4) Le phénol A = $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ peut se dissoudre partiellement dans l'eau (e) et dans le benzène (b), l'eau et le benzène étant non miscibles. On agite du phénol dans un mélange eau-benzène et on détermine les concentrations du phénol dans chacune des solutions, une expérience a donné les résultats suivants : $C(A)_b = 0,0705 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $C(A)_e = 0,1013 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- a) Déterminer k . b) En déduire $\mu_{c^o, \infty}^0(A_e) - \mu_{c^o, \infty}^0(A_b)$ à 298 K.

Exercice 11

On étudie la synthèse de l'éthanol selon la réaction :



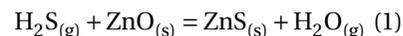
La réaction se fait à $T = 513 \text{ K}$ et $P = 70 \text{ bars}$, le rendement (fraction d'éthylène ayant réagi) obtenu est $\alpha = 21\%$

- 1) Retrouver le rendement α .
- 2) Justifier les conditions de température et de pression pour la formation de l'éthanol. Sont-elles optimales ?

	C ₂ H ₄	H ₂ O	C ₂ H ₅ OH
$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	52,26	-241,8	-235
S° (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	220	198	283

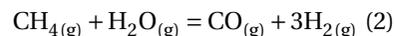
Exercice 12

Soit la réaction :



- 1) Exprimer $K_1^\circ(T)$ en fonction $\Delta_r G_1^\circ(T)$. La pression totale varie-t-elle lors de la réaction ?
- 2) $K_1^\circ(400\text{K}) = 10^{10}$. Initialement le mélange gazeux est formé de 25% de CH₄, 70,6% de H₂O et 4,4% de H₂S. Que peut-on dire sur l'avancement ? Déterminer la composition gazeuse à l'état final.

On fait ensuite régir l'eau avec le méthane à 1293 K :



- 3) On sait que $\Delta_r H_2^\circ > 0$. Le zinc catalyse la réaction. Que cela signifie-t-il ? Comment le système varie-t-il pour une élévation isobare de température ? Quelle est l'influence de la pression totale sur le système ?
- 4) $K_2^\circ(1293\text{K}) = 2 \times 10^4$. En faisant de(s) approximation(s), trouver les compositions molaires à l'état final.

Exercice 13

Dissociation thermique du carbonate de nickel.

Soit la réaction :



- a) Calculer la variation d'enthalpie de réaction à 298 K.
- b) Quelle est l'influence d'une augmentation de la température ?
- c) Quelle est l'influence d'une augmentation de pression ?
- d) Calculer la variation d'enthalpie libre standard de réaction à 298 K.
- e) Indiquer le sens d'évolution spontanée de la réaction à 298 K.

	$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	S° (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)
NiO(s)	-239,7	38,0
CO ₂ (g)	-393,5	213,6
NiCO ₃ (s)	-680,0	118,0

Exercice 14

(CCP) Soit la réaction d'équation $\text{H}_2\text{S}(g) + \text{ZnO}(s) = \text{ZnS}(s) + \text{H}_2\text{O}(g)$ (1)

- 1) Exprimer $K_1^\circ(T)$ en fonction $\Delta_r G_1^\circ(T)$.
- 2) La pression totale varie-t-elle ?
- 3) $K_1^\circ(400\text{K}) = 10^{10}$. Initialement il y a 25% de CH₄, 70,6% de H₂O et 4,4% de H₂S. Que peut-on dire sur l'avancement ? Déterminer la composition gazeuse à l'état final.

On fait ensuite régir l'eau avec le méthane à 1293 K selon :



- 4) Le zinc catalyse la réaction. Que cela signifie-t-il ? Comment le système varie-t-il pour une élévation isobare de température ? Quelle est l'influence de la pression totale sur le système ?
- 5) $K_2^\circ(1293\text{K}) = 2,104$. En faisant de(s) approximation(s), trouver les compositions molaires à l'état final.

Exercice 15

Le fer au degré d'oxydation trois existe, entre autres, dans les oxydes de fer suivants : Fe₂O₃ (hématite) et Fe₃O₄ (magnétite).

1. Déterminer le pourcentage de fer (III) (par rapport à l'ensemble du fer présent) dans chacun de ces deux oxydes.
2. Le monoxyde de carbone peut réduire Fe₂O₃ en Fe₃O₄.
 - a) Écrire l'équation bilan correspondante.
 - b) Préciser l'influence de la pression sur cet équilibre (justifier).
 - c) À l'aide des données, établir l'expression numérique de l'enthalpie libre standard de cette réaction $\Delta_r G^\circ(T)$ en fonction de la température T .
 - d) Donner la valeur numérique de $\Delta_r G^\circ(T)$ à 250 °C. Conclure.

	CO ₂ (g)	CO(g)	Fe ₂ O ₃ (s)	Fe ₃ O ₄ (s)
$\Delta_f H^\circ$ en kJ·mol ⁻¹	-394	-111	-823	-1121
S° en J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	214	198	90	146