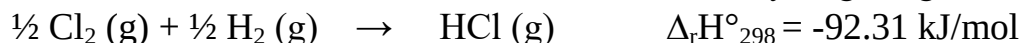


Filière SMP/SMC – S1
Thermochimie - Série N°2

Exercice 1

On considère la réaction de formation du chlorure d'hydrogène gazeux.



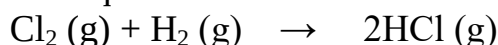
1- Déterminer l'avancement maximal de cette réaction et la quantité de chaleur à pression constante lorsqu'on introduit dans l'enceinte réactionnelle :

a- 0,1 mol de $\text{Cl}_2 (\text{g})$ et 0,1 mol de $\text{H}_2 (\text{g})$

b- 0,02 mol de $\text{Cl}_2 (\text{g})$ et 0,01 mol de $\text{H}_2 (\text{g})$

c- 0,05 mol de $\text{Cl}_2 (\text{g})$, 0,1 mol de $\text{H}_2 (\text{g})$ et 0,1 mol de $\text{HCl} (\text{g})$

2- L'avancement et la quantité de chaleur seraient-ils les mêmes si on considère la réaction :



Exercice 2

1-Dans une bombe calorimétrique, de capacité calorifique $C = 1420 \text{ J.K}^{-1}$, on introduit 360 mg de carbone solide dans un excès de dioxygène. On réalise la combustion complète et on note une élévation de la température du calorimètre de $8,313^\circ\text{C}$.

a- Ecrire l'équation de la réaction de combustion du carbone solide (graphite).

b- Déterminer la quantité de chaleur mise en jeu lors de cette combustion.

c- En déduire l'enthalpie standard de formation du dioxyde de carbone gazeux à 25°C .

2- On se propose d'étudier quelques caractéristiques thermodynamiques de l'acétylène C_2H_2 .

a-Ecrire l'équation de la réaction de combustion de l'acétylène gazeux sachant qu'elle produit du CO_2 gazeux et H_2O liquide.

b-Calculer l'enthalpie standard de combustion de l'acétylène gazeux.

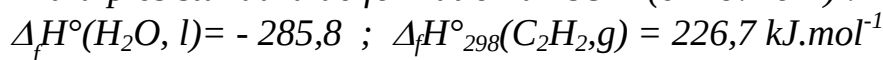
c-Calculer le volume d'acétylène gazeux, à 298K et 1bar, qu'il faut brûler pour obtenir la même quantité de chaleur que celle obtenue par la combustion, sous 1bar, de 1 kg de carbone.

Données :

- Les gaz sont supposés parfaits.

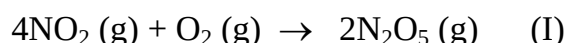
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, $R = 0,082 \text{ L.atm.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

- Enthalpies standard de formation à 298 K (en kJ.mol^{-1}) :

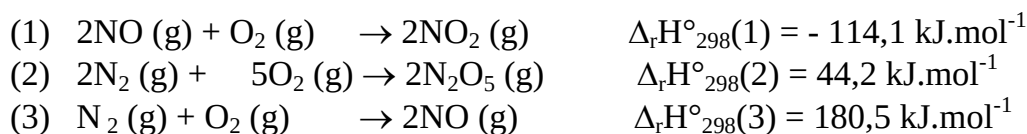


Exercice 3

On considère la réaction suivante :



1- Déterminer à 298 K l'enthalpie standard de cette réaction, $\Delta_r H^\circ_{298}(\text{I})$, à partir des enthalpies standard des réactions suivantes données à 298 K :



2- Calculer l'enthalpie standard de la réaction (I) à 350 K.

3- Calculer l'énergie interne standard de la réaction (I) à 350 K.

4- A 350K, la réaction est-elle plus exothermique à volume constant ou à pression constante ? Justifier.

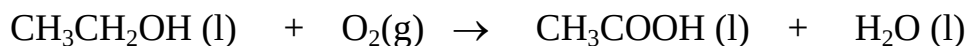
5- Calculer la quantité de chaleur, à volume constant, du système réactionnel constitué de 4,6 g de NO₂ (g) avec la quantité nécessaire d'oxygène à 350 K.

Données

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- Capacités calorifiques en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$: NO₂ (g) : 37,2 ; O₂ (g) : 29,4 ; N₂O₅ (g) : 84,5
- Masses molaires en g.mol^{-1} : N : 14 ; O : 16.

Exercice 4

On se propose de déterminer la variation d'enthalpie standard de la réaction de conversion du méthanol en acide méthanoïque en appliquant diverses méthodes de calcul des enthalpies de réaction :



1- Calculer la variation d'enthalpie standard de la réaction à 298 K à partir des :

- a- enthalpies standard de combustion des réactifs et des produits,
- b- enthalpies standard de formation des réactifs et des produits,
- c- enthalpies standard de liaisons.

2- Comparer les valeurs trouvées et commenter les différences observées

Données :

- Enthalpies standard de formation à 298K (en kJ.mol^{-1})
 $\Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH, l}) = -277,7$; $\Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{COOH, l}) = -484,5$
 $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O, l}) = -285,8$.
- Enthalpies standard de combustion à 298 K (en kJ.mol^{-1})
 $\Delta_c H^\circ(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH, l}) = -1368$; $\Delta_c H^\circ(\text{CH}_3\text{COOH, l}) = -875$.
- Enthalpies standard de liaison à 298 K (en kJ.mol^{-1})
 $\Delta_l H^\circ(\text{C-H}) = -415$; $\Delta_l H^\circ(\text{O=O}) = -464$; $\Delta_l H^\circ(\text{O-H}) = -463$; $\Delta_l H^\circ(\text{C=O}) = -724$
 $\Delta_l H^\circ(\text{C-C}) = -344$; $\Delta_l H^\circ(\text{C-O}) = -350$.
- Chaleurs latentes de vaporisation à 298K (en kJ.mol^{-1})
 $\Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH, l}) = 37,4$; $\Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{CH}_3\text{COOH, l}) = 24,7$
 $\Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{H}_2\text{O, l}) = 44,1$.

Exercice 4

On considère la réaction de combustion de l'éthanethiol C_2H_6S liquide à 298K et 1bar :

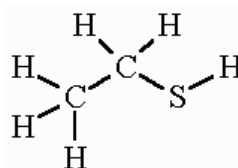


- 1- Calculer l'enthalpie standard de cette réaction $\Delta_c H^\circ_{298K}$.
- 2- a- Déterminer l'enthalpie standard de formation de l'éthanethiol à l'état gazeux à 298K à partir des enthalpies de liaison.
b- Dédurre l'enthalpie standard de vaporisation de C_2H_6S .
- 3- Calculer l'enthalpie standard de la réaction de combustion à 600K ($\Delta_c H^\circ_{600K}$) sachant qu'à cette température tous les constituants sont à l'état gazeux.
- 4- Calculer l'énergie interne standard de la réaction à 600K ($\Delta_c U^\circ_{600K}$).

Données :

- Enthalpies standard de formation à 298K (en $kJ.mol^{-1}$):
 $\Delta_f H^\circ(C_2H_6S, liq) = -73,7$; $\Delta_f H^\circ(CO_2, g) = -393,5$; $\Delta_f H^\circ(H_2O, liq) = -285,2$;
 $\Delta_f H^\circ(SO_2, g) = -298,9$; $\Delta_f H^\circ(O_2, g) = 0$
- Enthalpie standard de vaporisation (en $kJ.mol^{-1}$): $\Delta_{vap} H^\circ_{298K}(H_2O) = 44$
- Enthalpies standard de sublimation à 298K (en $kJ.mol^{-1}$):
 $\Delta_{subl} H^\circ(C, gr) = 717$; $\Delta_{subl} H^\circ(S, s) = 277$
- Enthalpies standard de liaison (en $kJ.mol^{-1}$):
 $\Delta_f H^\circ(H-H) = -436$; $\Delta_f H^\circ(S-H) = -347$; $\Delta_f H^\circ(C-S) = -300$; $\Delta_f H^\circ(C-H) = -415$;
 $\Delta_f H^\circ(C-C) = -345$
- Capacités calorifiques molaires à pression constante C_p ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)
 $C_p(C_2H_6S, g) = 74,4$; $C_p(O_2, g) = 29,4$; $C_p(H_2O, g) = 33,6$; $C_p(SO_2, g) = 39,9$
 $C_p(CO_2, g) = 37,1$
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}$

- Formule développée de l'éthanethiol :



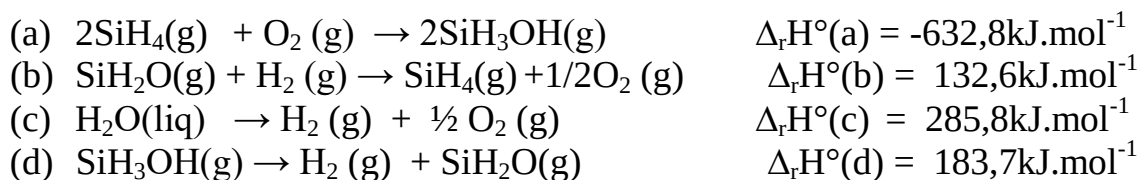
Exercices à faire chez soi

Exercice I

On considère à 298K la réaction d'oxydation du silane $SiH_4(g)$ en silanone $SiH_2O(g)$:



- 1- Exprimer l'enthalpie standard de cette réaction, $\Delta_r H^\circ(I)$, en fonction des enthalpies standard des réactions suivantes :



2- En déduire l'enthalpie standard de formation de $\text{SiH}_2\text{O}(\text{g})$.

3- On réalise à $T = 298\text{K}$ et $P = 1\text{bar}$, l'oxydation de $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ de $\text{SiH}_4(\text{g})$ dans un excès de dioxygène selon la réaction (I), calculer :

a- la quantité de chaleur mise en jeu,

b- l'énergie interne du système réactionnel.

4- a- écrire la réaction de formation de $\text{SiH}_2\text{O}(\text{g})$.

b- établir un cycle de Hess permettant de déterminer l'enthalpie standard de la liaison $\text{Si}=\text{O}$. Calculer sa valeur.

Données :

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

- Enthalpie standard de formation à 25°C :

$$\Delta_f H^\circ_{298\text{K}}(\text{SiH}_4, \text{g}) = 34,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad \Delta_f H^\circ_{298\text{K}}(\text{Si}, \text{g}) = 450,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$

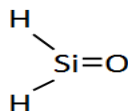
$$\Delta_f H^\circ_{298\text{K}}(\text{Si}, \text{s}) = 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad \Delta_f H^\circ_{298\text{K}}(\text{H}, \text{g}) = 218,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$\Delta_f H^\circ_{298\text{K}}(\text{O}, \text{g}) = 249,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$

- Enthalpie standard de liaison :

$$\Delta_l H^\circ_{298\text{K}}(\text{Si-H}) = -293,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- Formule développée de SiH_2O :



Exercice II

L'ammoniac NH_3 subit une décomposition thermique (supposée totale) en phase gazeuse pour donner du dihydrogène et du diazote selon la réaction :



Sachant qu'à $T_1 = 298\text{K}$, l'enthalpie molaire standard de formation de l'ammoniac gazeux est de $-46,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, calculer pour la réaction considérée :

a- La variation d'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ_{298\text{K}}$.

b- La variation de l'énergie standard $\Delta_r U^\circ_{298\text{K}}$.

c- la variation d'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ_{598\text{K}}$.

Données

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

Capacités calorifiques molaires $C_p(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$

$$C_{p\text{N}_2(\text{g})} : 29,1 ; \quad C_{p\text{H}_2(\text{g})} : 28,9 ; \quad C_{p\text{NH}_3(\text{g})} : 35,1.$$