

Thermochimie - TD 2

Corrigé

Licence 1 « Groupes Concours & Polytech » - 2007 / 2008

Exercice 1 : combustion

La combustion dans une bombe calorimétrique (volume constant) d'une pastille de 3,762 g d'acide benzoïque ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$) de masse molaire $122,12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ dans un grand excès d'oxygène dégage 99,44 kJ à 298,15 K.

1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de combustion.
2. Sachant que la réaction est complète, calculer son avancement quand la combustion est achevée.
3. Calculer la valeur de l'énergie interne molaire de combustion $\Delta_c U$ de l'acide benzoïque à 298,15 K.
4. Calculer la valeur de l'enthalpie molaire de combustion $\Delta_c H$ de l'acide benzoïque à 298,15 K.
5. Calculer la valeur de l'enthalpie molaire de formation $\Delta_f H$ de l'acide benzoïque à 298,15 K.

Données : $\Delta_f H^\circ$ à 298,15 K en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$: $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$: $-285,84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\text{CO}_2(\text{g})$: $-393,51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

CORRECTION

1. $2 \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}(\text{s}) + 15 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 14 \text{CO}_2(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Toutes les quantités qui seront calculées ci-dessous sont relatives à cette écriture de l'équation-bilan. On aurait pu également l'écrire avec 1 comme nombre stœchiométrique pour l'acide benzoïque, mais les chaleurs de réaction sont alors modifiées.

2. L'avancement de la réaction complète est donnée par $\xi = \frac{0 - n^0(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H})}{-2} = \frac{3,762/122,12}{2} = 0,0154 \text{ mol}$
3. La combustion de 3,762 g d'acide benzoïque, c'est-à-dire $\frac{3,762}{122,12} = 0,031 \text{ mol}$, a dégagé 99,44 kJ : la réaction est exothermique et donc la chaleur dégagée est comptée négativement. Par définition, $\Delta_c U = \frac{\Delta U}{\xi} = \frac{-99,44}{0,0154} = -6457 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
4. On connaît la relation entre énergie interne de réaction et enthalpie de réaction : $\Delta_c H = \Delta_c U + RT \sum_i^{\text{gaz}} \nu_i$. L'application numérique donne :

$$\Delta_c H = -6457 + 8,314 \cdot 10^{-3} \times 298,15 \times (-15 + 14) = -6459,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Remarque : les valeurs d'énergie interne de réaction ou d'enthalpie de réaction sont molaires, c'est-à-dire rapportées à un avancement de réaction égal à 1 mole. Ceci correspond à la combustion de 2 moles d'acide benzoïque d'après l'équation-bilan utilisée ci-dessus.

5. La loi de Hess nous dit que l'enthalpie de combustion peut être reliée aux enthalpies de formation des composés : $\Delta_c H(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i(T)$. En toute rigueur, pour appliquer cette relation, il faut vérifier que les conditions expérimentales n'ont pas varié durant la réaction. La combustion a eu lieu à volume constant. Cependant le nombre de moles de gaz diminue durant la réaction et donc la pression diminue. Il est cependant précisé que l'oxygène est en grand excès, on peut donc assumer que durant la réaction : $P \approx p^0(\text{O}_2)$.

La loi de Hess peut donc s'appliquer :

$$\Delta_c H = 6 \Delta_f H (\text{H}_2\text{O}) + 14 \Delta_f H (\text{CO}_2) - 2 \Delta_f H (\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}) - 15 \Delta_f H (\text{O}_2)$$

On se rappelle que l'enthalpie de formation d'un corps pur dans l'état standard est nulle. Finalement :

$$\Delta_f H (\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}) = \frac{1}{2} [6 \times (-285,84) + 14 \times (-393,51) + 6459,5] = -382,34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Exercice 2 : reformage de l'heptane

- La réaction reformage de l'heptane gazeux fournit du toluène $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_3(\text{g})$ et du dihydrogène. Ecrire l'équation-bilan de cette réaction avec les nombres stœchiométriques entiers les plus petits possibles.
- A 298 K, l'enthalpie standard de cette réaction est de $+237,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Dans l'industrie, cette réaction est réalisée à température plus élevée. Donner l'expression de l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ en fonction de la température :
 - en utilisant les capacités calorifiques standard à 298 K (approximation de Hellingham);
 - en utilisant les capacités calorifiques standard valables entre 298 K et 1000 K.
- Calculer sa valeur à 750 K dans les deux cas.

Données : capacités calorifiques molaires standard sous pression constante C_P° en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

	298 K	298 K à 1000 K
$\text{C}_7\text{H}_{16}(\text{g})$	166,0	$98,75 + 0,290 T$
$\text{H}_2(\text{g})$	28,8	$28,30 + 0,002 T$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_3(\text{g})$	103,7	$46,40 + 0,229 T$

CORRECTION

- $\text{C}_7\text{H}_{16}(\text{g}) \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3(\text{g}) + 4 \text{H}_2(\text{g})$
- Appliquer la loi de Kirchhoff. Soit ν_i le coefficient stœchiométrique du composé i , de capacité calorifique standard à pression constante $C_{P,i}^\circ$. On note $\Delta_r C_P^\circ$ la variation de capacité calorifique standard à pression constante :

$$\begin{aligned} \Delta_r C_P^\circ &= \sum_i \nu_i C_{P,i}^\circ = -C_P^\circ(\text{C}_7\text{H}_{16}(\text{g})) + C_P^\circ(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3(\text{g})) + 4C_P^\circ(\text{H}_2(\text{g})) \\ \text{Cas (a)} &= -166,0 + 28,8 + 4 \times 103,7 \\ &= 52,9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ \text{Cas (b)} &= -98,75 - 0,290 T + 46,40 + 0,229 T + 4 \times (28,30 + 0,002 T) \\ &= 60,9 - 0,053 T \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

Dans les 2 cas, l'application de la loi de Kirchhoff donne :

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(298) + \int_{298}^T \Delta_r C_P^\circ dT$$

Application : attention aux unités!!!

$$\begin{aligned} \text{Cas (a)} : \quad \Delta_r H^\circ(T) &= 237,8 + \int_{298}^T 52,9 \cdot 10^{-3} dT = 237,8 + 52,9 \cdot 10^{-3} \times (T - 298) \\ \Delta_r H^\circ(T) &= 222,0 + 52,9 \cdot 10^{-3} T \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Cas (b)} : \quad \Delta_r H^\circ(T) &= 237,8 + \int_{298}^T (60,85 - 0,053 T) \cdot 10^{-3} dT = 237,8 + 60,85 \cdot 10^{-3} \times (T - 298) - \frac{0,053}{2} \cdot 10^{-3} \times (T^2 - 298^2) \\ \Delta_r H^\circ(T) &= 222,0 + 60,9 \cdot 10^{-3} T - 26,5 \cdot 10^{-6} T^2 \end{aligned}$$

- Application numérique :

$$\text{Cas (a)} : \quad \Delta_r H^\circ(750) = 222,0 + 52,9 \cdot 10^{-3} \times 750 = 261,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Cas (b)} : \quad \Delta_r H^\circ(750) = 222,0 + 60,9 \cdot 10^{-3} \times 750 - 26,5 \cdot 10^{-6} \times 750^2 = 252,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Exercice 3 : production du plâtre

Le plâtre de construction $\text{CaSO}_4, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ est produit dans un four par déshydratation du gypse $\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ à 400 °C. A partir des données :

- calculer l'enthalpie standard de la réaction de formation du plâtre à 25 °C puis à 400 °C. Cette réaction donne de l'eau à l'état de vapeur.
- Le gypse est introduit dans le four à 25 °C. Quelle est l'énergie nécessaire pour produire un sac de plâtre de 40 kg ?
- L'énergie nécessaire pour effectuer la réaction est apportée par la combustion à 400 °C de charbon C(s) dans l'air, l'air et le charbon sont introduits dans le foyer à la température de 25 °C. On utilise le double de la quantité d'air nécessaire et les gaz sont évacués à la température du four. Sachant que le rendement thermique du four est de 80 %, quelle quantité de charbon faut-il brûler pour produire un sac de plâtre de 40 kg ?

Données :

- $\Delta_f H^\circ$ à 25 °C en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$: $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$: -241,83 ; $\text{CO}_2(\text{g})$: -393,51 ; gypse(s) : -2021 ; plâtre(s) : -1575.
- L_f° à 373 K en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$: H_2O : 40,5.
- C_p° en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$: $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$: $29,59 + 11,38 \cdot 10^{-3}T$; $\text{N}_2(\text{g})$: $27,17 + 4,18 \cdot 10^{-3}T$; $\text{CO}_2(\text{g})$: $34,11 + 20,40 \cdot 10^{-3}T$; $\text{O}_2(\text{g})$: $34,58 + 1,09 \cdot 10^{-3}T$; gypse(s) : 186 ; plâtre(s) : 120 ; C(s) : 8,6.
- L'air est considéré comme un mélange idéal de 20% de O_2 et de 80% de N_2 en mol.

CORRECTION

- Commençons par écrire l'équation-bilan de la réaction.



Pour déterminer l'enthalpie de réaction, appliquons la loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ = -\Delta_f H^\circ(\text{gypse}) + \Delta_f H^\circ(\text{plâtre}) + 1,5 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))$$

L'application numérique donne :

$$\Delta_r H^\circ(25^\circ\text{C}) = 2021 - 1575 - 1,5 \times 241,83 = 83,26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On obtient l'enthalpie de réaction à 400 °C en appliquant la loi de Kirchhoff :

$$\Delta_r H^\circ(400^\circ\text{C}) = \Delta_r H^\circ(25^\circ\text{C}) + \int_{298}^{673} \Delta_r C_p^\circ dT$$

tel que :

$$\Delta_r C_p^\circ = -C_p^\circ(\text{gypse}) + C_p^\circ(\text{plâtre}) + 1,5 C_p^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))$$

Application numérique :

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ(400^\circ\text{C}) &= 83,26 + \int_{298}^{673} (-21,62 \cdot 10^{-3} + 17,07 \cdot 10^{-6}T) dT \\ &= 83,26 - 21,62 \cdot 10^{-3} \times 375 + 17,07 \cdot 10^{-6} \times \frac{673^2 - 298^2}{2} \\ &= 81,26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Même à 400 °C, la réaction reste largement endothermique. Une source externe d'énergie est donc nécessaire.

- Le processus de deshydratation du gypse peut être décomposé en plusieurs processus :
 - échauffement du gypse de 25 °C à 400 °C ;
 - réaction de deshydratation.

L'énergie totale nécessaire pour transformer une mole de gypse est donc égale à :

$$\begin{aligned} Q_{P,m} &= \Delta_r H^\circ(400^\circ\text{C}) + \int_{298}^{673} C_p^\circ(\text{gypse}) dT \\ &= 78,75 + 0,186 \times (673 - 298) \\ &= 151,01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

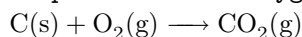
Or la masse molaire du plâtre est égale à :

$$\begin{aligned} M(\text{plâtre}) &= M(\text{Ca}) + M(\text{S}) + 4,5 M(\text{O}) + M(\text{H}) \\ &= 40,08 + 32,07 + 4,5 \times 16,00 + 1,008 \\ &= 145,16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Finalement, l'énergie nécessaire pour produire 40 kg de plâtre est égale à :

$$Q_P = 151,015 \times \frac{40000}{145,16} = 41612 \text{ kJ}$$

3. Le charbon et l'air doivent donc d'abord être chauffés à 400°C puis le charbon est brûlé en présence du dioxygène de l'air selon la réaction :



L'énergie d'échauffement se calcule à partir des capacités calorifiques du charbon, du dioxygène et du diazote (ces 2 derniers étant dans un rapport 1 mole pour 4 moles) et en se rappelant qu'il y a 2 fois plus d'air que nécessaire :

$$\begin{aligned} Q_{P,m} &= \int_{298}^{673} [C_p^\circ(\text{C(s)}) + 2C_p^\circ(\text{O}_2(\text{g})) + 8C_p^\circ(\text{N}_2(\text{g}))] dT \\ &= \int_{298}^{673} (295,12 + 34,53 \cdot 10^{-3} T) dT \\ &= 295,12 \times 375 + 34,53 \cdot 10^{-3} \times \frac{673^2 - 298^2}{2} \\ &= 116956,62 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

L'enthalpie de réaction se calcule en utilisant d'abord la loi de Hess et les enthalpies de formation des corps intervenant dans la réaction, puis en appliquant la loi de Kirchhoff.

$$\Delta_r H^\circ(25^\circ\text{C}) = -\Delta_f H^\circ(\text{C(s)}) - \Delta_f H^\circ(\text{O}_2(\text{g})) + \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g}))$$

Or la définition d'un état standard nous indique que les enthalpies de formation du charbon et du dioxygène sont nulles. Donc l'enthalpie de réaction standard à 25°C est égale à l'enthalpie de formation standard du dioxyde de carbone. On peut maintenant appliquer la loi de Kirchhoff :

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ(400^\circ\text{C}) &= \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) + \int_{298}^{673} [-C_p^\circ(\text{C(s)}) - C_p^\circ(\text{O}_2(\text{g})) + C_p^\circ(\text{CO}_2(\text{g}))] dT \\ &= -393,51 - 9,07 \cdot 10^{-3} \times 375 + 19,31 \cdot 10^{-6} \times \frac{673^2 - 298^2}{2} \\ &= -393,40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Au total et en se rappelant que le rendement du four est égal à 80%, l'énergie dégagée par la combustion d'une mole de charbon est égale à $0,8 \times (116,96 - 393,40) = -221,15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Or la production de 40 kg de plâtre nécessite 41612 kJ. La masse de charbon nécessaire pour produire les 40 kg de plâtre est :

$$m(\text{charbon}) = 12,01 \times \frac{41612}{225,96} = 2211,72 \text{ g}$$

Finalement, 2,2 kg de charbon permettent de produire 40 kg de plâtre.

Exercice 4 : propulsion spatiale

La 1,1-diméthylhydrazine (DMHA) est utilisée en propulsion spatiale. Les moteurs des lanceurs Ariane sont alimentés avec le couple de propergols liquides DMHA-tétraoxyde de diazote. Un des avantages de ce couple est son hypergolicité, c'est-à-dire que ses deux composants s'enflamment spontanément au contact l'un de l'autre.

1. Sachant que lors de la combustion, qui sera supposée s'effectuer à pression constante de 1 bar et à température de 298 K, on forme essentiellement du diazote, de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone, écrire l'équation de la réaction du mélange DMHA-tétraoxyde de diazote. Calculer son enthalpie standard.
2. En supposant que les composés formés restent non dissociés à haute température, estimer la température maximale théorique des gaz issus de la combustion du mélange stœchiométrique DMHA-tétraoxyde de diazote. Pourquoi la valeur ainsi trouvée est-elle supérieure à la valeur réelle ?
3. Sachant que dans Ariane IV, on utilise 48 t de DMHA et que le bloc propulseur consomme 1 t/s de propergols, calculer, dans les conditions stœchiométriques :
 - (a) la masse de propergols dans les réservoirs du premier étage ainsi que la durée de fonctionnement de cet étage lors d'un lancement ;
 - (b) la masse de gaz dégagés pendant cette durée.

Données :

- $\Delta_f H^\circ$ à 25 °C en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$: $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$: -241,83 ; $\text{CO}_2(\text{g})$: -393,51 ; $\text{N}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_2(\text{l})$: 51,6 ; $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$: -19,5.
- C_p° en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$: $\text{N}_2(\text{g})$: $27,88 + 4,27 \cdot 10^{-3}T$; $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$: $30,01 + 10,71 \cdot 10^{-3}T$; $\text{CO}_2(\text{g})$: $44,16 + 9,04 \cdot 10^{-3}T$.

CORRECTION

1. $\text{N}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_2(\text{l}) + 2\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \longrightarrow 3\text{N}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 2\text{CO}_2(\text{g})$
 L'enthalpie standard de cette réaction se détermine en appliquant la loi de Hess à partir des enthalpies de formation standard des composés (par convention, l'enthalpie standard de formation du gaz de diazote est nulle) :

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) &= -\Delta_f H^\circ(\text{DMHA}) - 2\Delta_f H^\circ(\text{N}_2\text{O}_4) + 3\Delta_f H^\circ(\text{N}_2) + 4\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 2\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) \\ &= -1766,94 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

2. Le système peut être considéré comme adiabatique (parois du moteur étanches) et à pression constante. Il n'y a pas d'échange de chaleur avec l'extérieur : $Q = 0$. Cela signifie que toute la chaleur générée par la réaction (très exothermique) sert à échauffer les produits de la réaction, qui atteignent alors une température maximale théorique appelée température de flamme adiabatique.

Le premier principe de la thermodynamique nous indique que la chaleur associée à la réaction est égale à l'enthalpie de réaction. Cette grandeur est une fonction d'état. Même si, au cours de la réaction, la température et l'avancement évoluent simultanément, on peut imaginer un chemin fictif : réaction totale à 298 K (connue depuis la question précédente), puis échauffement des produits de la réaction jusqu'à la température finale T à déterminer. Finalement :

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ = 0 &= \Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) + \int_{298}^T [C_p(\text{N}_2) + C_p(\text{H}_2\text{O}) + C_p(\text{CO}_2)] dT \\ &= -1766,94 + \int_{298}^T (292,00 \cdot 10^{-3} + 73,73 \cdot 10^{-6} T) dT \\ &= -1857,23 + 292,00 \cdot 10^{-3}T + 73,73 \cdot 10^{-6}T^2\end{aligned}$$

Cette équation du second degré admet une racine positive, qui correspond à la température maximum atteinte dans le moteur :

$$T = 4167,6 \text{ K}$$

soit un « peu » moins que la température de surface du soleil. Bien évidemment, deux phénomènes n'ont pas été pris en compte :

- les relations linéaires utilisées pour les capacités calorifiques ne sont plus valables à de telles températures;
- certains composés se dissocient ou s'ionisent.

3. Solution :

Les masses molaires du DHMA et du N_2O_4 sont $60,104 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $92,020 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivement. 48 t de DHMA correspondent donc à 798615,7 mol. Dans les conditions stœchiométriques, il y a donc besoin d'une quantité de matière double en N_2O_4 , ce qui représente une masse de 146,98 t. La masse totale de propergols est donc égale à 195 t. D'après le débit du moteur, il faut donc $195 \text{ s} = 3 \text{ min } 15 \text{ s}$ pour brûler la totalité du carburant.

Le moteur est un réacteur fermé, la masse ne varie pas. Il se dégage donc 195 t de gaz.

Exercice 5 : liaisons P–P et P–H

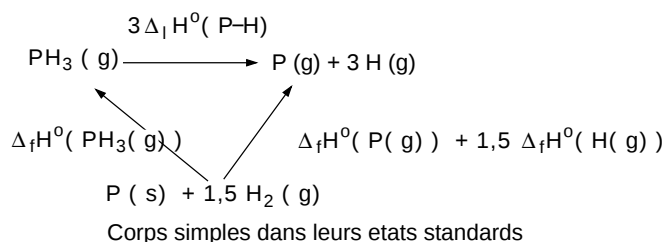
Calculer les enthalpies $\Delta_f H^\circ$ de liaison P–H et P–P à partir des données relatives à la phosphine PH_3 et à la diphosphine P_2H_4 .

Données :

– $\Delta_f H^\circ$ à 25°C en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$: $P(g)$: 333,9 ; $H(g)$: 218,0 ; $P_2H_4(g)$: 23,1 ; $PH_3(g)$: 20,9.

CORRECTION

L'atomisation de la phosphine $PH_3(g)$ permet de déterminer l'énergie de liaison P–H (un cycle thermodynamique peut aider, il consiste à introduire le phosphore et l'hydrogène dans leurs états standards, c'est-à-dire solide et $H_2(g)$, respectivement) :



Ainsi :

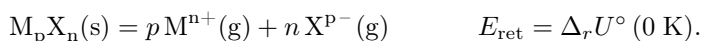
$$\begin{aligned}
 \Delta_{\text{atom}} H^\circ(PH_3) &= -3\Delta_1 H^\circ(\text{P-H}) \\
 &= \Delta_f H^\circ(P(g)) + 3\Delta_f H^\circ(H(g)) - \Delta_f H^\circ(PH_3(g)) \\
 &= 967,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

On en déduit donc l'énergie de liaison P–H : $-322,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. De la même façon, l'énergie de liaison P–P peut être calculée : $-227,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Ces résultats ne sont valables qu'en ayant supposé que l'enthalpie de liaison P–H est identique dans la phosphine et dans la diphosphine. Les enthalpies de liaison sont bien exothermiques : la formation d'une liaison dégage de la chaleur.

Exercice 6 : énergie réticulaire du cristal MgO

L'énergie réticulaire d'un cristal ionique est définie comme l'énergie interne standard de la réaction à 0 K au cours de laquelle une mole du cristal est dissociée en ses ions constitutifs à l'état gazeux et sans interaction les uns avec les autres, selon l'équation-bilan :



On suppose également que l'enthalpie réticulaire standard du cristal ionique est pratiquement égale à son énergie réticulaire (les forces de pression ont peu d'influence).

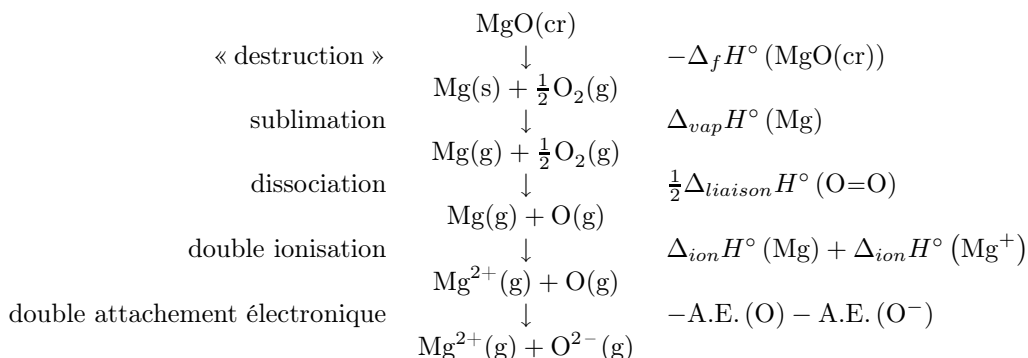
Déterminer l'énergie réticulaire du cristal d'oxyde de magnésium $MgO(cr)$.

Données : à 298 K, en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$:

- enthalpies standard de formation $\Delta_f H^\circ$: $\text{Mg(g)} : 147,1$; $\text{O(g)} : 249,2$; $\text{MgO(cr)} : -601,6$
- enthalpies standard d'ionisation : $\Delta_{ion} H^\circ (\text{Mg}) : 737,7$; $\Delta_{ion} H^\circ (\text{Mg}^+) : 1450,7$
- affinités électroniques : $\text{O} : 141$; $\text{O}^- : -851$

CORRECTION

La réaction étudiée est $\text{MgO(cr)} \longrightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{g}) + \text{O}^{2-}(\text{g})$. Il faut décomposer ce chemin réactionnel en plusieurs étapes :



Les données thermodynamiques ne donnent pas directement les enthalpies standard de sublimation de Mg(s) et de dissociation de $\text{O}_2(\text{g})$. Cependant :

- l'état standard du magnésium est le solide. La formation de Mg(g) est obtenue par sublimation de l'état standard du magnésium : $\Delta_f H^\circ (\text{Mg(g)}) = \Delta_{sub} H^\circ (\text{Mg(s)})$
- l'état standard de l'oxygène est $\text{O}_2(\text{g})$. La formation de O(g) est obtenue par la réaction chimique hypothétique $\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{O(g)}$ ce qui correspond à la dissociation de la liaison O=O : $\Delta_f H^\circ (\text{O(g)}) = \frac{1}{2} \Delta_{liaison} H^\circ (\text{O=O})$

On a donc toutes les informations nécessaires et on trouve comme énergie réticulaire $E_{ret} = 3896,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Remarques :

- MgO est dissocié durant la première étape, l'énergie de dissociation est égale à l'opposé de l'énergie de formation.
- La définition d'une affinité électronique correspond au détachement d'un électron : $\text{X}^- \longrightarrow \text{X} + \text{e}^-$: l'énergie correspondante est égale à l'opposée de l'énergie d'attachement d'un électron.