

Exercices de thermochimie

★ ★ ★

PSI* - Collège Stanislas



Philippe Ribière

Année Scolaire 2014-2015

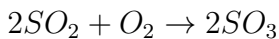


Chapitre 1

Equilibre chimique.

1.1 Oxydation du dioxyde de soufre.

L'oxydation du dioxyde de soufre en phase gazeuse est une réaction totale dans les conditions de l'exercice :



Partant d'un mélange d'une mole d'air et une mole de SO_2 , faire le tableau d'avancement en fonction de ξ et donner le nombre de mole final en chaque espèce. Calculer la pression partielle en chaque constituant à l'état final sachant que la pression totale est de 10 bar.

Réponse: O_2 réactif limitant et $\xi_F=0,2$ mole.

1.2 Conductivité d'un électrolyte fort

On plonge une cellule de conductimétrie parfaite ($S=1\text{cm}^2$ et $l=1\text{cm}$) dans une solution contenant $n_0=0,01$ mol de KCl et $n_0=0,01$ mol de $PbCl_2$ dans un litre d'eau.

λ° à 25°C	H_3O^+	HO^-	K^+	Pb^{2+}	Cl^-
($\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$)	35	19,9	7,35	14	7,63

1. Justifier à partir de vos connaissances sur l'électronégativité que les composées sont des composées ioniques. Quelle conséquence cela-a-t-il lors de la mise en solution.
2. Calculer la conductivité et la résistivité de la solution.
3. En déduire la valeur de la conductance et la résistance affichée par le conductimètre.
4. Pourquoi dans la pratique est il nécessaire d'étalonner le conductimètre.

Réponse: $G=4,42$ mS et $R=226\Omega$

1.3 Conductivité d'un électrolyte faible, mesure de pKa

On plonge une cellule de conductimétrie parfaite ($S=1\text{cm}^2$ et $l=1\text{cm}$) dans une solution contenant de l'acide éthanöïque CH_3COOH de concentration $C_0=0,01$ mol.L⁻¹. La mesure conduit à $G=0,175$ mS

λ° à 25°C	H_3O^+	HO^-	CH_3COO^-
(mS.m ² .mol ⁻¹)	35	19,9	4,1

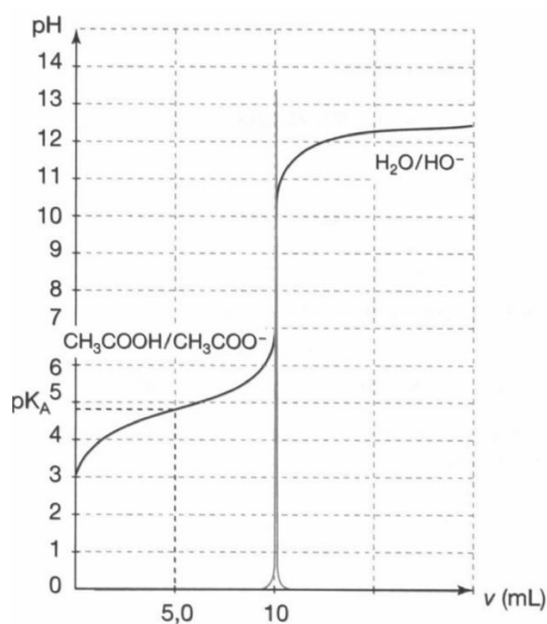
1. Où trouve-t-on de l'acide éthanoïque dans la vie courante.
2. Calculer le pKa du couple de l'acide éthanoïque.
3. Pourquoi parle-t-on d'électrolyte faible?

Réponse: pKa=4,7

1.4 Dosage d'un acide faible par une base forte.

Etudions le titrage d'un volume $V_A = 10\text{ml}$ d'acide éthanoïque CH_3COOH de concentration C_A inconnue mais voisine de $0,1\text{mol.L}^{-1}$ par de la soude de concentration $C_B = 0,1\text{mol.L}^{-1}$.

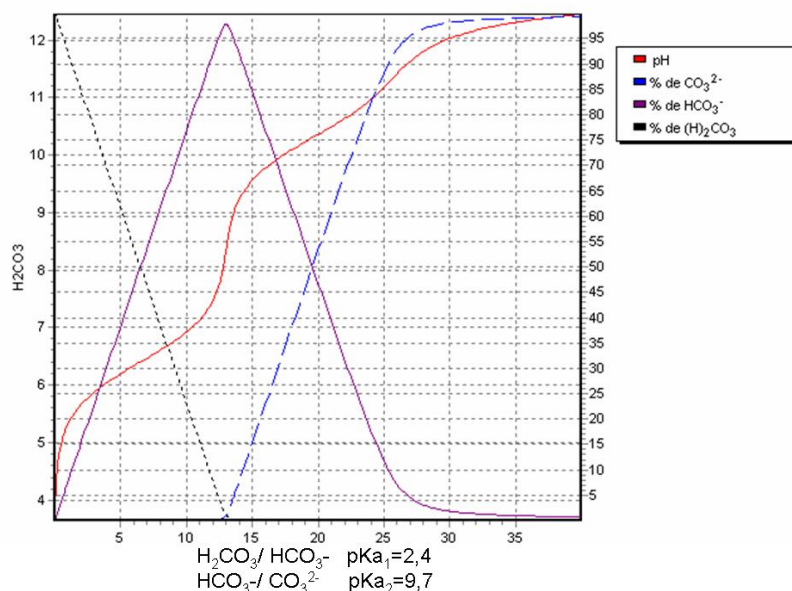
1. Faire un schéma expérimental du montage de dosage avec suivi pH métrique.
2. Ecrire la réaction de dosage.
3. Commenter le graphique obtenue.
4. Déterminer le volume de soude versée à l'équivalence et calculer C_A .
5. Déterminer le pH de la solution initiale.
6. Déterminer le pH de la solution à la demi-équivalence.
7. Déterminer le pH de la solution à l'équivalence.



1.5 Dosage d'un diacide par une base forte.

Etudions le titrage d'un volume $V_A = 10\text{ml}$ de H_2CO_3 de concentration C_A inconnue mais voisine de $0,1\text{mol.L}^{-1}$ par de la soude de concentration $C_B = 0,1\text{mol.L}^{-1}$.

1. Faire un schéma expérimental du montage de dosage avec suivi pH métrique.
2. Rappeler quels sont les caractéristiques d'une réaction de dosage.
3. Ecrire les réactions possibles entre la soude et H_2CO_3 . Laquelle possède la plus grande constante d'équilibre.
4. Identifier sur le graphique les réactions successives.
5. Justifier à partir du graphique que l'on puisse considérer les deux réactions comme successives.
6. Déterminer le volume de soude versée à l'équivalence (préciser laquelle vous choisirez) et calculer C_A .
7. Déterminer le pH de la solution initiale. Commenter en particulier les hypothèses faites lors de ce calcul.
8. Déterminer le pH de la solution à la première demi-équivalence.
9. Déterminer le pH de la solution à la première équivalence.
10. Déterminer le pH de la solution à la seconde demi-équivalence.
11. Proposer une zone de virage de l'indicateur coloré permettant de suivre ce dosage. Comment s'utilise un indicateur coloré.



1.6 Complexes Cobalt Ammoniac, lecture graphique.

Le graphe ci-après donne le diagramme de distribution des espèces pour les complexes amminocobalt (III) en fonction de $pNH_3 = -\log[NH_3]$, les indices de coordination allant de 1 à 6. Les courbes tracées représentent le pourcentage de chacune des espèces contenant du cobalt (III) lorsque pNH_3 varie.

1. Indiquer à quelles espèces se rapportent les diverses courbes tracées.
2. Déterminer, à partir du graphe et en justifiant la méthode utilisée, les constantes de formation successives K_{f_i} . En déduire les constantes globales β_i de formation de chacun des complexes.
3. On considère une solution obtenue en mélangeant une solution de sulfate de cobalt (III) et une solution d'ammoniac. Déterminer, à partir du graphe, la composition de la solution pour :
 - a) $pNH_3 = 5$
 - b) $[NH_3] = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

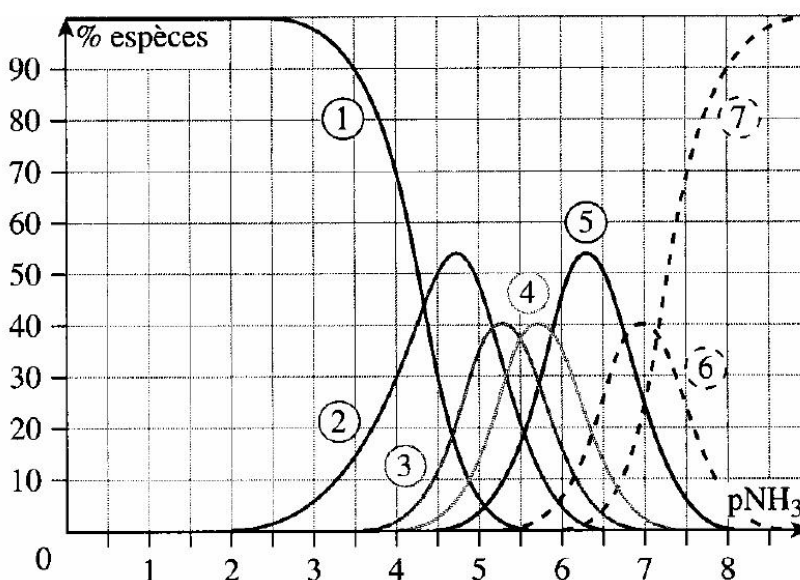


FIGURE 1.1 – Complexation du Cobalt par l'Ammoniac

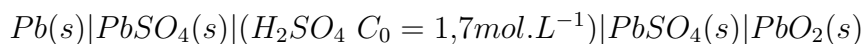
1.7 Solubilité du sulfate de plomb $PbSO_4$

1. Calculer la solubilité du sulfate de plomb $PbSO_4$, $pK_s = 7,8$.
2. On met dans un premier bêcher de 1L, 10^{-5} mole de Pb^{2+} et 10^{-5} mole de SO_4^{2-} . Que se passe-t-il en solution ?
3. On met dans un second bêcher de 1L, 0,1 mole de Pb^{2+} et 0,1 mole de SO_4^{2-} . Que se passe-t-il en solution ? Quel est la concentration à l'équilibre de Pb^{2+} .

Réponse $s = \sqrt{K_s^0} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

1.8 L'accumulateur au plomb.

La batterie est un accumulateur au plomb. Elle se décharge au démarrage, en fonctionnant comme une pile ordinaire (conversion d'énergie chimique en énergie électrique) puis se recharge lorsque la voiture roule (conversion d'énergie cinétique en énergie chimique). La batterie correspond à la pile suivante :



L'acide sulfurique est très concentré, il est considéré dans cet exercice comme un diacide fort.

1. Que signifie le fait que le diacide est supposé fort.
2. Etudier l'électrode de gauche $Pb(s)|PbSO_4(s)$, donner le potentiel de cet électrode.
3. Etudier l'électrode de droite $PbSO_4(s)|PbO_2(s)$, donner le potentiel de cet électrode.
4. Donner la polarité de la pile et le nombre de pile à monter en série pour avoir une batterie de 12V

Données : $E_{(Pb^{2+}/Pb)}^0 = -0,13V$ $E_{(PbO_2(s)/Pb^{2+})}^0 = 1,44V$ et $pK_s(PbSO_4) = 7,8$

Réponse: 2. $E_1 = -0,37V$, 2. $E_2 = 1,75V$ 3. $e = 2,12V$



Chapitre 2

Thermochimie.

2.1 Enthalpie standard de formation.

On s'intéresse aux réactions suivantes :



1. Calculer le $\Delta_r H_1^0$ de la réaction suivante à 25°C sachant que $\Delta_f H^0$ à 25°C en $kJ.mol^{-1}$ de CO(g) est -110,3 de $H_2O(l)$ est -285,3 et de $CO_2(g)$ -392,2
2. Calculer le $\Delta_r H_2^0$ de la réaction suivante à 25°C sachant que $\Delta_{sublim} H^0(CO_2) = 43,72 kJ.mol^{-1}$.
3. Calculer le $\Delta_r H_1^0$ de la réaction suivante à 150°C sachant que c_p^0 en $J.mol^{-1}.K^{-1}$ de CO(g) est 28, de $H_2O(l)$ est 33, de $H_2(g)$ est 28 et de $CO_2(g)$ 34.
4. Calculer le $\Delta_r H_1^0$ de la réaction suivante à 150°C sachant que c_p^0 (qui sont fonction de la température) en $J.mol^{-1}.K^{-1}$ de CO(g) est $28+0,003.T$, de $H_2O(l)$ est $33+0,004T$, de $H_2(g)$ est $28+0,003.T$ et de $CO_2(g)$ $34+0,005.T$.

Commentaire :

Un simple exercice d'application direct du cours, avec du changement d'état. Il est intéressant de vérifier que vous êtes en mesure d'écrire les étapes du cycles de Hess. La dernière question de l'exercice est aujourd'hui hors programme puisque les capacités calorifiques molaires ne doivent pas dépendre de la température (approximation d'Ellingham). Le calcul montre que leur prise en compte conduisait à des écarts faibles pour des variations de température raisonnable.

2.2 Pile à hydrogène.

1. Quelle est l'énergie thermique libérée par une pile à hydrogène lors de la formation d'un kilogramme d'eau liquide à 25°C, partant d'un mélange stoechiométrique, sous pression atmosphérique P_0 sachant que pour la réaction explosive suivante :



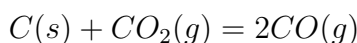
Préciser de quel type de réaction (acide base, complexation, précipitation, oxydoréduction) il s'agit.

- On appelle $C_1^0 = 27,2 J.mol^{-1}.K^{-1}$, $C_2^0 = 27,2 J.mol^{-1}.K^{-1}$, $C_3^0 = 75,3 J.mol^{-1}.K^{-1}$ les capacités thermiques molaires isobares de H_2 , O_2 , $H_2O(l)$, valeur moyenne indépendante de T, calculer $\Delta_r H^0(350K)$.
- Faire une brève recherche internet sur les possibilités de la pile à hydrogène.

Réponse: $\xi = \frac{m}{2M} = 27,8 mol$ et $\Delta H = -15840 kJ < 0$

2.3 Enthalpie standard de l'équilibre de Boudouard.

L'équilibre de Boudouard est le suivant :



A $25^\circ C$, l'enthalpie molaire de formation du dioxyde de carbone est $\Delta_f H^0(CO_2) = -112,9 kJ.mol^{-1}$ et l'enthalpie molaire de formation du monoxyde de carbone est $\Delta_f H^0(CO) = -392,9 kJ.mol^{-1}$.

- Préciser le degré d'oxydation du carbone dans chaque cas.
- Calculer l'enthalpie standard de réaction à $298K$.
- La réaction est elle endo ou exothermique.

Réponse: $\Delta_r H^0 = -672,9 kJ.mol^{-1} < 0$

2.4 Combustion totale de l'éthanol liquide.

Une masse $m = 0,4867g$ d'éthanol liquide $CH_3 - CH_2 - OH$ est brûlé totalement dans un calorimètre adiabatique et isochore dans un excès de dioxygène. Une élévation de température de $23,56^\circ C$ à $25,54^\circ C$ est observée.

- Ecrire l'équation bilan de la réaction.
- Sachant que la capacité calorifique à volume constant totale initiale (avant réaction) est $C_V = 5,580.10^3 J.K^{-1}$, calculer l'énergie standard de combustion.
- En déduire alors l'enthalpie de combustion.
- L'énergie de liaison E_{XY} (ou enthalpie standard de dissociation d'une liaison) est la moyenne des enthalpies de dissociation de cette liaison calculée sur un ensemble de composés **à l'état gazeux** comportant cette liaison.

Diverses énergies de liaisons en $kJ.mol^{-1}$ sont rappelées dans le tableau ci après :

E_{CH}	E_{CC}	E_{CO}	E_{OH}	$E_{O=O}$	$E_{C=O}$	E_{OH}
415	345	356	463	498	804	463

L'enthalpie de vaporisation de l'éthanol est $\Delta_{vap} H^0 = 43 kJ.mol^{-1}$.

A partir de ces données, comparer le résultat expérimental à vos attentes théoriques et commenter.

Réponse: théoriquement $\Delta_r H^\circ = -1218 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ alors qu'expérimentalement $-1365 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Commentaire :

Un exercice complet, qui comporte une partie expérimentale, nouvelle manière d'introduire les exercices, la mise en place d'un chemin fictif adapté aux données avec au final la confrontation à la théorie à partir des énergies de liaison (et donc du changement d'état).

2.5 Enthalpie standard de formation de $\text{Na}^+(\text{aq})$ et $\text{Cl}^-(\text{aq})$.

Calculer l'enthalpie standard de formation de $\text{Na}^+(\text{aq})$ et $\text{Cl}^-(\text{aq})$ à 25°C , sachant qu'à 298K :
 enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ(\text{NaCl}(s)) = -412,2 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H^\circ(\text{HCl}(s)) = -92,3 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 enthalpie standard de dissolution $\Delta_d H^\circ(\text{NaCl}(s)) = 3,9 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_d H^\circ(\text{HCl}(s)) = -74,9 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 Réponse: $\Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-(\text{aq})) = -167,2 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\Delta_f H^\circ(\text{Na}^+(\text{aq})) = -240,1 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

2.6 Température de Flamme lors de la réaction d'Ostwald.

Dans un calorimètre (enceinte adiabatique) isobare à 5 bar, de l'ammoniac est brûlé en monoxyde d'azote (avec production d'eau). Tous les réactifs et produits sont en phase gazeuse.

1. Ecrire la réaction. Justifier qu'il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction.
2. Calculer l'enthalpie standard de réaction à 298°K .
3. Calculer la température du milieu réactionnel sachant que le mélange initial est stoechiométrique à 298°K
4. Calculer la température du milieu réactionnel sachant que le mélange initial est stoechiométrique à 298°K mais que l'oxygène a été apporté par l'air.

Données :

	$\text{NH}_3(g)$	$\text{H}_2\text{O}(g)$	$\text{NO}(g)$
$\Delta_f H^\circ(298\text{K})$ en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-46,2	-241,8	90,4
$C_{P,m}^\circ$ en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	38	34	27

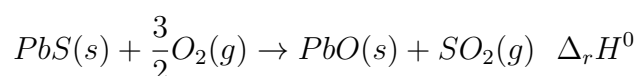
Tous les gaz (parfaits) diatomique ont même capacité calorifique molaire.

Réponse: $\Delta_r H^\circ(298\text{K}) = 226 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $T_F = 2530^\circ\text{K}$ puis $T_F = 2126^\circ\text{K}$

Commentaire : un exercice très classique à parfaitement maîtrisé, très progressif car la question sur la température de flamme est en deux parties ce qui permet de mettre l'accent sur le piège très classique.

2.7 Grillage de la galène.

On étudie la réaction industrielle de grillage de la galène (le minerai de plomb : PbS) :



	$PbS(s)$	$PbO(s)$	$O_2(g)$	$SO_2(g)$	$N_2(g)$
$\Delta_f H^0(298K)$ en $kJ.mol^{-1}$	-100,4	-217,4		-296,8	
C_p^0 en $J.K^{-1}.mol^{-1}$	49,5	45,8	29,4	39,9	29,1

1. Calculer l'enthalpie standard de réaction de grillage à 298K.
2. Calculer l'enthalpie standard de réaction de grillage à 1223K.
3. Le minerai réagit avec l'air (4/5 de $N_2(g)$ et 1/5 de $O_2(g)$). Les réactifs entrent à la température de 298K, et la réaction a lieu à 1223K. Sachant que la chaleur dégagée par la réaction sert à chauffer uniquement les réactifs entrants, est-il nécessaire de chauffer ou de refroidir les réactifs sachant que le réacteur est supposé adiabatique.

Réponse: 1. $-413,8 \text{ KJ.mol}^{-1}$ 2. $-834,9 \text{ KJ.mol}^{-1}$ 3. $T_f = 1868K$