

Exercice 1 : Enthalpie standard de formation de la vapeur d'eau

- a) Calculer à 130°C : $\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}, g)$.
- b) Déterminer $\Delta_r U^0(\text{H}_2\text{O}, g, 130^\circ\text{C})$ et $\Delta_r U^0(\text{H}_2\text{O}, l, 25^\circ\text{C})$.
- Données : $\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}, l) = -285,84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- $\Delta_{\text{vap}} H^0(\text{H}_2\text{O}, l, 100^\circ\text{C}) = +40,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- $C_p^0 / \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$: $\text{H}_2(g)$: $28,87 + 3,5 \cdot 10^{-3} T$; $\text{O}_2(g)$: $27,17 + 4 \cdot 10^{-3} T$;
 $\text{H}_2\text{O}(g)$: $75,3$; $\text{H}_2\text{O}(l)$: $34,06 + 2 \cdot 10^{-3} T$.

Exercice 2 : Enthalpie standard de combustion des alcalines

Estimer pour les alcanes linéaires de CH_4 à $\text{C}_5\text{H}_{12}(g)$ l'enthalpie standard de combustion des données suivantes :

$$\Delta_{\text{sub}} H^0(\text{C}, s) = +17,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \Delta_f H^0(\text{CO}_2, g) = -393,51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}, l) = -285,84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Liaison	C-C	C-H	H-H
$< \Delta_{\text{dis}} H^0 >$	348	414	436

Exercice 3 : une réaction d'isomérisation

Déterminer l'enthalpie de la réaction d'isomérisation du butane C_4H_{10} en 2 - méthyle - propane à l'aide des données suivantes :

$$\Delta_{\text{comb}} H^0(\text{C}_4\text{H}_{10}) = -2877,13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \Delta_{\text{comb}} H^0(\text{isoC}_4\text{H}_{10}) = -2868,76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Exercice 4 : Les ions Cu^{2+} et SO_4^{2-}

On donne l'énergie réticulaire du cristal de sulfate de cuivre ($-3165 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), l'enthalpie standard de formation du cristal ($-770,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) et l'enthalpie standard de formation de l'ion Cu^{2+} ($3051 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

- a) Ecrire les équations de réaction de formation du cristal, de l'ion Cu^{2+} , de l'ion SO_4^{2-} .
- b) Calculer l'enthalpie standard de formation de l'ion sulfate.

Exercice 5 : Enthalpie standard d'atomisation du benzène

Calculer $\Delta_{\text{at}} H^0(\text{C}_6\text{H}_6, g)$ à l'aide des données suivantes. En déduire l'enthalpie standard de dissociation de la liaison carbone-carbone dans le benzène.

$$\Delta_{\text{comb}} H^0(\text{C}_6\text{H}_6, l) = -3302 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \Delta_{\text{vap}} H^0(\text{C}_6\text{H}_6, l) = +42,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}, l) = -285,84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \Delta_f H^0(\text{CO}_2, g) = -393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\Delta_{\text{sub}} H^0(\text{C}, s) = +17,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \Delta_{\text{dis}} H^0(\text{C} - \text{H}) = 414 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$\Delta_f H^0(\text{H}, g) = 218 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Exercice 6 : NO ou N₂

La réaction d'oxydation de l'ammoniac par l'oxygène permet de fabriquer NO et N₂. Elle est réalisée à 700°C et l'eau obtenue est à l'état gazeux.

- a) Ecrire les réactions de combustion de l'ammoniac conduisant à N₂(1) et à NO(2) ramenées à $\nu_{\text{NH}_3} = -1$.
- b) Comparer $\Delta_r H_1^0$ et $\Delta_r H_2^0$ après les avoir calculées grâce aux données suivantes. Les enthalpies standard de formation sont supposés indépendantes de la température.

Espèce	NH ₃ (g)	NO(g)	H ₂ O(g)
$\Delta_f H^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-46,6	90,4	-241,8

Exercice 7 : Enthalpie standard de formation des ions halogénures gazeux

- a) Ecrire l'équation bilan de la formation de $X^-(g)$.
- b) Déterminer grâce à un cycle enthalpique $\Delta_f H^0(X^-, g)$ en utilisant les données suivantes.
- $\Delta_f H^0(\text{Br}_2, g) = 32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta_f H^0(\text{I}_2, g) = 62 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

	$\Delta_r H^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$			
$X_2(g) = 2X(g)$	158	242	192	152
$X(g) + e^- = X^-(g)$	-334	-355	-331	-302
Halogène X	F	Cl	Br	I

Exercice 8 : Enthalpie réticulaire du cristal de chlorure de calcium

- a) Ecrire la réaction dont le $\Delta_r H^0$ correspond à l'enthalpie réticulaire de $CaCl_2$.
 b) Calculer $\Delta_{rét} H^0(CaCl_2)$ à l'aide des données suivantes :
 $\Delta_f H^0(CaCl_2, s) = -796 \text{ k.J.mol}^{-1}$; $\Delta_f H^0(Cl, g) = 121 \text{ k.J.mol}^{-1}$.

Equation bilan	$\Delta_r H^0 / \text{k.J.mol}^{-1}$
$Ca(s) = Ca(g)$	178
$Ca(g) = Ca^{2+}(g) + 2e^-$	1748
$Cl(g) + e^- = Cl^-(g)$	-355

Exercice 9 : Enthalpie standard de dissociation de C=C

Le méthane réagit sur le cétène $H_2C = C = O$ pour conduire à la propanone .

Déterminer $\Delta_{dis} H^0(C = C)$.

	$CH_4(g)$	$CH_2CO(g)$	$CH_3COCH_3(g)$
$\Delta_f H^0 / \text{k.J.mol}^{-1}$	-74,8	-61,0	-216,5
	C-H	C-C	
$\Delta_{dis} H^0 / \text{k.J.mol}^{-1}$	414	348	

Exercice 10 : Influence de p sur ($\Delta_r H - \Delta_r U$)

La réaction de formation du diamant peut se produire sous l'action conjuguée d'une forte pression et d'une température élevée, à partir du carbone graphite $C(\text{graphite}, s) = C(\text{diamant}, s)$.

- a) Quel est l'effet de la pression sur les phases condensées ?
 b) Estimer la différence $\Delta_r H - \Delta_r U$ en fonction de la pression et de la différence des volumes molaires du graphite et du diamant.
 Données : Masses volumiques : $\rho_{\text{diamant}} = 3,52 \text{ g.cm}^{-3}$; $\rho_{\text{graphite}} = 2,25 \text{ g.cm}^{-3}$;
 c) Calculer $\Delta_r H - \Delta_r U$ quand $p = 500 \text{ kbar}$.

Exercice 11 : Température de flamme

On étudie la combustion rapide, donc adiabatique, d'une mole de CO dans la quantité juste suffisante d'air.

$CO + \frac{1}{2} O_2 = CO_2$ La température initiale est de 298 K , la pression reste constante et égale à $p^0 = 1 \text{ bar}$.

Calculer la température maximale T_f atteinte lors de la combustion.

Données :

espèce	$CO(g)$	$CO_2(g)$	$O_2(g)$	$N_2(g)$
$\Delta_f H^0 / \text{k.J.mol}^{-1}$	-110,5	-393,5	0	0
$C_p^0 / \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	29,1	37,1	29,4	29,1

Exercice 12 : Détermination de l'enthalpie standard de formation de $Al_2O_3(s)$

- a) Rappeler les définitions de $\Delta_r U$; intégrer la relation entre ξ , $\Delta_r U$ et ΔU .
 b) Pour mesurer la variation d'énergie interne d'un système en réaction chimique, on utilise une bombe calorimétrique, vase en acier épais de volume constant immergé dans un calorimètre à parois adiabatiques.
 On place dans la bombe 0,02 mole d'aluminium en poudre, du dioxygène gazeux sous forte pression. Un système d'amorçage provoque une étincelle qui déclenche la combustion totale de l'aluminium et le transforme en $Al_2O_3(s)$.
 1) Ecrire la réaction de combustion de l'aluminium.
 2) Lors de l'expérience, la température de l'eau s'élève de $3,08^\circ \text{C}$. Sachant que la capacité thermique C du calorimètre et de son contenu est égale à 5420 J.K^{-1} , déterminer ΔU , puis $\Delta_r U$ (supposé constant).
 c) Sachant que dans ces conditions, on peut assimiler $\Delta_r U$ à $\Delta_r U^0$, en déduire $\Delta_f H^0(Al_2O_3, s)$.
 On peut considérer que la réaction a eu lieu à 25°C .