

PC/PC*

Colles de chimie

Damien Tocqueville
Jean-Xavier Bardaud

Laora Boulo
Léa Chocron

**NOUVEAUX
PROGRAMMES**

190 EXERCICES CORRIGÉS

- ▶ Exercices d'application du cours
- ▶ Exercices d'entraînement
- ▶ Exercices d'approfondissement



Premier principe et transformations chimiques

1

Énoncés des exercices



Exercices d'application du cours

Exercice 1 État standard de référence et réaction de formation

- Pour chacun des éléments suivants, indiquer leur état standard de référence à 298 K.
a) hydrogène b) carbone c) azote d) oxygène
e) fluor f) sodium g) chlore h) fer
- Définir l'enthalpie standard de formation d'une espèce physico-chimique.
- Écrire la réaction de formation de chacune des espèces physico-chimiques suivantes à 298 K.
a) $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ b) $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ c) $\text{CH}_2\text{O}(\text{g})$ d) $\text{NH}_3(\ell)$
e) $\text{O}_3(\text{g})$ f) $\text{NaBr}(\text{s})$ g) $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$ h) $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$
i) $\text{HgI}_2(\text{s})$ j) $\text{HCl}(\text{g})$ k) $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ l) $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$

Exercice 2 Loi de HESS

Exprimer en fonction des données puis calculer l'enthalpie standard de réaction pour chacune des réactions suivantes. Préciser dans chaque cas si la réaction est endothermique ou exothermique.

- $3 \text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{SiO}_2(\text{s}) = \text{Ca}_3\text{SiO}_5(\text{s}) + 3 \text{CO}_2(\text{g})$
- $2 \text{Cu}(\text{s}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g}) = \text{Cu}_2\text{S}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$

- 3) $\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{H}_2\text{O}(\ell)$
 4) $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$
 5) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\ell) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{COOH}(\ell) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$

Données (à 298 K) :

- Enthalpies standard de formation :

espèce	$\text{CaCO}_3(\text{s})$	$\text{SiO}_2(\text{s})$	$\text{Ca}_3\text{SiO}_5(\text{s})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-1206	-910	-2930	-393

espèce	$\text{H}_2\text{S}(\text{g})$	$\text{Cu}_2\text{S}(\text{s})$	$\text{H}_2\text{O}(\ell)$	$\text{CO}(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-20	-80	-286	-111

- Enthalpies standard de combustion :

espèce	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\ell)$	$\text{CH}_3\text{COOH}(\ell)$
$\Delta_c H^\circ / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-1368	-875

- Enthalpie standard de vaporisation de l'eau : $\Delta_{\text{vap}} H^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = 44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Exercice 3 Dissociations de liaisons

Exprimer en fonction des données puis calculer les enthalpies standard de formation de chacune des espèces suivantes.

- 1) $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 2) $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ 3) $\text{NH}_3(\text{g})$
 4) $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$ (éthyne) 5) propanone(ℓ)

Données (à 298 K) :

- Enthalpies standard de dissociation :

liaison	H-H	O-H	N-H	C-H	C-C
$\Delta_{\text{diss}} H^\circ / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	431	497	388	415	350

liaison	C=O	O=O	C≡C	N≡N
$\Delta_{\text{diss}} H^\circ / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	748	498	960	945

- Enthalpie standard de vaporisation de l'eau : $\Delta_{\text{vap}} H^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = 44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Enthalpie standard de sublimation du carbone graphite : $\Delta_{\text{sub}} H^\circ_{\text{C}(\text{graphite})} = 717 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Enthalpie standard de vaporisation de la propanone : $\Delta_{\text{vap}} H^\circ_{\text{C}_3\text{H}_6\text{O}} = 31 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Exercices d'entraînement

Exercice 4 Synthèse du nitrure de silicium

Il existe plusieurs méthodes pour fabriquer le nitrure de silicium $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{s})$. La plus simple est la formation de $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{s})$ par adsorption de diazote gazeux sur du silicium solide. Cet exercice propose de déterminer la température atteinte en fin de procédé industriel lorsque la pression est maintenue à 1 bar.

Les phases solides sont non miscibles et considérées pures.

- 1) Écrire la réaction modélisant la formation de $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{s})$, notée (1).
- 2) Que valent les enthalpies standard de formation de $\text{Si}(\text{s})$ et $\text{N}_2(\text{g})$? Justifier. En déduire l'enthalpie standard de la réaction (1) à $T_0 = 298 \text{ K}$.
- 3) Pour la réaction (1), on donne $\log K^\circ = 112$. Comment qualifier la réaction (1)?
- 4) On réalise la transformation correspondant à l'équation de réaction (1) sous une pression $p = p^\circ = 1 \text{ bar}$, en introduisant les réactifs en proportions stœchiométriques. La température initiale des réactifs est de 298 K. Calculer la température finale du système en considérant que la transformation se déroule de façon adiabatique. Cette température est-elle réellement atteinte dans l'enceinte?
- 5) Dans l'industrie, les réactifs ne sont pas introduits en proportions stœchiométriques. En fin de transformation, il reste 90 % de la quantité de matière initiale en silicium. Calculer la température finale réellement atteinte lors de la production du nitrure de silicium.

Données (à 298 K) :

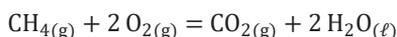
espèce	$\text{Si}(\text{s})$	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{Si}_3\text{N}_4(\text{s})$
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$			-744
$c_{p,m}^\circ / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	23,9	27,9	95,0

D'après e3a MP

Exercice 5 Combustion d'un gaz naturel

Le méthane est un gaz formé en majorité par l'industrie agricole, et principalement lors de la fermentation entérique et de la gestion des déjections dans les élevages. Assez abondant dans le milieu naturel, le méthane est un combustible à fort potentiel. Gazeux dans les conditions normales de température et de pression, il peut être transporté sous cette forme, généralement par gazoduc, ou à l'état liquéfié par des méthaniers et plus rarement des camions.

On s'intéresse à la combustion du méthane, supposée totale, selon l'équation de réaction :



- 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 à 298 K, notée $\Delta_r H_1^\circ$.

On considère une enceinte de volume $V = 1,00 \text{ m}^3$ de gaz naturel, assimilé à du méthane pur, supposé se comporter comme un gaz parfait à 298 K sous une pression $p^\circ = 1,00 \text{ bar}$.

- 3) Calculer la quantité n de méthane contenue dans cette enceinte.
 4) Calculer l'énergie \mathcal{E} libérée par la combustion de cette quantité n de méthane à température $T = 298 \text{ K}$ et pression p° fixées.
 5) Rappeler les deux principaux constituants de l'air atmosphérique sec, ainsi que leurs proportions.
 6) Calculer le volume d'air 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 298 K sous pression standard ($1 \text{ TEP} = 42 \cdot 10^9 \text{ J}$).

- 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 ? Pourquoi préfère-t-on utiliser le pétrole plutôt que le méthane ?

On considère maintenant la réaction de combustion du méthane où l'eau est obtenue à l'état gazeux. La réaction se déroule dans une enceinte adiabatique. L'enthalpie standard de cette réaction vaut $\Delta_r H_2^\circ = -805,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- 9) Déterminer la température finale atteinte par le mélange gazeux si la combustion se fait uniquement avec du dioxygène pur. On considère les réactifs introduits dans les proportions stœchiométriques à la température initiale de 298 K.
 10) Même question si la combustion se fait avec de l'air.

Données (à 298 K) :

espèce	$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\ell)$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{N}_2(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-74,4	0	-393,5	-285,8	-241,8	0
$c_{p,m}^\circ / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	336,1	29,4	46,7	75,3	33,6	29,3

D'après CAPES externe de physique-chimie

Exercice 6 Étude d'un chauffe-plat

Un chauffe-plat de camping breveté aux États-Unis en 1981 fonctionne de la façon suivante : l'élément chauffant est constitué d'une fine grenaille de magnésium dispersée parmi des billes de polyéthylène haute densité. Le tout est placé dans un sachet poreux fixé au fond d'un bac sur lequel vient s'adapter le plateau repas à chauffer.

Document : description du dispositif de chauffe-plat.

L'ajout de 400 mL d'eau salée au solide contenu dans le sac poreux se traduit par une forte effervescence s'accompagnant rapidement d'un échauffement notable : l'eau est alors portée à 80 °C. On peut vérifier que les bulles de gaz qui se dégagent sont inflammables. Quand l'opération est terminée, on constate que la grenaille métallique a disparu et qu'elle fait place à une bouillie blanche (hydroxyde de magnésium) dispersée sur les billes de polyéthylène.

- 1) En détaillant le raisonnement et en précisant les approximations effectuées, estimer la masse de magnésium nécessaire du dispositif.

On souhaite comparer l'utilisation du magnésium et celle du sodium pour ce type de dispositif.

- 2) Écrire l'équation de la réaction du sodium métallique avec l'eau et calculer l'enthalpie standard de cette réaction.
- 3) Parmi les deux métaux, indiquer celui qui conduit à la réaction la plus exothermique :
- pour la même quantité de matière de métal ;
 - pour le même nombre d'électrons échangés ;
 - pour la même masse de métal.
- 4) Pour quelle raison n'utilise-t-on pas de sodium dans le dispositif chauffant ?

Données (à 298 K) :

espèce	$\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$	$\text{Mg}(\text{OH})_{2(\text{s})}$	$\text{Na}_{(\text{aq})}^+$	$\text{HO}_{(\text{aq})}^-$
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-285,8	-924,5	-240	-230
$c_{p,m}^\circ / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	75,3	77,0		

D'après X-ENS PC

Exercice 7 Décomposition de l'eau oxygénée

L'eau oxygénée, de formule moléculaire H_2O_2 , se décompose spontanément en eau liquide et en dioxygène gazeux. Cet exercice propose de déterminer l'évolution temporelle de la température au sein du système siège de cette décomposition.

Dans un calorimètre, supposé idéal, une quantité $n_0 = 1,0$ mol d'eau oxygénée est introduite avec une masse $m_{\text{eau}} = 1,0$ kg d'eau à 298 K. La décomposition de l'eau oxygénée est alors observée selon une cinétique d'ordre 1. La variation de la constante de vitesse en fonction de la température est négligée.

Les paramètres cinétiques de cette réaction sont l'énergie d'activation $\mathcal{E}_a = 72,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et le facteur pré-exponentiel (ou facteur de fréquence) $\mathcal{A} = 1,3 \cdot 10^{-11} \text{ min}^{-1}$.

Pour déterminer l'évolution $T = f(t)$, le code Python suivant, incomplet, est à remplir au cours de l'exercice.

```
1 import numpy as np
2 import matplotlib.pyplot as plt
3
4 R = 8.314 #en J/mol/K
5 n0 = ###À COMPLÉTER###
6 Delta_rH0 = ###À COMPLÉTER ###
7 Ea = ###À COMPLÉTER ###
8 A = ###À COMPLÉTER ###
9 T0 = ###À COMPLÉTER ###
10 Ceau = ###À COMPLÉTER ###
11 meau = ###À COMPLÉTER ###
12
13 # définition de la fonction k(T)
14 ###À COMPLÉTER ###
15
16 # fonction avancement xi(t,T)
17 ###À COMPLÉTER ###
18
19 # algorithme de dichotomie (adapté pour une fonction f de deux variables)
20 def dichotomie(f,a,b,epsilon):
21     while b-a > 2*epsilon:
22         c = (a+b)/2
23         if f(t,c)*f(t,a)>0:
24             a=c
25         else:
26             b=c
27     return (a+b)/2
28
29 # fonction g(t,T) dont on va chercher la solution
30 ###À COMPLÉTER ###
31
32 # création de la liste des instants t
33 tini = 0
34 tfin = 300 #min
35 Npoints = 600
36 ls_t = np.linspace(tini,tfin,Npoints)
37
38 # création de la liste des températures (en K)
39 ls_T = []
40
41 # dichotomie
42 precision = 0.01 #K
43 Tmin = 273 #K
44 Tmax = 1000 #K
45
46 for t in ls_t:
47     T = dichotomie(###À COMPLÉTER ###)
48     ls_T.append(T)
```

49

```

50 plt.plot(ls_t,ls_T)# tracé de la température en fonction du temps
51 plt.xlabel('$t$ / min')#Titre de l'axe des abscisses
52 plt.ylabel('$T$ / K')#Titre de l'axe des ordonnées
53 plt.show()#Affichage de la courbe

```

- 1) Écrire la réaction modélisant cette transformation et calculer son enthalpie libre standard.
- 2) Compléter les données du code Python.
- 3) Exprimer la constante de vitesse k en fonction de la température et des grandeurs du problème. Coder la fonction $k(T)$ (ligne 14 du code de l'énoncé) qui renvoie la valeur de la constante de vitesse k à la température T .
- 4) En supposant la réaction d'ordre 1 par rapport au peroxyde d'hydrogène, exprimer l'avancement $\xi(t, T)$ de la réaction en fonction du temps et de la température. Coder la fonction $\xi(t, T)$ (ligne 17 du code de l'énoncé) renvoyant la valeur de l'avancement.
- 5) Montrer la relation suivante :

$$\Delta_r H^\circ \xi(t, T_0) + m_{\text{eau}} c_{p,m, \text{H}_2\text{O}(\ell)}^\circ (T(t) - T_i) = 0$$

- 6) Coder la fonction $g(t, T)$ (ligne 30 du code de l'énoncé) dont la solution est recherchée.
- 7) Compléter la partie du code située en ligne 47 de l'énoncé permettant de déterminer la température du système entre 0 et 300 minutes.
- 8) Tracer la courbe $T = f(t)$ pour cette plage de température.

Données :

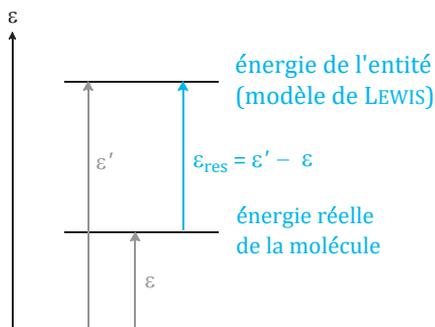
espèce	$\text{H}_2\text{O}_2(\ell)$	$\text{H}_2\text{O}(\ell)$
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-191,2	-285,8
$c_{p,m}^\circ / \text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$		4,18

Exercice 8 Énergie de résonance de la pyridine

La pyridine, de formule moléculaire $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ est un composé aromatique, liquide à 298 K sous pression atmosphérique. Elle est souvent utilisée en chimie de coordination comme ligand et en chimie organique comme réactif et solvant. Les dérivés de la pyridine sont utilisés dans les domaines pharmaceutique et agroalimentaire.



pyridine



La résonance apporte une certaine stabilité à une entité chimique, qui peut être calculée numériquement : c'est l'énergie de résonance.

L'énergie de résonance ϵ_{res} est définie comme la différence entre l'énergie de l'entité réelle et l'énergie de la structure hypothétique à liaisons localisées la plus stable (forme mésomère la plus représentative). On assimile ici l'énergie d'une entité à son enthalpie standard de formation.

Le but de cet exercice est de calculer l'énergie de résonance de la pyridine.

- 1) Écrire l'équation de combustion de la pyridine. On rappelle que la combustion d'un composé est la réaction entre un équivalent de ce composé et le dioxygène gazeux pour former de l'eau liquide, du dioxyde de carbone gazeux et éventuellement du diazote gazeux.

L'enthalpie standard de cette réaction de combustion vaut $\Delta_c H^\circ = -2782 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

- 2) Exprimer, en fonction de l'enthalpie standard de combustion entre autres, puis calculer $\Delta_f H^\circ_{\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(\ell)}$, l'enthalpie standard de formation de la pyridine.
- 3) Écrire l'équation de formation de la pyridine. En déduire une autre expression de son enthalpie de formation $\Delta_f H^\circ_{\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(\ell)}$ à partir des enthalpies standard de dissociation de liaisons et d'autres données pertinentes. Calculer cette valeur.
- 4) En déduire une valeur de l'énergie de résonance de la pyridine. Commenter.

Données (à 298 K) :

- Enthalpies standard de dissociations :

liaison	H-H	C-N	C-C	C-H	C=N	C=C	N≡N
$\Delta_{\text{diss}} H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	436	305	345	415	615	615	945

- Enthalpies standard de formation :

espèce	$\text{H}_2\text{O}(\ell)$	$\text{CO}_2(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-286	-394

- Enthalpie standard de vaporisation de la pyridine : $\Delta_{\text{vap}} H^\circ_{\text{C}_5\text{H}_5\text{N}} = 41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Enthalpie standard de sublimation du carbone graphite : $\Delta_{\text{sub}} H^\circ_{\text{C}(\text{graphite})} = 717 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

D'après oral X-ESPCI PC