



Premier principe de la thermodynamique appliqué aux systèmes chimiques

EXERCICE 1 | VRAI/FAUX.

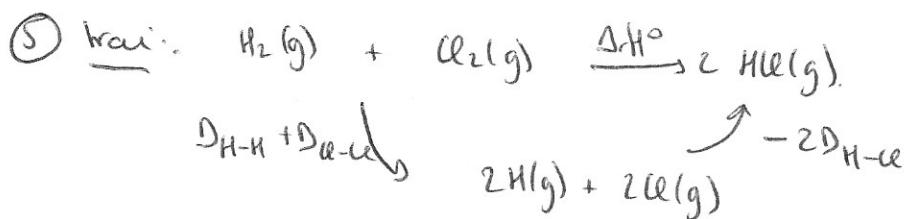
- ① Faux, il y a autant d'états standard qu'il y a de $^{\circ}$. la donnée de $T=298\text{ K}$ et de p_{atm} . (Etat standard: $a_i = 1$ et $P = P^{\circ}$)
- ② Faux: la phrase n'a aucun sens: l'état standard de référence est relatif à un élément chimique (et pas à ses constituants).
- ③ Faux: un corps pur n'est pas nécessairement état standard de référence d'un élément (la phrase s'appliquerait à un état standard de référence d'un élément serait correcte).

Exd: CO_2 n'est pas un corps pur s'il n'est mélangé à aucun autre constituant physico-chimique.

- ④ Vrai: la vaporisation de l'eau est associée à l'équation $\text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(g)$. l'enthalpie standard de réaction associée est positive, car il faut chauffer pour effectuer cette transformation.

$$\Delta_{\text{vap}}H^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) > 0 \quad \text{or} \quad \Delta_{\text{vap}}H^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) = -H_m^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, l) + H_m^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, g)$$

$$H_m^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, g) > H_m^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, l).$$



$\Delta_r H^{\circ} = \Delta_{\text{H-H}} + \Delta_{\text{Cl-Cl}} - 2\Delta_{\text{H-Cl}}$
d'après la loi de Hess.

$\Delta_r H^{\circ} = -184 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $\Delta_r H^{\circ} < 0 \Rightarrow$ exothermique.

- ⑥ Faux: Si isobare $\Delta H = Q$.
Mais $Q=0$ uniquement si la transformation est adiabatique
 \Rightarrow Aucun lien avec l'aspect isotherme.

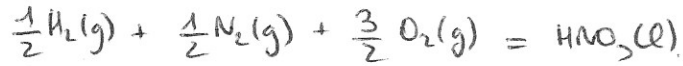
- ⑦ Vrai: $P = \text{cte} \Rightarrow \Delta H = Q$ (calorimètre + syst chimiq calorifuge) $\Rightarrow Q=0$.

- ⑧ Faux: $\Delta H = \int \Delta_r H^{\circ}$ est vrai si T et P sont constants

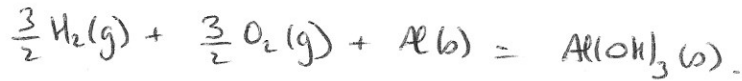
EXERCICE 2

A Formate d'une mole de constituant physico-chimique à partir des états standard de référence des éléments qui le composent.

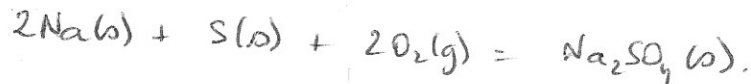
① Acide nitrique liquide $\text{HNO}_3(\text{l})$ (ESRE = $\text{H}_2(\text{g})$; $\text{N}_2(\text{g})$ et $\text{O}_2(\text{g})$.)



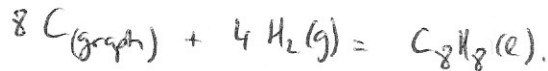
② Hydroxyde d'aluminium solide $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ (ESRE = $\text{Al}(\text{s})$; $\text{O}_2(\text{g})$ et $\text{H}_2(\text{g})$)



③ Sulfate de sodium solide $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s})$ (ESRE = $\text{Na}(\text{s})$; $\text{S}(\text{s})$; $\text{O}_2(\text{g})$)



④ Styrene $\text{C}_8\text{H}_8(\text{l})$ (ESRE = $\text{C}(\text{graph})$ et $\text{H}_2(\text{g})$)



EXERCICE 3

① $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2, \text{s}) = 0$
 $\Delta_f H^\circ(\text{O}_2, \text{g}) = 0$ } car $\text{O}_2(\text{g})$ et $\text{H}_2(\text{s})$ sont les états standard de référence des éléments O et H.

② Par application de la loi de Hess,

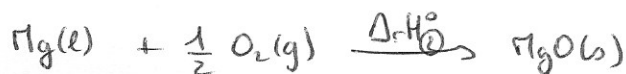
$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2, \text{s}) - \frac{1}{2} \Delta_f H^\circ(\text{O}_2, \text{g})$$

$$\Delta_r H^\circ = -601,7 \text{ kJ.mol}^{-1} < 0 \Rightarrow \text{exothermique}$$

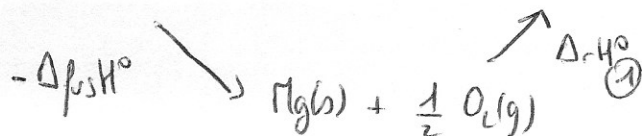
③ la format° de 1kg de H_2O correspond à la production de 24,8 mol.
 à T, P cte, seule la composition du système varie : \int passe de 0 à 24,8 mol

$$\Rightarrow \underline{Q = \Delta H = \int \Delta_r H^\circ = -15.10^6 \text{ J}}$$

④ A 1000K, la formation rx associée à l'équation.



$$\Delta_r H^\circ = -\Delta_f H^\circ + \Delta_r H^\circ_1$$



$$\Delta_r H^\circ = -610,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

②

EXERCICE 4 Oxydation du diazote.

① $\Delta_f H^\circ(\text{NO}, g)$ est associée à l'équation de réaction (*): $\frac{1}{2} \text{N}_2(g) + \frac{1}{2} \text{O}_2(g) \rightarrow \text{NO}(g)$.

② (1) = 2(*) $\xrightarrow{\text{loi de Hess}}$ $\Delta_r H^\circ_{(1)} = 2 \Delta_f H^\circ = 180 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

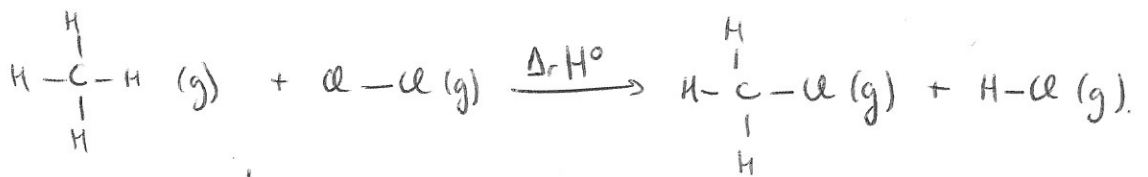
Avec $\Delta_f H^\circ(\text{NO}, g)$: enthalpie standard de formation de $\text{NO}(g)$ à 25°C .

③ (a) $\Delta_r H^\circ_{(2)} = -\Delta_f H^\circ(\text{N}_2, g) - 2\Delta_f H^\circ(\text{O}_2, g) + 2\Delta_f H^\circ(\text{NO}_2, g) = 68 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

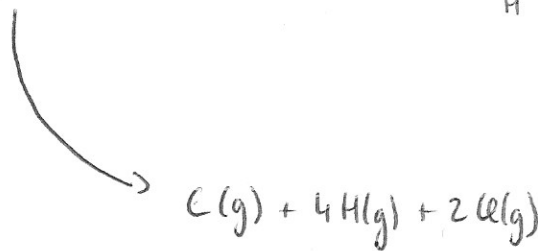
= 0 car $\text{N}_2(g)$ et $\text{O}_2(g)$ sont les états standard de référence des éléments O et N.

(b) $\Delta_r H^\circ_{(3)} = -2\Delta_f H^\circ(\text{NO}, g) - \Delta_f H^\circ(\text{O}_2, g) + 2\Delta_f H^\circ(\text{NO}_2, g) = -112 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

EXERCICE 5 ENERGIES DE LIAISON



$4 D_{\text{C-H}}$
 $+ D_{\text{Cl-Cl}}$



$-3 D_{\text{C-H}}$
 $- D_{\text{C-Cl}}$
 $- D_{\text{HCl}}$

loi de Hess.

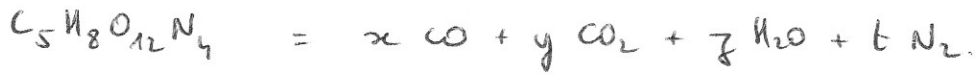
$\Delta_r H^\circ = 4 D_{\text{C-H}} + D_{\text{Cl-Cl}} - 3 D_{\text{C-H}} - D_{\text{C-Cl}} - D_{\text{HCl}}$

$\Delta_r H^\circ = D_{\text{C-H}} + D_{\text{Cl-Cl}} - D_{\text{C-Cl}} - D_{\text{H-Cl}} = -90,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 < 0 exothermique

A $\left\{ \begin{array}{l} D \text{ est l'enthalpie standard de la réaction de dissociation.} \\ D \text{ est associée à la rupture de liaison à l'état gazeux.} \end{array} \right.$

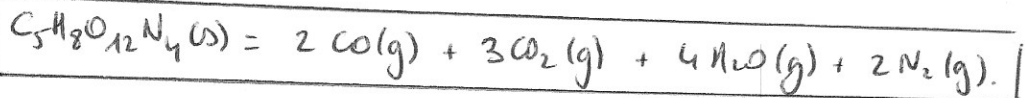
EXERCICE 6 EXPLOSIF MILITAIRE.

① Cherchons l'équation de réaction sous la forme (PETN \Leftrightarrow $C_5H_8O_{12}N_4$).



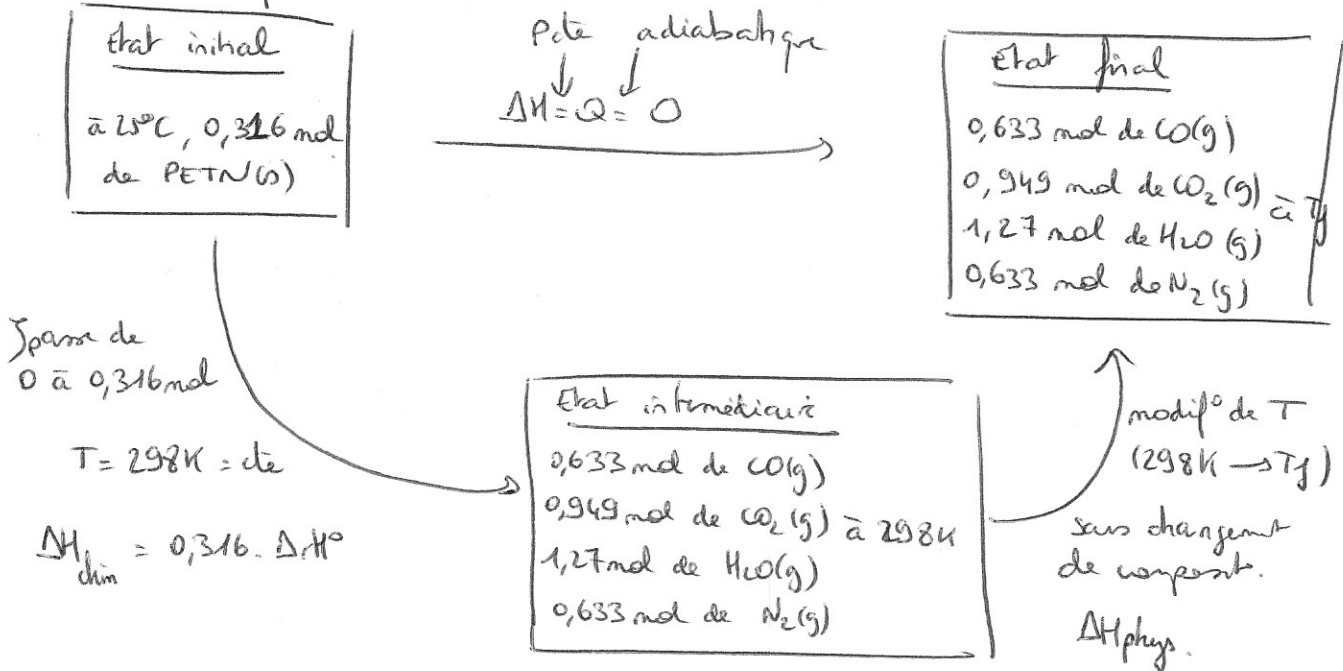
Par conservation de la matière :

$$\begin{cases} 5 = x + y \\ 8 = 2z \\ 12 = x + 2y + z \\ 4 = 2t \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} t = 2 \\ z = 4 \\ y = 3 \\ x = 2 \end{cases}$$



loi de Hess $\rightarrow \Delta_r H^\circ = \sum \nu_i \Delta_f H_i^\circ = -1998 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$ TRES EXOTHERMIQUE

② En décomposant la transformation réelle par découpler la variation de composition et celle de la température :



L'hypothèse d'adiabaticité est imposée par le calcul de la température maximale. Si il y a des pertes thermiques, la T° atteinte sera plus basse.

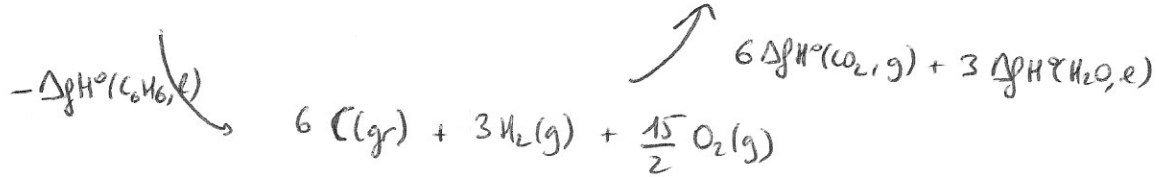
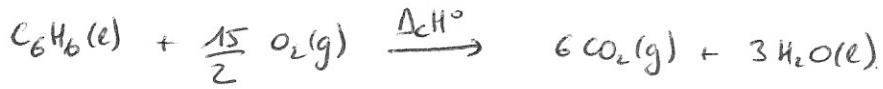
$$0 = 0,316 \cdot \Delta_r H^\circ + [0,633 \cdot C_p(CO) + 0,949 \cdot C_p(CO_2) + 1,27 \cdot C_p(H_2O) + 0,633 \cdot C_p(N_2)] (T_f - 298)$$

$\Rightarrow T_f = 5715 \text{ K}$ (estimation très exagérée: les pertes thermiques existent, mais c'est cohérent avec $\Delta_r H^\circ \ll 0$).

⚠ Convertir les kJ·mol⁻¹ en J·mol⁻¹ !!

EXERCICE 7 ENERGIE DE RESONANCE

① Eq° de la réaction de combustion :



$$\Delta_{comb} H^\circ = -\Delta_f H^\circ(C_6H_6, l) + 6 \Delta_f H^\circ(CO_2, g) + 3 \Delta_f H^\circ(H_2O, l)$$

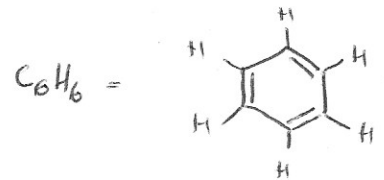
↑
loi de Hess

$$\Delta_f H^\circ(C_6H_6, l) = 6 \Delta_f H^\circ(CO_2, g) + 3 \Delta_f H^\circ(H_2O, l) - \Delta_{comb} H^\circ$$

AN : $\Delta_f H^\circ(C_6H_6, l) = 51,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

② Δ Energies de liaison \Leftrightarrow état gazeux !

Eq° de la réaction de format de $C_6H_6(l)$.



- $3 \Delta_{C-C}$
- $3 \Delta_{C=C}$
- $6 \Delta_{C-H}$

D'après la loi de Hess,

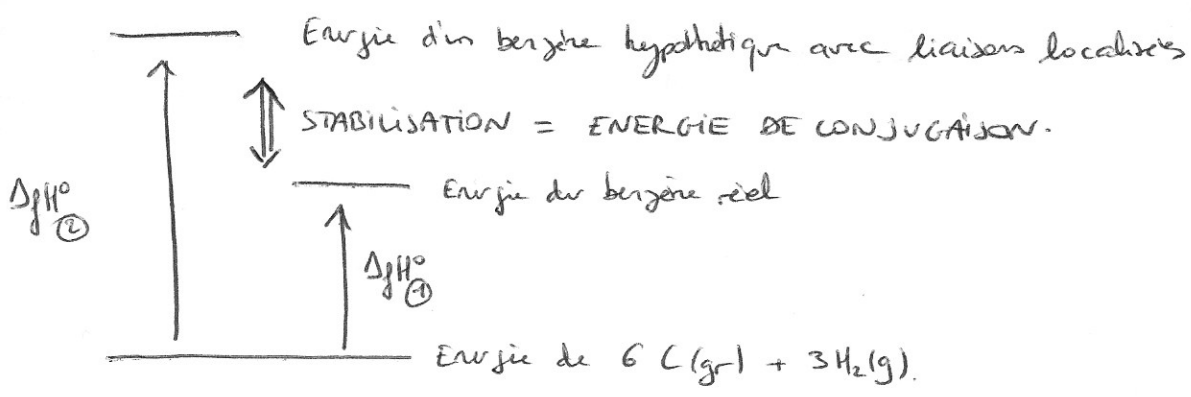
$$\Delta_f H^\circ(C_6H_6, l) = 6 \Delta_{sub} H^\circ(C) + 3 \Delta_{H-H} - 3 \Delta_{C-C} - 3 \Delta_{C=C} - 6 \Delta_{C-H} - \Delta_{vap} H^\circ(C_6H_6)$$

AN : $\Delta_f H^\circ(C_6H_6, l) = 22,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

③ Les 2 mods de calcul ne donnent pas la même valeur :

⊕ $\Delta_{comb} H^\circ$ issu d'une mesure expérimentale de la chaleur libérée par la combustion du benzène (réel)

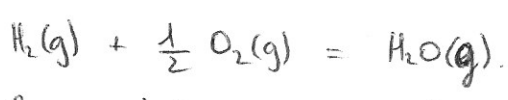
⊕ le second calcul traite les liaisons CC comme simples ordonnées, alors que la délocalisation les rend intermédiaires entre simple et double.



$$E_{\text{conj}} = 221 - 51 = 170 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

EXERCICE 8 PROPULSION DES FUSEES.

⊕ Equation de la combustion de $H_2(g)$



issu de la combinaison des équations

$$H_2 = 2H^+ + 2e^- \quad E_1^{\circ} = 0,00V$$

$$\frac{1}{2} O_2(g) + 2H^+ + 2e^- = H_2O \quad E_2^{\circ} = 1,23V$$

$$\Rightarrow K^{\circ} = 10^{\frac{2}{0,06}(1,23 - 0,00)}$$

$$\Rightarrow K^{\circ} = 10^{82} \Rightarrow \text{quantitative}$$

⊙ la réaction libère de l'énergie si $\Delta_r H^{\circ} < 0 \Rightarrow$ Expérience de calorimétrie.

à 273K, sous 0,33 bar, 2,00 m³ de gaz correspond à 29 mol (PV=nRT)

Etat initial
à 273K
29 mol de H_2
29 mol de O_2

p =cte
adiabatique
↓
 $\Delta H = Q = 0$
→
Syst. = Calorimètre + Contenu

Etat final
à 1693K
0 mol de H_2
14,5 mol de O_2
29 mol de H_2O

T = 273K
Compo change
(\int : 0 à 29 mol)
 $\Delta H_{\text{chim}} = \int \cdot \Delta_r H^{\circ}$

Etat intermédiaire
à 273K
0 mol de H_2
14,5 mol de O_2
29 mol de H_2O

↑
Chauffage à composition constante
 $\Delta H_{\text{phys}} = C \cdot (T_f - T_i)$

$$\Rightarrow \Delta_r H^{\circ} = \frac{C(T_i - T_f)}{\int} = \frac{5,83 \cdot 10^3 (273 - 1693)}{29}$$

$$\Rightarrow \Delta_r H^{\circ} = -285 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$\Delta_r H^{\circ} < 0$: exothermique (6)

② Le principal intérêt de ce procédé est la génération exclusive d'eau. Au contraire de la combustion d'hydrocarbures, cette réaction ne forme pas de dioxyde de carbone.

Par ailleurs, l'absence d'atomes d'azote empêche la formation d'oxydes d'azote polluants.