



Premier principe de la thermodynamique appliqué aux systèmes chimiques

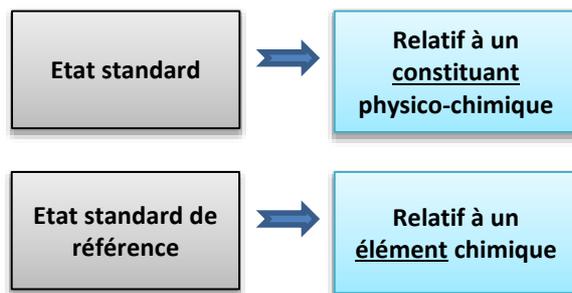
Conseils et Erreurs trop fréquentes

Dans les réactions fondamentales de la thermodynamique (énergie de liaison, etc...), il faut faire très attention à l'état physique des réactifs et produits. Ceux-ci sont souvent gazeux ! Il faudra donc penser dans les cycles de transformations à faire apparaître, si nécessaire, des étapes de changement d'état.

Quelques enthalpies standard de réaction fondamentales

	Equation associée	Exemple	Remarque
Energie de liaison $\Delta_{\text{diss}}H^\circ(\text{AB}) = D_{\text{AB}}$	$\text{AB}(\text{g}) = \text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g})$	$\text{Cl}_2(\text{g}) = 2 \text{Cl}(\text{g})$	Etat gazeux indispensable Dissociation d'une unique liaison
Energie d'ionisation $\Delta_{\text{ion}}H^\circ(\text{A})$	$\text{A}(\text{g}) = \text{A}^+(\text{g}) + e^-(\text{g})$	$\text{Cl}(\text{g}) = \text{Cl}^+(\text{g}) + e^-(\text{g})$	Etat gazeux indispensable Obtention du cation à partir d'un atome
Attachement élect. $\Delta_{\text{att}}H^\circ(\text{A})$	$\text{A}(\text{g}) + e^-(\text{g}) = \text{A}^-(\text{g})$	$\text{Cl}(\text{g}) + e^-(\text{g}) = \text{Cl}^-(\text{g})$	Etat gazeux indispensable Obtention de l'anion à partir d'un atome C'est l'opposé de l'affinité électronique
Enthalpie de formation $\Delta_f H^\circ(\text{constituant})$	<i>Formation d'une entité du constituant physico-chimique à partir des états standard de référence des éléments qui le constituent.</i>	$3/2 \text{O}_2(\text{g}) = \text{O}_3(\text{g})$ $\text{B}(\text{s}) + 3/2 \text{F}_2(\text{g}) = \text{BF}_3(\text{s})$	Pour la plupart des éléments, à 25 °C, l'ESRE est solide sauf pour : <ul style="list-style-type: none"> • <u>Hg et Br</u> : Hg(l) et Br₂(l) • <u>O, F, N, H, Cl, Gaz nobles</u> : O₂(g), F₂(g), N₂(g), H₂(g), Cl₂(g), Ne(g)...

Vocabulaire :



1. Vrai ou Faux

Préciser en justifiant votre réponse si les affirmations suivantes sont vraies ou fausses.

1. L'état standard d'un constituant gazeux est le gaz parfait pur sous $P^\circ = 1 \text{ bar}$ et $T^\circ = 25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$.
2. L'état standard de référence du corps pur peut changer de nature selon la température.
3. Par convention, l'enthalpie molaire standard de formation de tout corps pur est prise nulle à 298 K.
4. À 100°C , l'enthalpie molaire standard de l'eau gazeuse est supérieure à celle de l'eau liquide.
5. La réaction $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = 2 \text{HCl}(\text{g})$ est exothermique. On donne les énergies de liaison en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$: $D(\text{H-H}) = 432$; $D(\text{Cl-Cl}) = 240$; $D(\text{H-Cl}) = 428$.
6. Lors d'une réaction chimique isobare isotherme en phase gazeuse, l'enthalpie du système ne varie pas : $\Delta H = 0$.
7. Pour une combustion réalisée dans un calorimètre calorifugé sous pression atmosphérique, l'enthalpie du système {calorimètre + système chimique} ne varie pas : $\Delta H = 0$.
8. Les relations $\Delta H = \xi \Delta_r H^\circ$ est valable pour une transformation chimique isotherme.

2. Réaction de formation

Ecrire les réactions de formation des composés suivants à 298 K :

1. Acide nitrique liquide,
2. Hydroxyde d'aluminium III solide,
3. Sulfate de sodium solide,
4. Styrène $\text{C}_8\text{H}_8(\ell)$

3. Calcul de $\Delta_r H^\circ$

Considérons la réaction d'équation-bilan : $\text{Mg}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{MgO}(\text{s})$

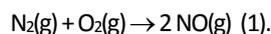
Données :

	Mg(s)	O ₂ (g)	MgO(s)
$\Delta_f H^\circ$ (298 K) en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$?	?	- 601,7
Température de fusion	923 K	-	> 1000 K
$C_{p,m}^\circ$ en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	24,7	29,4	37,2
Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	24,3	32,0	40,3

1. Que valent les enthalpies standard de formation du magnésium Mg(s) et du dioxygène gazeux ?
2. Calculer l'enthalpie standard de la réaction à 298 K. La réaction est-elle endothermique, exothermique ou athermique ?
3. Quelle énergie thermique est mise en jeu à 298 K pour l'obtention isotherme isobare de 1 kg de MgO(s) ?
4. Connaissant $\Delta_{\text{fusion}} H^\circ = 9,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, supposée indépendante de T, en déduire $\Delta_r H^\circ(1000)$.

4. Oxydation du diazote

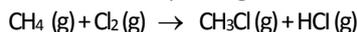
L'oxydation du diazote en monoxyde d'azote s'effectue à haute température selon la réaction d'équation (1) :



1. On donne $\Delta_f H^\circ = 90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour $\text{NO}(\text{g})$ à 25°C . Quel nom porte la grandeur $\Delta_f H^\circ$?
2. Calculer l'enthalpie standard de la réaction (1) à 25°C .
3. Sachant que $\Delta_f H^\circ(\text{NO}_2, \text{g}) = 34 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 25°C , calculer les enthalpies standard des réactions :
 - a. $\text{N}_2(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{NO}_2(\text{g}) \quad (2)$
 - b. $2 \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{NO}_2(\text{g}) \quad (3)$

5. Énergies de liaison

Calculer l'enthalpie standard de la réaction en phase gazeuse d'équation-bilan :



	C-H	C-Cl	C-Cl	H-Cl
D (kJ.mol ⁻¹)	425,1	239,7	327,2	428,0

Exercice pour approfondir

6. Explosif militaire

Le PETN ou pentaérythritoltétranitrate est un explosif militaire, de formule $\text{C}(\text{CH}_2\text{ONO}_2)_4$.

Sa décomposition produit du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone, du diazote et de l'eau vapeur.

1. Etablir l'équation bilan de cette décomposition et calculer l'enthalpie standard de cette réaction à 25 °C.
2. Déterminer la température maximale des gaz fournis par l'explosion de 100 g de PETN à pression constante.

Données :

- Enthalpies standard de formation $\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol⁻¹) à 298K :
 $\text{C}(\text{CH}_2\text{ONO}_2)_4(\text{s})$: - 370,9 ; $\text{CO}(\text{g})$: - 110,52 ; $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$: -241,83 ; $\text{CO}_2(\text{g})$: - 393,51
- Capacités thermiques molaires à pression constante c_p° (J.K⁻¹.mol⁻¹) :
 $\text{CO}(\text{g})$: 29,31 ; $\text{N}_2(\text{g})$: 27,71 ; $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$: 30,54 ; $\text{CO}_2(\text{g})$: 44,22

7. Énergie de résonance

On appelle combustion d'un hydrocarbure, la réaction de cet hydrocarbure avec le dioxygène gazeux, conduisant à l'obtention exclusive de dioxyde de carbone gazeux et d'eau liquide. On note $\Delta_{\text{comb}} H^\circ$ l'enthalpie standard de réaction de la combustion. Pour le benzène liquide, $\Delta_c H^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}), 298 \text{ K}) = - 3268 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Le but de l'exercice est de déterminer de deux façons l'enthalpie standard de formation du benzène liquide à 298 K.

1. Déterminer $\Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}), 298 \text{ K})$ en utilisant la valeur de $\Delta_c H^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}), 298 \text{ K})$ et les enthalpies standard de formation données ci-après.
2. Evaluer cette fois $\Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}), 298 \text{ K})$ au moyen des énergies de liaison, en supposant que le benzène présente au niveau du cycle carboné une alternance de liaisons C-C simples et doubles.
3. En déduire l'énergie gagnée par le système grâce à la délocalisation des électrons sur le cycle benzénique, appelée énergie de résonance.

Données à 298 K :

	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ_{298\text{K}} \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	- 285,2	- 241,8	- 393,5

Enthalpie standard de sublimation du graphite : $\Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{C}_{\text{graph}}) = 717 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Enthalpie de vaporisation du benzène liquide : $\Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})) = 43 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Énergie de la liaison C=C : $D_{\text{C=C}} = 602 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Enthalpies standard de dissociation de liaisons (kJ.mol⁻¹) :

	H	C	O
O	464	343	138
C	414	347	
H	431		

8. Propulsion des fusées (exercice ouvert)

La combustion du dihydrogène par le dioxygène est utilisée pour la propulsion des fusées.

1. A l'aide des informations ci-après, montrer que :
 - i. Cette réaction est quantitative.
 - ii. Ce procédé libère de l'énergie.
2. Quel intérêt présente selon vous ce procédé pour la production d'énergie ?

Données thermodynamiques :

Capacité thermique molaire à pression constante : $C_{pm}(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = 30,54 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Potentiels standard à 298 K : $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell) : Z^\circ = 1,23 \text{ V}$ et $\text{H}_2\text{O}(\ell)/\text{H}_2(\text{g}) : E^{\circ'} = 0,00 \text{ V}$.

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Descriptif d'une expérience :

Une chambre de combustion et des sorties de gaz sont immergées dans un calorimètre adiabatique. La réaction de produit à pression standard P° .

Le mélange progressif de 2,00 L de dihydrogène et 2,00 L de dioxygène (ces volumes ont été mesurés séparément sous 0,33 bar et 273 K) entraîne une augmentation de température de $1,42\cdot 10^3 \text{ K}$. La capacité thermique de l'ensemble {calorimètre + chambre de combustion + constituants physico-chimiques présents à l'état final } a été mesurée : $C = 5,83 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}$.