



## A13 – Détermination d'une enthalpie standard de réaction

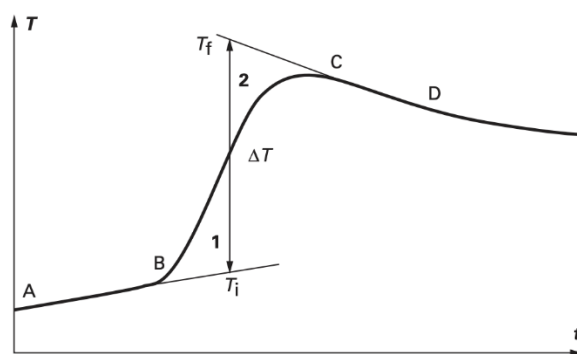
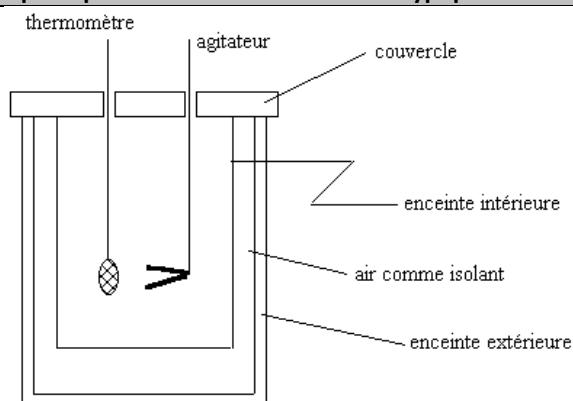


- Déterminer la valeur d'une enthalpie standard de réaction par calorimétrie
- Déterminer la valeur d'une enthalpie standard de réaction à partir de données tabulées.

### 1 – Détermination expérimentale par calorimétrie

- Qu'est-ce qu'un calorimètre ?
- Quel système doit-on étudier ?
- En quoi consiste la méthode des mélanges pour déterminer la capacité thermique du calorimètre ?
- Pourquoi une telle expérience doit-elle être effectuée avant toute mesure calorimétrique ?
- La quantité d'eau utilisée a-t-elle une importance ?

Doc 1 : Schéma de principe d'un calorimètre et allure typique de courbe expérimentale

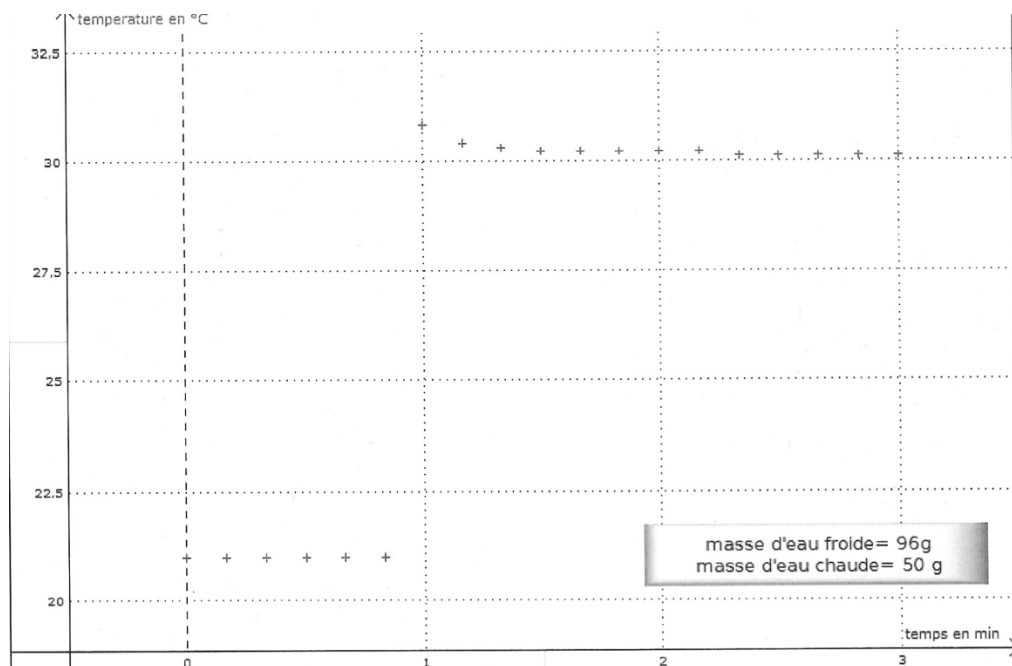




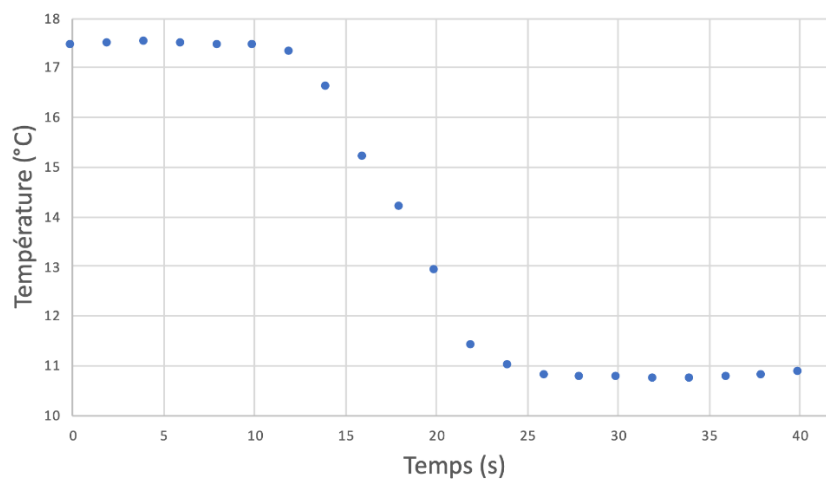
- En exploitant la courbe 1, déterminer la capacité thermique du calorimètre et sa « masse en eau » sachant que ce graphique a été obtenu en introduisant une masse  $m_{ch} = 50 \text{ g}$  d'eau « chaude » à  $52 \text{ °C}$  dans le calorimètre contenant préalablement une masse  $m_f = 96 \text{ g}$  d'eau « froide ».
- En exploitant la courbe 2, déterminer la valeur de l'enthalpie standard de dissolution du chlorure d'ammonium  $NH_4Cl$  dans l'eau. La courbe 2 a été obtenue en plaçant dans le calorimètre  $150 \text{ g}$  d'eau et un dispositif de suivi temporel de la température. Après stabilisation de la température, une masse de  $15 \text{ g}$  de sel est introduite tout en agitant continuellement.
- Comparer la valeur calculée à la valeur tabulée.

Données :

- Capacité thermique massique de l'eau :  $c_{eau} = 4,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ ,
- Masse molaire :  $M(NH_4Cl) = 53,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,
- Enthalpie standard de dissolution tabulée à  $298 \text{ K}$  :  $\Delta_{diss}H^{\circ}(NH_4Cl) = 15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .



**Courbe 1 : méthode des mélanges**



**Courbe 2 : détermination de l'enthalpie de dissolution**

## 2 - Grandeurs fondamentales de la thermodynamique chimique

### 2.1. ÉTAT STANDARD DE REFERENCE D'UN ELEMENT CHIMIQUE

- Définir le constituant de référence associé à un élément chimique (CRE) (également appelé état standard de référence d'un élément chimique ESRE). Donner des exemples.
- Quelles sont les exceptions à cette définition ? Donner des exemples.
- À 298 K, quels sont les constituants physico-chimiques de référence associés aux éléments : fer, mercure, brome, sodium, calcium, chlore, oxygène, azote, iode, magnésium ?

#### État standard de référence d'un élément chimique

##### Définition

Le constituant physico-chimique de référence associé à un élément chimique (CRE) est le constituant physico-chimique constitué exclusivement de cet élément chimique, dans l'état d'agrégation le plus stable à la température considérée.

L'état standard du CRE est qualifié d'état standard de référence de cet élément chimique (ESRE).

##### Exceptions

- À toute température, l'état standard de référence de l'élément chimique carbone est l'état standard du graphite à cette température.
- Pour les éléments chimiques donnant des gaz diatomiques stables à température ambiante (éléments chimiques H, N, O, F et Cl), l'état standard de référence de l'élément X est, à toute température, le gaz diatomique (X<sub>2</sub>) à l'état standard.

### 2.2. ENTHALPIE STANDARD DE FORMATION D'UN CONSTITUANT PHYSICO-CHIMIQUE

- Définir la réaction de formation d'un constituant physico-chimique. Donner des exemples.
- Qu'est-ce que l'enthalpie standard de formation d'un constituant ?
- Que vaut l'enthalpie standard de formation du constituant physico-chimique de référence d'un élément chimique ?

#### Complément : Convention pour les ions solvatés

Les réactions de formation des ions génèrent toujours un anion et un cation (une solution aqueuse est électriquement neutre et les électrons libres n'existent pas dans une solution aqueuse : ils y ont une durée de vie extrêmement faible).

Exemple : la réaction de formation d'un ion H<sup>+</sup>(aq) et d'un ion Cl<sup>-</sup>(aq) s'écrit :  $\frac{1}{2} \text{H}_2(g) + \frac{1}{2} \text{Cl}_2(g) = \text{H}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq)$ .

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H_{\text{H}^+(aq)}^\circ + \Delta_f H_{\text{Cl}^-(aq)}^\circ$$

car  $\Delta_f H_{\text{H}_2(g)}^\circ = \Delta_f H_{\text{Cl}_2(g)}^\circ = 0$  (constituants de référence du chlore et de l'hydrogène).

Pour définir l'enthalpie standard de formation de l'anion chlorure, il faut donc fixer la valeur de l'enthalpie standard de formation de l'ion hydronium). Par **convention**, l'enthalpie standard de formation de l'ion hydronium H<sup>+</sup>(aq) est prise nulle quelle que soit la température :  $\Delta_f H_{\text{H}^+(aq)}^\circ = 0$

**Définition** : Enthalpie standard de solvation d'un ion *i* à 298 K,  $\Delta_{\text{solv}} H_i^\circ$  : c'est l'enthalpie standard de réaction à 298 K associée à la réaction d'équation  $X(g) = X(\text{solv})$ . La solvation est un phénomène stabilisant : l'enthalpie standard de solvation d'un ion est donc négative. Dans le cas du solvant eau, on parle d'enthalpie standard d'hydratation  $\Delta_{\text{hydr}} H_i^\circ$ .

### 2.3. ENERGIE DE LIAISON

- Écrire l'équation de réaction associée à la définition de l'énergie de liaison.
- Donner un exemple.
- Commenter le signe de la grandeur.



Les valeurs tabulées des énergies de liaison sont en réalité des valeurs moyennes car l'énergie effective à fournir pour engendrer la rupture homolytique d'une liaison à l'état gazeux dépend de l'entité considérée.

### 2.4. AUTRES ENTHALPIES DE REACTION TABULEES

	Symbole	Expl d'équation	Attention
Enthalpie standard d'ionisation	$\Delta_{ion}H^{\circ}(X)$	$K(g) = K^{+}(g) + e^{-}$	Tous les constituants sont à l'état gazeux
Attachement électronique	$\Delta_{att}H^{\circ}(X)$	$Cl(g) + e^{-} = Cl^{-}(g)$	Tous les constituants sont à l'état gazeux
Enthalpie standard de sublimation	$\Delta_{sub}H^{\circ}(X)$	$C(s) = C(g)$	Nombre stœchiométrique du constituant d'intérêt toujours unitaire.
Enthalpie standard de fusion	$\Delta_{fus}H^{\circ}(X)$	$H_2O(s) = H_2O(l)$	
Enthalpie standard de vaporisation	$\Delta_{vap}H^{\circ}(X)$	$H_2O(l) = H_2O(g)$	
Enthalpie standard de combustion	$\Delta_{comb}H^{\circ}(X)$	$C_6H_6(l) + 15/2 O_2(g) = 6 CO_2(g) + 3 H_2O(l)$	



On notera que les enthalpies standard de changement d'état peuvent s'exprimer indifféremment à partir des enthalpies molaires (d'après la définition d'une enthalpie standard de réaction) ou à partir des enthalpies standard de formation (d'après la loi de Hess, voir plus loin). Par exemple, pour l'enthalpie de fusion :

$$\Delta_{fus}H^{\circ}(H_2O) = H_m^{\circ}(H_2O, l) - H_m^{\circ}(H_2O, s)$$

$$\Delta_{fus}H^{\circ}(X) = \Delta_f H^{\circ}(H_2O, l) - \Delta_f H^{\circ}(H_2O, s)$$

L'expression utilisée dépendra des données fournies ou des grandeurs à calculer.

### 3 - Détermination d'une enthalpie standard de réaction à partir de données tabulées

#### 3.1. LOI DE HESS

- Enoncer la loi de Hess.



Déterminer l'enthalpie standard de réaction liée à l'équation ci-dessous à partir des enthalpies standard de formation des différents constituants à 298 K :



	$\text{CaO}(s)$	$\text{CO}_2(g)$	$\text{CaCO}_3(s)$
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	- 635	- 394	-1207

#### 3.2. METHODE DES CYCLES

- Pourquoi peut-on utiliser des cycles pour déterminer une enthalpie standard de réaction ?



Calculer l'enthalpie standard de formation du pentane liquide à 298 K à partir des énergies de liaison ci-dessous et des enthalpies standard de changement d'état indiquées.

Liaison	$D_e$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
C-C	345
C-H	415
H-H	436

$\Delta_{\text{sub}} H^\circ$ (C)	717 kJ.mol <sup>-1</sup>
$\Delta_{\text{vap}} H^\circ$ (pentane)	26,2 kJ.mol <sup>-1</sup>



Calculer l'enthalpie standard de réaction associée à l'équation de réaction :  $\text{KCl}(s) \rightarrow \text{K}^+(g) + \text{Cl}^-(g)$ , à partir des valeurs tabulées fournies. Cette grandeur se nomme énergie réticulaire du chlorure de potassium KCl.

Enthalpie standard de formation	$\Delta_f H^\circ$ (KCl,s) = - 453 kJ.mol <sup>-1</sup>
Enthalpie standard de sublimation	$\Delta_{\text{sub}} H^\circ$ (K) = 89 kJ.mol <sup>-1</sup>
Enthalpie standard d'ionisation	$\Delta_{\text{ion}} H^\circ$ (K) = 418 kJ.mol <sup>-1</sup>
Energie de liaison	$D_{\text{Cl-Cl}}$ = 244 kJ.mol <sup>-1</sup>
Enthalpie standard d'attachement électronique	$\Delta_{\text{att}} H^\circ$ (Cl) = - 349 kJ.mol <sup>-1</sup>



L'acroléine (ou prop-2-éнал) est liquide à 25°C, sous 1 bar. Calculer son enthalpie standard de formation à 25 °C de deux façons différentes. Évaluer la stabilisation induite par la délocalisation électronique.

Données à 298 K.

$\Delta_f H^\circ$  (en kJ.mol<sup>-1</sup>) :  $\text{H}_2\text{O}(\ell)$  : -285,83 ;  $\text{CO}_2(g)$  : -393,51 ;  $\text{C}(g)$  : 716,68

$\Delta_r H^\circ$  (en kJ.mol<sup>-1</sup>) : combustion de  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$  : -1628,53 ; vaporisation de  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$  : 20,9

$\Delta_{\text{diss}} H^\circ$  (en kJ.mol<sup>-1</sup>) : H-H : 436, C-C : 345, C=C : 615, C=O : 743, C-H : 415, O=O : 498