

Premier principe de la thermodynamique appliqué aux systèmes chimiques

Quelques extraits de rapports « récents »

- La notion d'état standard de référence est allègrement confondue avec la notion d'état standard quand elle est connue et ce point semble s'aggraver d'année en année. (ENS)
- La conséquence qui veut que $\Delta_r H^\circ$ d'un état standard de référence soit nulle est utilisée sans même en comprendre l'origine ce qui a la fois surprenant et inquiétant. (ENS)
- En thermochimie on constate que le calcul de l'enthalpie standard de formation d'un composé à partir des énergies de liaison n'est pas maîtrisé : erreurs de signe, oubli de termes (comme l'enthalpie de sublimation si le corps considéré est solide), mauvais décompte des liaisons. (X)
- On note une confusion entre les termes endo- et exothermiques. Ainsi, le terme exothermique est loin d'être systématiquement associé à une enthalpie standard de réaction négative ! (CCINP)
- Un grand nombre de candidats confond variation d'enthalpie et enthalpie standard de réaction. (E3A)
- Une attention particulière doit être accordée lors de l'exploitation des énergies de dissociation ou de liaison, des erreurs de signe sont très courantes. (X)
- La détermination expérimentale d'une enthalpie standard de réaction ou l'étude des dosages calorimétriques posent souvent de sérieuses difficultés. (Centrale)
- Un manque de méthodologie flagrant apparaît lorsqu'il s'agit de calculer une variation de température consécutive à une transformation chimique isotherme isobare. (ENS)
- Il est également dommage que peu de candidats donnent spontanément une interprétation physique sur le signe de la grandeur thermodynamique trouvée (enthalpie de réaction), cela permettrait d'éliminer certaines erreurs. (X)

1. Vrai-Faux

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 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 transformation modélisée par l'équation de 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 transformation chimique isobare isotherme en phase gazeuse, l'enthalpie du système ne varie pas.
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. La relation $\Delta H = \xi \Delta_r H^\circ$ est valable pour une transformation chimique isotherme.

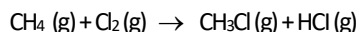
2. Réactions de formation

Ecrire les équations de réaction 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. Utilisation des énergies de liaison

Calculer l'enthalpie standard de réaction en phase gazeuse associée à l'équation de réaction :



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

4. Explosif militaire

Le PETN ou pentaérythritoltétranitrate est un explosif militaire solide de formule C(CH₂ONO₂)₄. Sa décomposition produit des gaz : monoxyde de carbone, dioxyde de carbone, diazote et eau.

1. Etablir l'équation de réaction modélisant cette décomposition.
2. Calculer l'enthalpie standard de réaction qui lui est associée à 25 °C.
3. Déterminer la température maximale des gaz fournis par la conversion totale de 100 g de PETN à pression atmosphérique constante.
4. Quel volume occuperaient les gaz produits si l'évolution était isobare ? Commenter.

Données :

- Enthalpies standard de formation $\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol⁻¹) à 298K :
C(CH₂ONO₂)₄ (s) : - 370,9 ; CO(g) : - 110,52 ; H₂O(g) : -241,83 ; CO₂(g) : - 393,51
- Capacités thermiques molaires à pression constante c_p° (J.K⁻¹.mol⁻¹) :
CO (g) : 29,31 ; N₂(g) : 27,71 ; H₂O(g) : 30,54 ; CO₂(g) : 44,22

5. Energie de résonance

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

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 :

	H ₂ O(l)	H ₂ O(g)	CO ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ_{298\text{K}}$ (kJ.mol ⁻¹)	- 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 : $\Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})) = 43 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

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

Combustion : la réaction de l'hydrocarbure avec O₂(g) conduisant à l'obtention exclusive de dioxyde de carbone gazeux et d'eau liquide. Pour le benzène liquide, $\Delta_{\text{comb}} H^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}), 298 \text{ K}) = - 3268 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

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

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

6. Moteur à l'octane

Un véhicule expérimental utilise de l'octane comme carburant. Lorsque le véhicule effectue sur un circuit horizontal un trajet de 100 km à la vitesse constante de 130 km.h⁻¹, la consommation d'octane est de 9,1 L. Dans ces conditions, le moteur fonctionne à la puissance constante de 55 CV (1 CV = 736 W).

1. Quelle est la formule brute de l'octane ? A partir des données fournies, calculer l'enthalpie standard de formation de l'octane liquide.
2. Ecrire la réaction de combustion de l'octane. Calculer l'enthalpie standard de cette réaction.
3. Montrer comment, à partir de ces données, on peut calculer le rendement du moteur.

Données :

- Enthalpies standard de formation à 298 K en kJ.mol⁻¹: H₂O_(g) = - 241,8 ; CO_{2(g)} = - 393,5
- Enthalpies moyennes de dissociation de liaison en kJ.mol⁻¹: H-H = 436 ; C-H = 415 ; C-C = 345
- Enthalpies de changement d'état en kJ.mol⁻¹: $\Delta_{vap}H^\circ_{(octane)} = +30$; $\Delta_{sub}H^\circ_{(graphite)} = +717$
- Masse volumique de l'octane : $\rho_{octane} = 720 \text{ kg.m}^{-3}$
- Masses molaires atomiques en g.mol⁻¹: H = 1,0 ; C = 12,0

7. Pouvoir calorifique d'alcane

1. Calculer, à 25°C, les enthalpies standard de dissociation des liaisons et commenter :
 - a. C-H
 - b. C-C
 - c. C=C
 - d. C≡C
2. On considère la combustion totale d'un alcane gazeux C_nH_{2n+2} en dioxyde de carbone gazeux et eau liquide.
 - a. Exprimer l'enthalpie standard de combustion $\Delta_c H^\circ$ en fonction de n .
 - b. En déduire le pouvoir calorifique massique P_m de l'alcane C_nH_{2n+2}, c'est-à-dire la quantité de chaleur fournie par la combustion, sous pression constante, d'un gramme de cet alcane. Pour quelle valeur de n ce pouvoir est-il maximal ?

Données à 298 K : Enthalpies standard de formation

	CH _{4(g)}	CH ₃ CH _{3(g)}	CH ₂ =CH _{2(g)}	H-C≡C-H _(g)	C _(g)	H _(g)	CO _{2(g)}	H ₂ O _(l)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	-74,60	-84,67	52,40	227,4	716,7	218,0	-393,5	-285,8

8. Combustion du méthanol

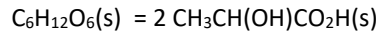
On réalise, dans un calorimètre adiabatique et sous pression constante, la combustion d'un échantillon de masse $m = 0,4867 \text{ g}$ de méthanol liquide. En présence d'un excès de dioxygène, la transformation est totale et fournit exclusivement du dioxyde de carbone gazeux et de l'eau liquide. La valeur initiale de la capacité calorifique à pression constante du système (c'est-à-dire du mélange réactionnel avant réaction et du calorimètre) est notée $C_p = 5,580 \cdot 10^3 \text{ J.K}^{-1}$. Au cours de la réaction, la température de l'ensemble passe de 23,56 °C à 25,54 °C.

Etablir l'équation de la réaction et déterminer l'enthalpie standard de combustion correspondante.

9. Combustion du glucose et glycolyse

Dans les cellules biologiques, le glucose est métabolisé en présence de dioxygène. Cette transformation peut être assimilée à la combustion complète du glucose en $\text{CO}_2(\text{g})$ et $\text{H}_2\text{O}(\ell)$. Les cellules musculaires appauvries en dioxygène pendant un exercice intense réalisent plutôt la conversion du glucose en acide lactique (phénomène nommé glycolyse).

1. Ecrire les équations des réactions de combustion du glucose $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$ et de l'acide lactique $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}(\text{s})$
2. Retrouver théoriquement l'enthalpie standard de combustion du glucose à partir des enthalpies standard de formation.
3. Connaissant l'enthalpie standard de combustion de l'acide lactique et les données d'énergie de liaison, en déduire l'enthalpie de sublimation molaire de l'acide lactique.
4. A l'aide des enthalpies standard associées aux deux réactions de combustion, calculer l'enthalpie standard de la réaction de glycolyse. Commenter le résultat.



Données à 298 K :

Enthalpies standard de formation :

	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\ell)$
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	-1268	-393	-286

Enthalpies standard de combustion :

$$\Delta_{\text{comb}} H^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})) = -2808 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{comb}} H^\circ(\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}(\text{s})) = -1344 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

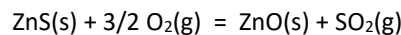
Enthalpie standard de vaporisation de l'eau : $\Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 44 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Energies de liaison (kJ.mol⁻¹) :

C-H	C-C	C-O	O-H	O=O ds O_2	C=O	C=O ds CO_2
414	347	351	464	496	730	799

10. Réaction auto-entretenue ?

Dans l'écorce terrestre, le métal zinc n'existe pas à l'état natif : son principal minéral est la blende, de formule ZnS . Dans la première étape des procédés métallurgiques du zinc, la blende est transformée en oxyde de zinc par un procédé appelé grillage de la blende. Cette opération consiste à brûler la blende dans l'air pour la transformer totalement en oxyde de zinc. Cette étape est modélisée par la réaction d'équation :



Cette transformation est menée à 1350 K. On cherche à déterminer si elle peut être auto-entretenue, c'est-à-dire si l'énergie dégagée par la transformation est suffisante pour porter les réactifs de la température ambiante à la température de réaction.

1. Calculer l'enthalpie standard de la réaction de grillage à 298 K et à 1350 K.
2. On suppose dans un premier temps que le minéral est formé de blende pure. A quelle température serait porté un mélange stœchiométrique formé d'une mole de ZnS et de la quantité appropriée d'air, initialement à 298 K, par la chaleur dégagée par la réaction à 1350 K, la transformation étant supposée adiabatique ? Conclure sur la possibilité de la réaction d'être auto-entretenue.
3. En réalité, le minéral n'est pas pur et contient une gangue constituée de silice $\text{SiO}_2(\text{s})$ (fraction molaire dans le minéral notée x). Quelle doit être la teneur maximale x du minéral en SiO_2 pour que la transformation soit auto-entretenue ?

Données :

Enthalpies standard de formation $\Delta_f H^\circ$ à 298 K :

	$\text{ZnO}(\text{s})$	$\text{ZnS}(\text{s})$	$\text{SO}_2(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	-348,0	-202,9	-296,9

Capacités calorifiques moyennes dans les domaines de température envisagés :

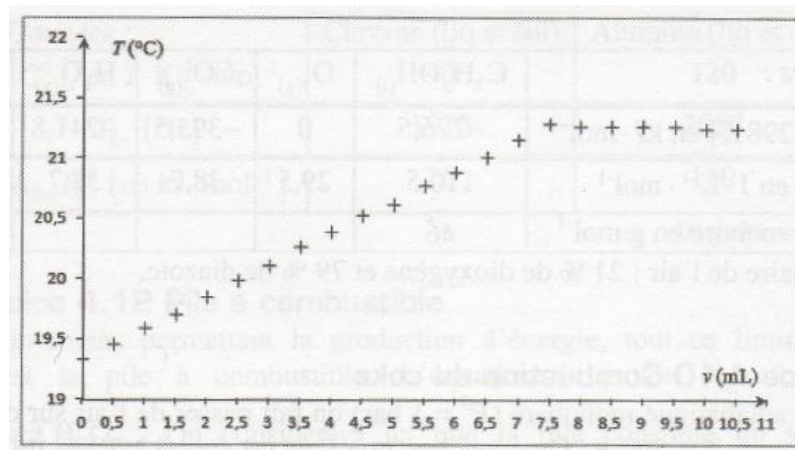
	$\text{ZnO}(\text{s})$	$\text{ZnS}(\text{s})$	$\text{SO}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{SiO}_2(\text{s})$
C_p° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	51,6	58,1	51,1	34,2	30,7	72,5

11. Dosage calorimétrique

- Proposer deux protocoles permettant de déterminer la capacité thermique d'un calorimètre :
 - l'un utilisant de l'eau.
 - l'autre utilisant un générateur électrique, une résistance, un ampèremètre et un voltmètre,
- Un protocole de dosage calorimétrique de l'acide chlorhydrique est le suivant.
 - *Matériel* : un vase Dewar de 500 mL ; un thermocouple de précision 0,1 °C ; une fiole jaugée de 200 mL ; une burette graduée de 25 mL ; un agitateur en verre.
 - *Produits* : solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_b = 4,00 \text{ mol.L}^{-1}$; solution d'acide chlorhydrique de concentration C_a inconnue.
 - *Manipulation* : Prélever un volume $V_a = 200 \text{ mL}$ d'acide chlorhydrique en équilibre thermique avec la pièce et le verser dans le vase Dewar. Mesurer la température. Remplir la burette de la solution d'hydroxyde de sodium à la température de la pièce. Ajouter 0,5 mL de cette solution dans le vase, agiter et relever la température. Procéder ainsi de 0,5 mL en 0,5 mL en relevant à chaque fois la température du mélange après agitation. Tracer la courbe (volume versé, température).

Données :

	Solutions aqueuses	$\text{H}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) = \text{H}_2\text{O}(\ell)$
$C_{p,v}$ en $\text{kJ.K}^{-1}.\text{L}^{-1}$	4,18	
$\Delta_r H^\circ$ en kJ.mol^{-1}		- 56,2



Etablir les équations théoriques de la courbe de titrage $T = f(V_b)$ avant et après l'équivalence. Comment déduire de la courbe le volume à l'équivalence ? Déterminer la concentration C_a de l'acide chlorhydrique.

12. Volumes molaires partiels

Si on ajoute de manière isotherme et isobare :

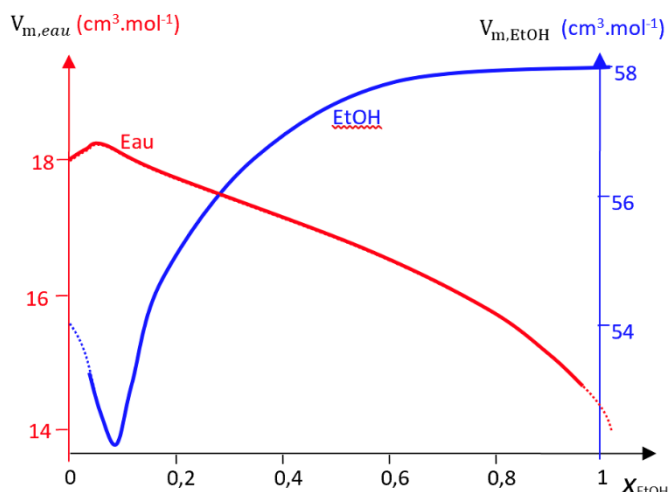
- 1 mole d'eau à 100 moles d'eau, le volume s'accroît de 18 mL.
- 1 mole d'eau à un mélange contenant 50 moles d'eau et 50 moles d'éthanol, le volume s'accroît de 17 mL.

- A quelles grandeurs correspondent les valeurs 18 mL et 17 mL ?
- Aurait-on obtenu, *a priori*, une augmentation du volume de 17 mL lors de l'ajout d'1 mole d'eau à un mélange de 25 moles d'eau et 75 moles d'éthanol ?

13. Préparation d'une boisson alcoolisée

Sur le graphe ci-contre sont représentées les évolutions des volumes molaires partiels de l'eau et de l'éthanol en fonction de la fraction molaire en éthanol dans des mélanges eau-éthanol à température et pression ambiantes. On souhaite préparer une boisson alcoolisée à 50 % en volume en mélangeant 500,0 mL d'eau et 500,0 mL d'éthanol pur.

1. Que valent les volumes molaires et les densités des corps purs mis en jeu ?
2. Quelle est la fraction molaire en éthanol dans le mélange ?
3. Que valent les volumes molaires partiels pour cette composition ?
4. Quel est le volume du mélange ? Conclusion. Quelle est la densité du mélange ?
5. Dans une fiole jaugée de 1 L, on introduit un volume V_1 d'éthanol et on complète par de l'eau jusqu'au trait de jauge. Que vaut V_1 si on souhaite obtenir un litre d'alcool à 50 % en volume ?



14. Réaction des alcalins avec l'eau

Lorsque l'on place du sodium métallique dans l'eau, une violente transformation se produit avec dégagement de dihydrogène et nette augmentation du pH de l'eau.

1. Écrire la réaction associée.
2. Calculer l'enthalpie standard de réaction de la transformation puis évaluer le transfert thermique dégagé lorsqu'un gramme de sodium solide est placé dans de l'eau.
3. Calculer ces grandeurs lorsque l'on remplace le sodium par du potassium, du rubidium ou du césium ?
4. Critiquer la vidéo YouTube intitulée «brainiacs alkali» : <https://youtu.be/m55kgvApYrY>

Données à 298K :

- Conversions d'unité : $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
- Enthalpie standard de la réaction entre $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ et $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$: $\text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})} = \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta_R H^\circ = -57,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Énergie de dissociation de liaisons : $D(\text{H}-\text{H}) = 436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $D(\text{O}-\text{H}) = 110 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Enthalpie standard d'hydratation ($\Delta_{\text{hyd}} H^\circ$) de l'espèce A : enthalpie standard de la réaction $\text{A}(\text{g}) = \text{A}(\text{aq})$
- Énergie d'ionisation (EI) de l'espèce A : enthalpie standard de réaction associée à l'équation : $\text{A}(\text{g}) = \text{A}^+(\text{g}) + \text{e}^-$

	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	H ⁺
$\Delta_{\text{aq}} H^\circ \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$	-406	-320	-296	-264	-1091
	Na	K	Rb	Cs	H
EI (eV)	5,14	4,34	4,18	3,89	13,6
$\Delta_{\text{sub}} H^\circ \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$	108	89	82	78	-
M (g·mol ⁻¹)	23	39	85,5	133	1