

Supplément EXERCICES – TH7 – Thermochimie – Feuille 1/2

Enthalpie de Formation

Exercice 1 : Formation de l'acide benzoïque

1. Connaissant la formule de l'acide benzoïque $C_6H_5COOH_{(s)}$, écrire l'équation de sa combustion dans le dioxygène de l'air.
2. Calculer son enthalpie standard de formation à 298K, sachant qu'il est solide dans les conditions standards.

Données à $T = 298K$: $\Delta_{comb}H^0(C_6H_5COOH_{(s)}) = -3227,8 \text{ kJ}$.
 $\Delta_fH^0(CO_{2(g)}) = -393,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta_fH^0(H_2O_{(l)}) = -285,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Exercice 2 : Formation de la vapeur d'eau

1. Calculer l'enthalpie standard de formation de l'eau à l'état gazeux $\Delta_fH^0(H_2O_{(g)})$.
2. En déduire la valeur de cette enthalpie de formation à 600K.

Données à 298K : $\Delta_fH^0(H_2O_{(l)}) = -285,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$,
 $L_{vap}(H_2O) = 44,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $C_p(H_2O_{(g)}) = 30,1 \text{ J.mol.K}^{-1}$,
 $C_p(H_{2(g)}) = 29,3 \text{ J.mol.K}^{-1}$, $C_p(O_{2(g)}) = 25,5 \text{ J.mol.K}^{-1}$.

Exercice 3 : Conversion de l'éthanol

On cherche à déterminer l'enthalpie standard Δ_fH^0 de la réaction de conversion de l'éthanol CH_3CH_2OH en acide éthanoïque CH_3COOH , connaissant l'enthalpie de combustion de l'acide éthanoïque $\Delta_cH^0_1 = -875 \text{ kJ.mol}^{-1}$, et de l'éthanol $\Delta_cH^0_2 = -1368 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

1. Sachant que lors d'une réaction de combustion, le carbone se retrouve sous forme de CO_2 gazeux et l'hydrogène sous forme d'eau liquide, écrire les équations des réactions de combustion mises en jeu. Le nombre stœchiométrique de l'espèce considérée aura pour valeur 1 (en valeur absolue).
2. Ecrire l'équation traduisant l'oxydation de l'éthanol en acide éthanoïque et en déduire la valeur de Δ_fH^0 .
3. Retrouver cette valeur à partir des enthalpies standard de formation suivantes :

$$\begin{cases} \Delta_fH^0(CH_3COOH_{(l)}) = -484,5 \text{ kJ.mol}^{-1} \\ \Delta_fH^0(H_2O_{(l)}) = -285,8 \text{ kJ.mol}^{-1} \\ \Delta_fH^0(CH_3CH_2OH_{(l)}) = -277,7 \text{ kJ.mol}^{-1} \end{cases}$$

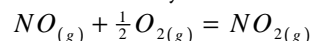
Exercice 4 : Oxydation du diazote

On étudie l'oxydation du diazote N_2 en monoxyde d'azote NO , se produisant à haute température dans les chambres de combustion des moteurs à explosion. L'enthalpie standard de réaction associée à l'équation $\frac{1}{2}N_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} = NO_{(g)}$ vaut $\Delta_rH^0(298K) = 90 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

1. Quel nom porte la grandeur Δ_fH^0 ? Quelles sont les conditions thermodynamiques qui doivent être réunies pour que Δ_fH^0 corresponde à une quantité de chaleur échangée ? Préciser alors si la réaction est exothermique ou endothermique, et rappeler la signification de ces 2 termes.
2. Justifier à l'aide de la loi de Kirchhoff le fait que Δ_fH^0 ne dépende que très faiblement de la température (variation inférieure à 1 J.mol.K^{-1} à 298K).

On considèrera les capacités thermiques molaires à pression constante des gaz diatomiques voisines de $C_{P,m}^0 = \frac{7}{2}R$.

3. Le monoxyde d'azote s'oxyde rapidement dans l'air en dioxyde d'azote, gaz toxique à l'origine des pluies acides et de la destruction de la couche d'ozone. L'enthalpie standard de formation du dioxyde d'azote $NO_{2(g)}$ étant de 34 kJ.mol^{-1} , calculer l'enthalpie standard Δ_rH^0 de la réaction d'oxydation du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote :



Exercice 5 : Réaction exothermique ou endothermique

Déterminer l'enthalpie standard de la réaction associée à chacune des équations suivantes, à 298K. En déduire si la réaction est endothermique ou exothermique. Indiquer selon le cas d'où provient l'énergie ou quelle utilisation peut être faite de l'énergie produite.

1. La combustion du méthane fournit du dioxyde de carbone et de l'eau selon : $CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)}$
2. La photosynthèse se déroule dans les plantes et permet de convertir dioxyde de carbone et eau en sucre et dioxygène selon : $6CO_{2(g)} + 6H_2O_{(l)} \rightarrow C_6H_{12}O_{6(l)} + 6O_{2(g)}$

Données :

	$CH_{4(g)}$	$O_{2(g)}$	$CO_{2(g)}$	$H_2O_{(l)}$	$C_6H_{12}O_{6(l)}$
$\Delta_fH^0(298K)$ en kJ.mol^{-1}	-74,87	0	-393,5	-285,8	-1268

Exercice 6 : A propos du méthanol

On étudie la préparation industrielle du méthanol en présence d'un catalyseur selon l'équation (1) $CO_{(g)} + 2H_{2(g)} = CH_3OH_{(g)}$. Les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques et on suppose de plus la réaction totale.

1. Calculer l'enthalpie standard de la réaction à 298K et 523K
2. La température de vaporisation du méthanol est de 337K. Proposer un cycle thermodynamique, faisant intervenir l'enthalpie de vaporisation du méthanol $\Delta_{vap}H^0(337K) = 37,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$, permettant de déterminer l'enthalpie standard de la réaction d'équation (2) $CO_{(g)} + 2H_{2(g)} = CH_3OH_{(l)}$ à 298K. Faire l'AN.
3. En déduire l'enthalpie standard de formation du méthanol liquide à 298K
4. Le méthanol peut être utilisé comme carburant, il se produit alors la réaction de combustion d'équation (3) : $CH_3OH_{(l)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} = CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)}$. Quelle est l'énergie libérée par la combustion d'une mole de méthanol liquide à 298K ?

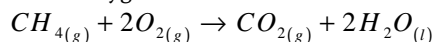
Données : $\Delta_fH^0(CO_{2(g)}, 298K) = -393,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

	$CO_{(g)}$	$H_{2(g)}$	$H_2O_{(l)}$	$CH_3OH_{(g)}$	$CH_3OH_{(l)}$
$\Delta_fH^0(298K)$ en kJ.mol^{-1}	-110,5	0	-285,8	-201,2	
$C_{P,m}^0$ en $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	28,6	27,8		8,4	81,1

Combustion et Température de Flamme

Exercice 7 : Combustion d'un gaz naturel

On s'intéresse à la combustion du gaz naturel, assimilé à du méthane dans le dioxygène :



On donne les enthalpies standards de formation à 298K, en kJ.mol⁻¹ :

Espèces	CH _{4(g)}	O _{2(g)}	CO _{2(g)}	H ₂ O _(l)
Δ _f H°	-74,4	0	-393,5	-285,8

- Justifier précisément le fait que l'enthalpie standard de formation du dioxygène gazeux à 298K soit nulle.
- En déduire la valeur de l'enthalpie standard de la réaction de combustion du méthane, notée Δ_rH₁°.

On considère une enceinte de volume V = 1,00 m³ de gaz naturel, assimilé à du méthane pur, gaz parfait pris à 298K sous une pression P₀ = 1,00 bar.

- Calculer la quantité n de méthane contenue dans cette enceinte.
- Calculer l'énergie libérée par la combustion totale de cette quantité n de méthane à T = 298K fixée et à P₀ = 1 bar fixée.
- Combustion dans l'air : rappeler les trois principaux (proportions molaires) constituants de l'air atmosphérique sec, par ordre décroissant de quantité.
- Calculer le volume d'air (mélange de GP contenant 20% de dioxygène) nécessaire à la combustion de cette quantité de méthane.

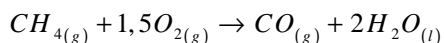
On appelle TEP (tonne équivalent pétrole) l'unité correspondant à l'énergie libérée par la combustion d'une tonne de pétrole à T = 298K sous la pression P₀. On donne 1 TEP = 42.10⁹ J.

- Calculer la masse de méthane dont la combustion, dans les mêmes conditions peut libérer une énergie de 1 TEP.
- A masse égale, le méthane est-il un combustible plus ou moins efficace que le pétrole ?

On considère maintenant que la réaction se déroule dans une enceinte adiabatique, et on considère la réaction de combustion du méthane, l'eau étant à présent obtenue à l'état gazeux. L'enthalpie standard de réaction associée vaut : Δ_rH₁ = -805,8 kJ.mol⁻¹.

- Déterminer la température finale atteinte par le mélange gazeux, les réactifs étant introduits dans les proportions stoechiométriques à la température initiale de 298K, si l'oxydation se fait uniquement avec du dioxygène pur.
- Même question si l'oxydation se fait avec de l'air.

La combustion du méthane peut également s'effectuer suivant la réaction de combustion incomplète traduite par l'équation :

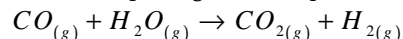


de constante réaction Δ_rH₂° = -533,3 kJ.mol⁻¹ à 298K

- Citer deux gros inconvénients de cette réaction par rapport à la première combustion (= combustion complète).

Exercice 8 : Oxydation du monoxyde de carbone

On étudie la réaction en phase gazeuse d'équation :



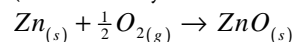
- Rappeler la définition de l'enthalpie standard de réaction et de l'enthalpie standard de formation. Pourquoi l'enthalpie standard de formation du dihydrogène gazeux est-elle nulle ?
- Déterminer l'enthalpie standard de la réaction à la température T_i = 500K.
- Déterminer la température de flamme atteinte par le mélange réactionnel en fin de réaction, sachant que les réactifs sont introduits dans les proportions stoechiométriques (n moles engagées) à la température initiale T_i = 500K dans une enceinte adiabatique maintenue à la pression standard P°, et que la réaction est rapide et totale.

Données :

	CO _(g)	H _{2(g)}	H ₂ O _(g)	CO _{2(g)}
Δ _f H°(298K) en kJ.mol ⁻¹	-110,5	0	-241,8	-393,5
C _{P,m} ⁰ en J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	28,9	27,8	33,6	46,7

Exercice 9 : Combustion du Zinc

On étudie la réaction du Zinc avec le dioxygène de l'air, dans les proportions stoechiométriques (n moles de Zn engagées). Il s'agit d'une combustion (réaction d'oxydoréduction exothermique) :



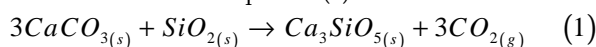
- De quel type de réaction s'agit-il ? Calculer l'enthalpie standard de la réaction à 298K.
- La transformation est isobare, et la réaction étant de plus totale et rapide, déterminer la température finale atteinte par le système.
- Quelle quantité de matière de diazote doit-on introduire pour atteindre une température finale de 330K ? On prendra n = 1,00 mol.

Données :

	Zn _(s)	O _{2(g)}	ZnO _(s)	N _{2(g)}
Δ _f H°(298K) en kJ.mol ⁻¹	0	0	-348,1	0
C _{P,m} ⁰ en J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	25,4	29,4	40,3	29,3

Exercice 10 : Obtention d'un ciment

Le ciment Portland (catégorie la plus utilisée) est élaborée par réaction, dans un four chauffé à 1700K, d'un mélange de calcaire (CaCO₃) et d'argile (constitué d'oxyde de silicium SiO₂ et d'oxyde d'aluminium Al₂O₃). Le constituant principal de ce ciment non hydraté est le silicate de calcium Ca₃SiO₅ formé selon la réaction totale d'équation (1) :



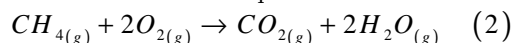
- Calculer l'enthalpie standard Δ_rH₁° de la réaction (1) à 298K.
- Quelle relation doivent vérifier les capacités thermiques (ou calorifiques) molaires standard à pression constante C_P° des réactifs et des produits de la réaction pour que Δ_rH₁° soit indépendante de la température ?

On considère cette condition vérifiée par la suite.

Supplément EXERCICES – TH7 – Thermochimie – Feuille 2/2

3. On souhaite évaluer le transfert thermique (quantité de chaleur) Q_P à fournir pour transformer une tonne de $\text{CaCO}_3(\text{s})$ selon la réaction (1) effectuée à 1700K sous la pression $P^\circ = 1$ bar. Ecrire la relation entre Q_P et $\Delta_r H^\circ$, puis calculer la valeur numérique de Q_P .

4. Cette énergie peut être apportée par la réaction totale de combustion du méthane d'équation :



L'enthalpie standard de cette réaction vaut $\Delta_r H^\circ = -830 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à la température $T = 298\text{K}$.

4.a) On étudie la combustion sous $P^\circ = 1$ bar, d'une mole de $\text{CH}_{4(g)}$ avec la quantité stœchiométrique d'air (2 moles d' O_2 , 8 moles de N_2) initialement à 298K. Quels sont les constituants présents en fin de réaction et leurs quantités respectives ?

4.b) Effectuer une estimation de la valeur de la température T_F atteinte par ces constituants en fin de réaction en considérant les hypothèses suivantes :

- la chaleur libérée par la réaction (2) n'a pas le temps de s'évacuer vers le milieu extérieur.
- les capacités thermiques molaires isobares standard C_P° sont indépendantes de la température.

4.c) On veut utiliser pour effectuer la réaction (1) la quantité de chaleur fournie à pression constante par le retour à 1700K des constituants obtenus à l'issue de la réaction (2). Quelle masse de méthane $\text{CH}_{4(g)}$ faut-il brûler par la réaction (2) pour transformer une tonne de $\text{CaCO}_3(\text{s})$?

Données :

Masses molaires (g.mol^{-1}) : H : 1, C : 12, O : 16, Ca : 40.

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

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

Capacités calorifiques molaires standard à pression constante considérées indépendantes de la température :

	$\text{CH}_{4(g)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{N}_{2(g)}$	$\text{CO}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$
C_P° ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)	35,3	29,4	29,1	37,1	33,6

Calorimétrie

Exercice 11 : Oxyde de Magnésium

On cherche à déterminer l'enthalpie standard de combustion du magnésium $\Delta_{\text{comb}} H^\circ$ à l'aide d'un calorimètre.

- Rappeler ce qu'est un calorimètre et quel est le type de transformation envisagée. Quelle est la variation d'enthalpie du système {calorimètre + mélange réactionnel} ?
- Quelle est l'équation de la réaction de combustion du magnésium solide, sachant qu'il se forme de l'oxyde de magnésium $\text{MgO}(\text{s})$?
- Afin de déterminer l'enthalpie standard de combustion du magnésium, on réalise successivement les deux réactions suivantes dans le calorimètre :

(1) $\text{Mg}(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) = \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_{2(g)}$ associée à l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ_1(T)$

(2) $\text{MgO}(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) = \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ d'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ_2(T)$.

Les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques, on note n_1 et n_2 les quantités de matières initiales respectives de magnésium et d'oxyde de magnésium.

3.a) Proposer une méthode de détermination expérimentale des enthalpies standard de réaction $\Delta_r H^\circ_1(T_i)$ et $\Delta_r H^\circ_2(T_i)$, avec $T_i = 298\text{K}$. On suppose que la capacité calorifique molaire de la solution aqueuse est la même que la capacité calorifique molaire de l'eau, notée C_{eau} .

3.b) Des mesures donnent $\Delta_r H^\circ_1(T_i) = -435 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta_r H^\circ_2(T_i) = -88,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$. En déduire à l'aide d'un cycle thermodynamique, l'expression de l'enthalpie standard de combustion du magnésium, connaissant l'enthalpie standard de formation de l'eau liquide $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l}), T_i) = -285 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Faire l'AN. Que représente également cette grandeur ?

Exercice 12 : Décomposition de l'eau oxygénée

Cette réaction très lente est catalysée par les ions Fe^{3+} . Dans un calorimètre de capacité thermique $C' = 5,00 \text{ J.K}^{-1}$, on place $V = 50,0 \text{ mL}$ d'une solution d'eau oxygénée à la concentration $C_0 = 0,921 \text{ mol.L}^{-1}$ dont la température est relevée pendant 4 min sous agitation douce. A $t = 5 \text{ min}$, on ajoute $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution de nitrate de fer (III) à $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$. La température est à nouveau relevée pendant 15 min. Le tableau suivant rassemble les résultats.

t (min)	0	1	2	3	4	6
T (°C)	22,20	22,14	22,08	22,02	21,96	29,00
7	8	9	10	11	12	13
35,75	36,87	37,10	36,65	36,20	35,75	35,30
14	15	16	17	18	19	20
34,85	34,40	34,00	33,50	33,05	32,55	32,15

- Indiquer comment la méthode des mélanges permet de déterminer la capacité thermique du calorimètre. Poser l'expression littérale permettant de faire le calcul.
- Tracer $T = f(t)$. Interpréter.
- L'enthalpie de réaction est déterminée en prenant pour température initiale $T_1 = 21,9^\circ$ et pour T finale $T_2 = 38,9^\circ$.
- Justifier le choix de ces valeurs de température initiale et finale pour l'étude.
- En considérant que le mélange réactionnel a une masse volumique $\rho = 1,00 \text{ g.mL}^{-1}$, et une capacité thermique massique $c = 4,18 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$, calculer la valeur expérimentale (supposée indépendante de la température) de l'enthalpie standard de décomposition de l'eau oxygénée.
- Correspond-elle à la valeur théorique calculée avec les données suivantes ?

Données : Enthalpies standard de formation
 $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{2(l)}) = -191,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = -285,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Exercice 13 : Calorimètre de Bunsen

On introduit dans ce calorimètre de l'eau à 0°C, dans laquelle plonge un tube où va être réalisée la réaction dont on désire déterminer la chaleur de réaction Q. Ce tube est recouvert d'un manchon de glace à 0°C.

Lorsque la réaction a lieu, la chaleur dégagée sert intégralement à faire fondre la glace entourant le tube, entraînant une diminution de volume de l'ensemble. Cette diminution de volume est repérée par la variation de la hauteur d'eau dans un tube dont une des extrémités plonge dans le calorimètre, et l'autre se situe à l'extérieur. Par une simple lecture de la variation de hauteur de l'eau dans ce tube, on en déduit la chaleur de la réaction qui a lieu.

On introduit dans le tube V₁ = 5,0mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 0°C à une concentration C₁ = 2,0 mol.L⁻¹. On y ajoute V₂ = 5,0mL d'une solution d'hydroxyde de sodium à 0°C à une concentration C₂ = 2,0 mol.L⁻¹. La variation de la hauteur h de liquide dans le tube est de 3,90 cm, pour section S du tube de 4,00 mm².

- Montrer simplement, d'après les données, que la fonte de la glace se traduit bien par une diminution de volume.
- Déterminer la chaleur de la réaction qui s'est déroulée dans ce calorimètre en J et en J.mol⁻¹.

Données :

Chaleur latente de fusion de la glace : L_f = 334 J.g⁻¹

Masse volumique de l'eau (liquide) : ρ_{eau} = 1,00 g.mL⁻¹

Masse volumique de la glace (solide) : ρ_{glace} = 0,918 g.mL⁻¹

Energies de Liaison et Energie Réticulaire

Exercice 14 : Thermochimie de la Silice

- Pourquoi les enthalpies standard de formation du silicium et du dioxygène sont-elles nulles ?

On définit l'énergie d'une liaison A-B comme l'enthalpie standard de réaction associée à la rupture de la liaison en phase gazeuse selon l'équation : A-B(g) = A(g) + B(g). Les énergies de liaison respectives pour Si=O et O=O valent E_{Si=O} = 796 kJ.mol⁻¹, et E_{O=O} = 498 kJ.mol⁻¹. On donne l'enthalpie standard de sublimation du silicium à 298K : Δ_{sub}H°(Si) = 399 kJ.mol⁻¹.

- Etablir un cycle thermodynamique et donner l'expression littérale et la valeur numérique de l'enthalpie standard de sublimation de la silice SiO₂(s).

Données :

	Si(s)	SiO ₂ (s)	O ₂ (g)
Δ _f H°(298K) en kJ.mol ⁻¹	0	-911	0

Exercice 15 : Energie de liaison

On définit l'énergie d'une liaison A-B comme l'enthalpie standard de réaction associée à la rupture de la liaison en phase gazeuse selon l'équation : A-B(g) = A(g) + B(g). On cherche à calculer l'énergie de la liaison C-H à partir des valeurs des enthalpies standard de combustion du méthane, du dihydrogène et du carbone graphite déterminées expérimentalement à 298K :

$$\Delta_{comb} H^{\circ} (CH_4(g)) = -890,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\begin{cases} \Delta_{comb} H^{\circ} (H_2(g)) = -285,8 \text{ kJ.mol}^{-1} \\ \Delta_{comb} H^{\circ} (C_{(s,gr)}) = -393,3 \text{ kJ.mol}^{-1} \end{cases}$$

- Ecrire l'équation des différentes réactions de combustion mises en jeu.
- On définit l'enthalpie standard d'atomisation d'une molécule Δ_{atom}H° comme l'enthalpie standard de réaction associée à la dissociation totale de la molécule en ses atomes constitutifs en phase gazeuse.
 - Ecrire l'équation de la réaction d'atomisation du méthane
 - Quelle est le lien entre Δ_{atom}H° et l'énergie de liaison C-H ?
- On donne également l'enthalpie standard de formation du carbone gazeux Δ_fH°(C(g)) = 718,4 kJ/mol et l'enthalpie standard d'atomisation du dihydrogène gazeux Δ_{atom}H°(H₂(g)) = 436,0 kJ/mol. Ecrire les réactions relatives à ces réactions.
- Etablir un cycle thermodynamique faisant intervenir ces réactions et permettant de calculer l'énergie de liaison C-H.

Exercice 16 : Energie réticulaire

L'énergie réticulaire E_{ret} est définie comme l'enthalpie standard de réaction associée à la dissociation d'une mole de cristal en ses ions constitutifs à l'état gazeux, selon l'équation : AB(s) = A⁺(g) + B⁻(g). On le calcule usuellement à l'aide d'un cycle thermodynamique faisant intervenir les grandeurs thermodynamiques définies ci-dessous. Etablir un cycle permettant de déterminer l'énergie réticulaire du chlorure de sodium NaCl à 298K à l'aide des données. Faire l'AN.

Réaction	Enthalpie standard de réaction associée à 298K
$Cl_{(g)} + e^{-} \rightarrow Cl^{-}_{(g)}$	$\Delta_{att} H^{\circ} (Cl_{(g)}) = -348 \text{ kJ.mol}^{-1}$
$Na_{(g)} \rightarrow Na^{+}_{(g)} + e^{-}$	$\Delta_{ion} H^{\circ} (Na_{(g)}) = 495 \text{ kJ.mol}^{-1}$
$Cl_{2(g)} \rightarrow 2Cl_{(g)}$	$\Delta_{diss} H^{\circ} (Cl_{2(g)}) = 240 \text{ kJ.mol}^{-1}$
$Na_{(s)} \rightarrow Na_{(g)}$	$\Delta_{sub} H^{\circ} (Na_{(g)}) = 107 \text{ kJ.mol}^{-1}$
?	$\Delta_f H^{\circ} (NaCl_{(s)}) = -411 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Exercice 17 : Energie de liaison O-O dans H₂O₂

(D'après Oral Centrale)

A l'aide d'un cycle, calculer l'énergie de liaison O-O dans la molécule H₂O₂.

Données thermodynamiques à 298K :

- Enthalpies standard de formation :

Corps Pur	H ₂ O ₂ (g)	H ₂ O(l)
Δ _f H° en kJ.mol ⁻¹	-136,4	-285,8

- Energie de liaison :

Corps Pur	O ₂	H ₂
E en kJ.mol ⁻¹	493,6	432,0

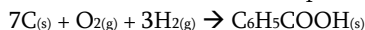
- Chaleur latente de vaporisation de l'eau H₂O :

$$\Delta_{vap} H^{\circ} = L_{vap} = 40,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

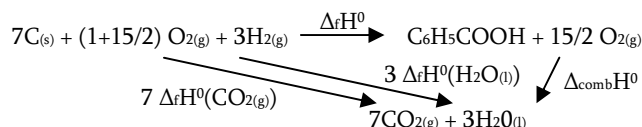
Réactions simples d'oxydoréduction

Exercice 1 : Formation de l'acide benzoïque

- Combustion : $2C_6H_5COOH_{(s)} + 15O_{2(g)} \rightarrow 14CO_{2(g)} + 6H_2O_{(l)}$
- L'enthalpie standard de formation correspond à la réaction :



On rajoute ce qu'il faut pour faire une boucle :

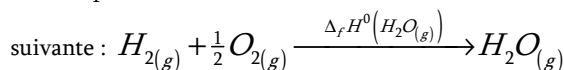


Ainsi :

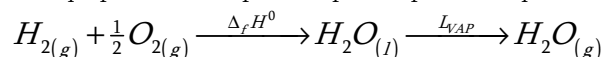
$$\Delta_f H^0 = 7 \Delta_f H^0(CO_{2(g)}) + 3 \Delta_f H^0(H_2O_{(l)}) - \Delta_{comb} H^0 = -380,4 \text{ kJ}$$

Exercice 2 : Formation de la vapeur d'eau

- L'enthalpie de formation de l'eau est associée à la réaction



Mais qui peut se décomposer en passant par l'eau liquide :

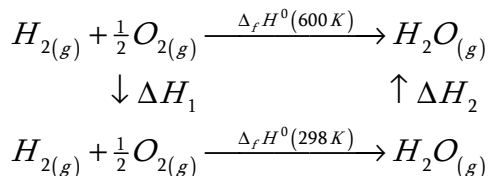


Ainsi :

$$\Delta_f H^0(H_2O_{(g)}) = \Delta_f H^0(H_2O_{(l)}) + L_{VAP}(H_2O)$$

$$\Delta_f H^0(H_2O_{(g)}) = -285,6 + 44,0 = -241,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

- Il faut tout transposer à 600K :



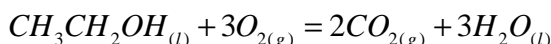
Détaillons chacune des étapes :

$$\begin{cases} \Delta_f H^0(600K) = \Delta H_1 + \Delta_f H^0(298K) + \Delta H_2 \\ \Delta H_1 = [C_{P(H_2)} + \frac{1}{2} C_{P(O_2)}](298 - 600) = -12,8 \text{ kJ.mol}^{-1} \\ \Delta H_2 = [C_{P(H_2O)}](600 - 298) = 9,09 \text{ kJ.mol}^{-1} \end{cases}$$

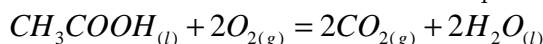
AN : $\Delta_f H^0(600K) = -244,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Exercice 3 : Conversion de l'éthanol

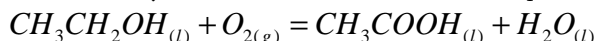
- Réaction de combustion de l'éthanol :



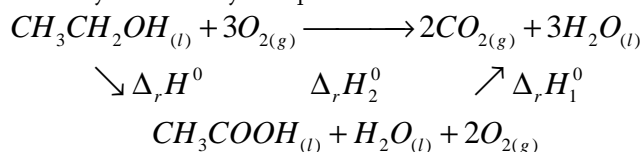
Et réaction de combustion de l'acide éthanoïque :



- Réaction d'oxydation de l'éthanol en acide éthanoïque :



D'où le cycle thermodynamique :



Et ainsi : $\Delta_r H_2^0 = \Delta_r H^0 + \Delta_r H_2^0 \Rightarrow \Delta_r H^0 = -493 \text{ kJ.mol}^{-1}$

- On retrouve cette valeur en appliquant la loi de Hess :

$$\Delta_r H^0 = \Delta_f H^0_{CH_3COOH_{(l)}} + \Delta_f H^0_{H_2O_{(l)}} - \Delta_f H^0_{CH_3CH_2OH_{(l)}}$$

(L'enthalpie de formation de l'oxygène est nulle, car il est déjà dans son état standard de référence)

On obtient $\Delta_r H^0 = -492,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$, ce qui est cohérent

Exercice 4 : Oxydation du diazote

- $\Delta_f H^0$ = enthalpie standard de formation du monoxyde d'azote. En effet, c'est bien la réaction de formation puisque tous les éléments sont pris dans leur état de référence.

Conditions pour que $\Delta_f H^0$ soit la chaleur échangée : transformation isobare et avancement $\xi = 1 \text{ mol}$: ainsi, on peut écrire $Q_p = \Delta H = \xi \Delta_f H^0$.

Ici, $\Delta_f H^0 > 0$, donc la réaction est ENDOTHERMIQUE, c'est-à-dire qu'elle absorbe de la chaleur, au contraire d'une réaction exothermique qui en dégage.

- La loi de Kirchhoff donne l'influence de la température sur la

réaction : $\frac{d\Delta_f H^0}{dT} = \Delta_r C_p^0 = C_{Pm(NO)}^0 - \frac{1}{2} C_{Pm(N_2)}^0 - \frac{1}{2} C_{Pm(O_2)}^0$

Et en prenant $C_{P,m}^0 = \frac{7}{2} R$, alors $\Delta_r C_p^0 = 0$

Ainsi, $\Delta_f H^0 = \text{cste}$, ne varie donc pas avec la température (ou varie assez peu pour des gaz réels)

- On écrit la loi de Hess :

$$\Delta_r H^0 = \Delta_f H^0(NO_{2(g)}) - \Delta_f H^0(NO_{(g)}) = -56 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Exercice 5 : Réaction exothermique ou endothermique

- Loi de Hess : (sachant que $\Delta_f H^0(O_{2(g)}) = 0$)

$$\Delta_r H^0 = \Delta_f H^0(CO_{2(g)}) + 2\Delta_f H^0(H_2O_{(l)}) - \Delta_f H^0(CH_{4(g)})$$

AN : $\Delta_r H^0 = -890,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$, -> EXOTHERMIQUE

Elle libère de l'énergie vers l'extérieur, ce qui peut notamment être utilisé dans les chaudières, les turbines à gaz, ...

- Loi de Hess :

$$\Delta_r H^0 = \Delta_f H^0(C_6H_{12}O_{6(l)}) - 6\Delta_f H^0(H_2O_{(l)}) - 6\Delta_f H^0(CO_{2(g)})$$

AN : $\Delta_r H^0 = 2807,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$, -> ENDOTHERMIQUE

L'énergie est fournie par une source lumineuse (le soleil par exemple). Par contre, la réaction inverse est fortement exothermique, ce qui explique l'utilisation du glucose comme source d'énergie dans le corps humain ou les biocarburants.

Exercice 6 : A propos du méthanol

- Loi de Hess à 298K :

$$\Delta_r H^0 = \Delta_f H^0(CH_3OH_{(g)}) - 2\Delta_f H^0(H_2_{(g)}) - \Delta_f H^0(CO_{(g)})$$

AN : $\Delta_r H^0(298K) = -90,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ -> EXOTHERMIQUE

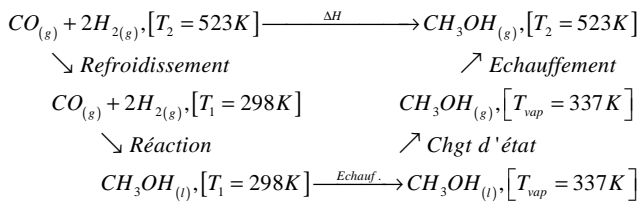
On utilise la relation de Kirchhoff pour transposer à 523K :

$$\frac{d\Delta_r H^0}{dT} = \Delta_r C_p^0 = C_{Pm}^0(CH_3OH_{(g)}) - 2C_{Pm}^0(H_{2(g)}) - C_{Pm}^0(CO_{(g)})$$

Cela donne : $\Delta_r C_p^0 = -75,8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Et $\Delta_r H^0(523K) = \Delta_r H^0(T_0) + \Delta_r C_p^0 \cdot (T - T_0) = -107,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$

2. Cycle thermodynamique :



Et on compose toutes ces enthalpies :

$$\begin{cases}
 \Delta H = \xi \cdot \Delta_r H_1^0 (523K) \\
 \Delta H_1 = \xi \cdot [2C_{Pm}^0 (H_{2(g)}) + C_{Pm}^0 (CO_{(g)})] \cdot (T_1 - T_2) \\
 \Delta H_2 = \xi \cdot \Delta_r H_2^0 (298K) \\
 \Delta H_3 = \xi \cdot C_{Pm}^0 (CH_3OH_{(l)}) \cdot (T_{vap} - T_1) \\
 \Delta H_4 = \xi \cdot \Delta_{vap} H^0 (377K) \\
 \Delta H_5 = \xi \cdot C_{Pm}^0 (CH_3OH_{(g)}) \cdot (T_2 - T_{vap})
 \end{cases}$$

Application Numérique : $\Delta_r H_2^0 (298K) = -130,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$

3. La loi de Hess à 298K nous donne :

$$\Delta_r H_2^0 = \Delta_f H^0 (CH_3OH_{(l)}) - 2\Delta_f H^0 (H_{2(g)}) - \Delta_f H^0 (CO_{(g)})$$

Ce qui donne :

$$\Delta_f H^0 (CH_3OH_{(l)}) = \Delta_r H_2^0 + 2\Delta_f H^0 (H_{2(g)}) + \Delta_f H^0 (CO_{(g)}) = -241,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Remarque : différence par rapport à la valeur tabulée de $-238,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$, soit une erreur de 1,3%, qui peut s'expliquer par le fait que la capacité thermique des constituants a été négligée (approximation d'Ellingham).

4. De nouveau avec la loi de Hess :

$$\Delta_r H_3^0 = 2\Delta_f H^0 (H_2O_{(l)}) + \Delta_f H^0 (CO_{2(g)}) - \Delta_f H^0 (CH_3OH_{(l)})$$

$$\text{AN : } \Delta_r H_3^0 = -723,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Il s'agit de l'énergie dégagée par la combustion de 1 mol de méthanol à pression constante.

Combustion et Température de Flamme

Exercice 7 : Combustion d'un gaz naturel

- Par définition, l'enthalpie de formation d'un corps pur simple pris dans son état standard est nulle ; or le corps pur simple contenant de l'oxygène est le gaz dioxygène.

2. On applique la loi de Hess (1^{er} principe de la thermo) :

$$\begin{aligned}
 \Delta_r H_1^0 &= \Delta_f H_{CO_2}^0 + 2\Delta_f H_{H_2O}^0 - 2\Delta_f H_{O_2}^0 - \Delta_f H_{CH_4}^0 \\
 \Delta_r H_1^0 &= -393,5 + 2 \times (-285,8) - (-74,4) = -891 \text{ kJ.mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\text{3. Loi des GP : } n = \frac{P_0 V}{RT} = 40,4 \text{ mol}$$

$$\text{4. Energie libérée : } E = n \cdot \Delta_r H_1^0 = 3,60 \cdot 10^4 \text{ kJ}$$

- L'air est constitué de 78% de diazote (N_2), de 21% de dioxygène (O_2), et de 1% de gaz rares (essentiellement de l'argon Ar, et un tout petit peu de CO_2 , $\approx 300 \text{ ppm}$).

- Pour brûler 40,4 mol de gaz, il faut 80,8 mol de O_2 , soit un volume 2,00 m^3 . Si l'on considère de l'air avec 20% de O_2 , cela fait un volume 10,0 m^3 d'air nécessaire.

- Il faut déterminer la masse de méthane délivrant 1 TEP, connaissant la masse molaire : $M(CH_4) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$, et que chaque mole délivre une énergie de $\Delta_r H_1^0 = 891 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

$$\text{Massiquement : } \frac{-\Delta_r H_1^0}{M(CH_4)} = 55,7 \text{ kJ.g}^{-1} = 55,7 \cdot 10^9 \text{ J.t}^{-1}$$

$$\text{Et pour dégager 1 TEP, il faut } \frac{42 \cdot 10^9}{55,7 \cdot 10^9} = 750 \text{ kg}$$

- Le méthane est donc un meilleur combustible que le pétrole.

9. En décomposant la transformation en 2 étapes :

- Réaction chimique à T_0 : $\Delta H_{réaction} = n \cdot \Delta_r H^0 (T_0)$

- Echauffement des produits : $\Delta H_{produits} = \Delta H_{CO_2} + \Delta H_{H_2O}$

La réaction étant adiabatique, à P constant :

$$\Delta H_{total} = \Delta H_{réaction} + \Delta H_{produits} = \cancel{Q_P} = 0$$

$$n \Delta_r H(T_0) + [nC_{Pm}^0(CO_2) + 2nC_{Pm}^0(H_2O)](T_f - T_0) = 0$$

$$\text{Ainsi : } T_f = T_0 - \frac{\Delta_r H^0(T_0)}{C_{Pm}^0(CO_2) + 2C_{Pm}^0(H_2O)} = 7373 \text{ K}$$

- Si l'oxydation se fait avec de l'air normal, il faut aussi chauffer le diazote (8n), d'où une température moins forte :

$$T_f = T_0 - \frac{\Delta_r H^0(T_0)}{C_{Pm}^0(CO_2) + 2C_{Pm}^0(H_2O) + 8C_{Pm}^0(N_2)} = 2612 \text{ K}$$

11. Inconvénients de la combustion incomplète :

- Energie dégagée beaucoup moins importante
 - Libération de monoxyde de carbone, gaz mortel pour l'homme, très dangereux car inodore et asphyxiant (attention à bien aérer les centrales à gaz dans les cuisines ou les SDB)
- Ainsi, pour une combustion réalisée dans de bonnes conditions, il faut une bonne oxygénation (aération, vent, ...)

Exercice 8 : Oxydation du monoxyde de carbone

- Enthalpie standard de réaction : valeur de l'enthalpie de réaction lorsque les constituants sont dans leur état standard.

Enthalpie standard de formation : enthalpie de la réaction de formation du corps dans son état standard à partir des éléments qui le constituent pris dans leur état standard de référence à la température T cherchée.

Le dihydrogène gazeux est l'état standard de référence de l'élément hydrogène, car c'est la forme la plus stable sous laquelle on trouve l'hydrogène à T et P ambiant. Son enthalpie de formation est donc nulle.

- On détermine dans un premier temps l'enthalpie à $T_0 = 298K$ avec la loi de Hess :

$$\Delta_r H_{T_0}^0 = \Delta_f H^0(CO_{2(g)}) + \Delta_f H^0(H_{2(g)}) - \Delta_f H^0(H_2O_{(g)}) - \Delta_f H^0(CO_{(g)})$$

$$\text{AN : } \Delta_r H(T_0) = -41,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Puis on transpose la température avec la loi de Kirchhoff :

$$\frac{d\Delta_r H^0}{dT} = \Delta_r C_P^0 = 12,0 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = \text{cstte car}$$

$$\Delta_r C_P^0 = C_{Pm}^0(CO_{2(g)}) + C_{Pm}^0(H_{2(g)}) - C_{Pm}^0(H_2O_{(g)}) - C_{Pm}^0(CO_{(g)})$$

$$\text{A près intégration : } \Delta_r H(T_i) = -38,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

SOLUTION des EXERCICES – TH7 – Thermochimie – Feuille 2/3

3. Pour la température de flamme, on décompose en 2 étapes :

- Réaction chimique à T_i : $\Delta H_{réaction} = n \cdot \Delta_r H(T_i)$

- Echauffement des produits : $\Delta H_{produits} = \Delta H_{CO_2} + \Delta H_{H_2}$

La réaction étant adiabatique, à P constant :

$$\Delta H_{total} = \Delta H_{réaction} + \Delta H_{produits} = \cancel{Q_P} = 0$$

$$n \Delta_r H(T_i) + [nC_{Pm}^0(CO_2) + nC_{Pm}^0(H_2)](T_f - T_i) = 0$$

Ainsi :
$$T_f = T_i - \frac{n \Delta_r H^0(T_i)}{nC_{Pm}^0(CO_2) + nC_{Pm}^0(H_2)} = 1020 K$$

Exercice 9 : Combustion du Zinc

1. Il s'agit d'une oxydation : le zinc est oxydé en oxyde de zinc. Il s'agit également de la réaction de formation de l'oxyde de zinc solide :

$$\Delta_r H_{(298K)}^0 = \Delta_f H_{(ZnO(s))}^0 = -348,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2. La réaction peut être supposée adiabatique (car rapide), donc la chaleur dégagée par la réaction ne sert qu'à chauffer les produits (et l'azote de l'air), ce que l'on modélise en 2 étapes :

- Réaction chimique à T_i : $\Delta H_{réaction} = n \cdot \Delta_r H(T_i)$

- Echauffement des produits : $\Delta H_{produits} = \Delta H_{ZnO} + \Delta H_{N_2}$

Ainsi : $\Delta H_{total} = \Delta H_{réaction} + \Delta H_{produits} = \cancel{Q_P} = 0$

$$n \Delta_r H(T_i) + [nC_{Pm}^0(ZnO) + 2nC_{Pm}^0(N_2)](T_f - T_i) = 0$$

(il y a 2 mol de N_2 , correspondant aux $\frac{1}{2}$ de O_2 en réactif)

Ainsi :
$$T_f = T_i - \frac{\Delta_r H^0(298K)}{C_{Pm}^0(ZnO) + 2C_{Pm}^0(N_2)} = 3818 K$$

3. On souhaite faire baisser la température en rajoutant une quantité x de diazote N_2 . Le bilan devient :

$$n \Delta_r H(T_i) + [nC_{Pm}^0(ZnO) + (2n+x)C_{Pm}^0(N_2)](T_f' - T_i) = 0$$

Et :
$$x = \frac{-n \Delta_r H(T_i)}{(T_f' - T_i)C_{Pm}^0(N_2)} - \frac{nC_{Pm}^0(ZnO)}{C_{Pm}^0(N_2)} - 2n = 368 \text{ mol}$$

Exercice 10 : Obtention d'un ciment

1. Loi de Hess pour trouver l'enthalpie standard de réaction :

$$\Delta_r H_1^0 = \Delta_f H_{Ca_3SiO_5}^0 + 3\Delta_f H_{CO_2}^0 - 3\Delta_f H_{CaCO_3}^0 - \Delta_f H_{SiO_2}^0$$

$$\Rightarrow \Delta_r H_1^0 = 419 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2. D'après la loi de Kirchoff $\frac{d\Delta_r H_1}{dT} = \Delta_r C_P^0$, $\Delta_r H_1^0$ est

indépendant de la température si $\Delta_r C_P^0 = 0$, c'est-à-dire :

$$\Delta_r C_P^0 = C_{P(Ca_3SiO_5)}^0 + 3C_{P(CO_2)}^0 - 3C_{P(CaCO_3)}^0 - C_{P(SiO_2)}^0 = 0$$

3. Pour une réaction réalisée à P et T constante, on a

$$Q_P = \xi \cdot \Delta_r H_1^0, \text{ où } \xi \text{ est l'avancement de la réaction.}$$

On veut transformer $n = \frac{m}{M(CaCO_3)} = 10^4 \text{ mol}$

Après réaction, on trouve que $\xi = n/3$,

Cela donne :
$$Q_P = \frac{n}{3} \Delta_r H_1^0 = 1397.10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

4. Combustion : $CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(g)} \quad (2)$

4.a) Tableau d'avancement de la combustion :

	CH_4	O_2	CO_2	H_2O	N_2
EI (mol)	1	2	0	0	8
EF (mol)	$1-\xi = 0$	$2-2\xi = 0$	$\xi = 1$	$2\xi = 2$	8

4.b) On suppose la transformation adiabatique à P constant, donc la chaleur dégagée sert directement à chauffer les produits, on fait un bilan d'enthalpie :

$$\Delta H_{total} = \Delta H_{réaction} + \Delta H_{produits} = \cancel{Q_P} = 0$$

$$\xi \Delta_r H_2^0(T_i) + \int_{T_i}^{T_f} C_P^0(syst) \cdot dT = 0, \text{ ce qui donne :}$$

$$\xi \Delta_r H_2^0(T_i) + (\xi C_{Pm(CO_2)}^0 + 2\xi C_{Pm(H_2O)}^0 + 8C_{Pm(N_2)}^0) \cdot (T_f - T_i) = 0$$

Et :
$$T_f = T_i - \frac{\xi \Delta_r H_2^0(T_i)}{\xi C_{Pm(CO_2)}^0 + 2\xi C_{Pm(H_2O)}^0 + 8C_{Pm(N_2)}^0} = 2760 K$$

4.c) On fait brûler x moles de méthane. En supposant que les produits sortent du four à $T_F' = 1700 K$, cela signifie que l'on utilise la différence de température, qui libère une énergie :

$$Q' = x \cdot C_{P(syst)}^0 (T_F - T_F')$$

Or pour transformer 1 tonne de $CaCO_3$ selon la réaction (1), il faut apporter la quantité de chaleur Q_P calculée à la question 3. Ainsi, x doit vérifier la relation :

$$Q' = x \cdot C_{P(syst)}^0 (T_F - T_F') = Q_P, \text{ d'où :}$$

$$x = \frac{Q_P}{(C_{Pm(CO_2)}^0 + 2C_{Pm(H_2O)}^0 + 8C_{Pm(N_2)}^0) (T_F - T_F')} = 3910 \text{ mol}$$

Ce qui correspond à une masse $m = 62,6 \text{ kg}$

Calorimétrie

Exercice 11 : Oxyde de Magnésium

1. Un calorimètre est un réacteur particulier, possédant des parois athermanes qui ne permettent pas au système d'effectuer des transferts thermiques vers l'extérieur. On effectue donc une transformation adiabatique isobare. La variation d'enthalpie du système est nulle.

2. Combustion du $Mg(s)$: $\Rightarrow Mg_{(s)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = MgO_{(s)}$

3. Pour déterminer expérimentalement $\Delta_r H_1^0(T_i)$, on introduit dans un calorimètre les réactifs $Mg(s)$ et $H^+(aq)$ dans les proportions stœchiométriques après avoir mesuré la température initiale T_i . On laisse évoluer le système jusqu'à l'équilibre thermique et on mesure la température atteinte par le mélange réactionnel à la fin de la réaction T_f . Le bilan de matière donne :

	$Mg_{(s)} + 2H_{(aq)}^+ = 2Mg_{(aq)}^{2+} + H_{2(g)}$	
EI	n1	2n1
EF	0	0

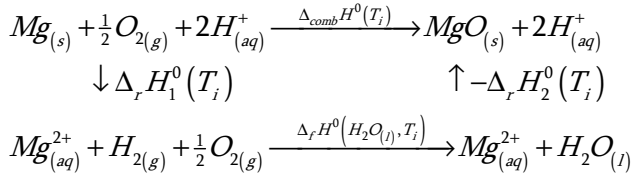
Bilan enthalpique : comme le calcul des températures de flamme : $\Delta H_{total} = \Delta H_{réaction} + \Delta H_{produits} = \cancel{Q_P} = 0$

Ainsi :
$$n_1 \Delta_r H_1^0(T_i) + n_1 [C_{eau} + C_{Pm(H_{2(g)})}^0] (T_f - T_i) = 0$$

Et on obtient l'enthalpie de la réaction :

$$\Delta_r H_1^0(T_i) = [C_{eau} + C_{pm}^0(H_{2(g)})](T_i - T_f)$$

3.b) Cycle Thermodynamiques :



On en déduit :

$$\Delta_{comb} H^0(T_i) = \Delta_r H_1^0(T_i) - \Delta_r H_2^0(T_i) + \Delta_f H^0(H_2O_{(l)}, T_i)$$

AN : $\Delta_{comb} H^0(T_i) = -632 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Il s'agit également de l'enthalpie standard de formation de $MgO_{(s)}$, $Mg_{(s)}$ et $O_{2(g)}$ étant les états standards de référence du magnésium et de l'oxygène à la température considérée.

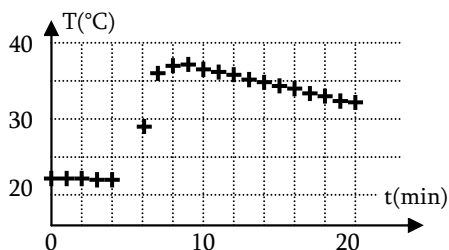
Exercice 12 : Décomposition de l'eau oxygénée

- Dans le calorimètre de capacité thermique C' , contenant déjà de l'eau froide (m_1, T_1), on ajoute de l'eau chaude (m_2, T_2), et on mesure la température finale T_f . Par un bilan d'enthalpie à P constant, le système pouvant être considéré isolé, on obtient : $\Delta H_{Total} = \Delta H_{CAL} + \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$

$$C'(T_f - T_1) + m_1 c(T_f - T_1) + m_2 c(T_f - T_2) = 0$$

$$C' = \frac{m_1 c_{eau}(T_f - T_1) + m_2 c_{eau}(T_f - T_2)}{(T_f - T_1)}$$

- Tracé de la température :



- Les 2 valeurs de température choisies correspondent aux limites de température pour lesquelles la variation a été la plus forte, dans la zone où le fer a pleinement joué son rôle de catalyseur.
- La chaleur dégagée permet de chauffer le calorimètre (et ses accessoires) et le mélange réactionnel :

$$Q = C'(T_2 - T_1) + m_{mélange} c(T_2 - T_1)$$

$$Q = C'(T_2 - T_1) + \rho(V_1 + V_2) c(T_2 - T_1) = 4,35.10^3 \text{ J}$$

On en déduit l'enthalpie standard de décomposition :

$$\Delta H_{exp}^0 = \frac{Q}{n} = \frac{Q}{C_0 V} = \frac{4,35.10^3 \text{ J}}{4,61.10^{-2} \text{ mol}} = 94,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

- Valeur théorique pour la réaction : $H_2O_{2(l)} = H_2O_{(l)} + \frac{1}{2} O_{2(g)}$

On applique la loi de Hess :

$$\begin{aligned} \Delta H_{th}^0 &= \Delta_f H_{H_2O_{(l)}} + \frac{1}{2} \Delta_f H_{O_{2(g)}} - \frac{1}{2} \Delta_f H_{H_2O_{2(l)}} \\ \Delta H_{th}^0 &= -94,6 \text{ kJ.mol}^{-1} \end{aligned}$$

Ecart de 0,2% seulement, la manip est très satisfaisante, les deux valeurs se correspondent bien.

Exercice 13 : Calorimètre de Bunsen

- La masse volumique de la glace est inférieure à celle de l'eau liquide ; la glace occupe donc un volume plus important pour une même masse d'eau liquide. Lors de sa fonte, la même masse de glace transformée en eau liquide occupe donc un volume plus faible.

- La chaleur dégagée sert intégralement à faire fondre la glace :

$$Q = m L_{fus} \quad \text{où } m \text{ est la masse de glace fondue.}$$

D'où la variation du volume d'eau :

$$\Delta V = S h = V_{H_2O_{(l)}} - V_{H_2O_{(s)}} = m \left(\frac{1}{\rho_{H_2O_{(l)}}} - \frac{1}{\rho_{H_2O_{(s)}}} \right)$$

Ainsi : $Q = m = \frac{S h}{\left(\frac{1}{\rho_{H_2O_{(l)}}} - \frac{1}{\rho_{H_2O_{(s)}}} \right)} L_{fus} = -5,83.10^2 \text{ J}$

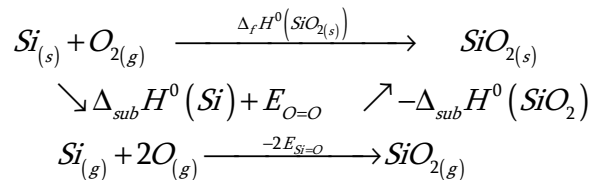
D'où une chaleur de réaction :

$$\Delta_r H = \frac{Q}{n} = \frac{Q}{C_1 V_1} = \frac{-5,83.10^2 \text{ J}}{1,0.10^{-2}} = -58 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Energies de Liaison et Energie Réticulaire

Exercice 14 : Thermochimie de la Silice

- L'enthalpie standard de formation d'un corps étant déjà dans son état de référence est par définition nulle...
- Cycle thermodynamique :



$$\Delta_{sub} H^0(SiO_2) = \Delta_{sub} H^0(Si) + E_{O=O} - 2E_{Si=O} - \Delta_f H^0(SiO_{2(s)})$$

AN : $\Delta_{sub} H^0(SiO_2) = 216 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Exercice 15 : Energie de liaison

- Différentes combustions :

$$\begin{cases} CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} = CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} \\ H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = H_2O_{(l)} \\ C_{(s,gr)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)} \end{cases}$$

2.a) Atomisation du méthane : $CH_{4(g)} = C_{(g)} + 4H_{(g)}$

2.b) Energie de liaison associée à : $C - H_{(g)} = C_{(g)} + H_{(g)}$

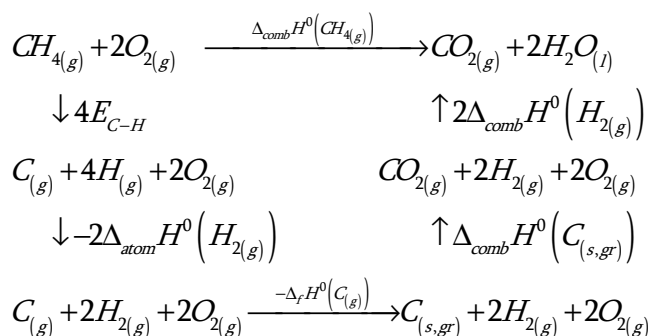
Ainsi : $\Delta_{atom} H^0(CH_4) = 4 \cdot E_{C-H}$

- Formation du carbone gazeux : $C_{(s,gr)} = C_{(g)}$

Atomisation du dihydrogène gazeux : $H_{2(g)} = 2H_{(g)}$

- Cycle thermodynamique faisant intervenir ces réactions et permettant de calculer l'énergie de liaison C-H :

SOLUTION des EXERCICES – TH7 – Thermochimie – Feuille 3/3



Ainsi :

$$\Delta_{comb}H^0(CH_{4(g)}) = \Delta_{comb}H^0(C_{(s,gr)}) + 2\Delta_{comb}H^0(H_{2(g)}) - \Delta_fH^0(C_{(g)}) - 2\Delta_{atom}H^0(H_{2(g)}) + 4E_{C-H}$$

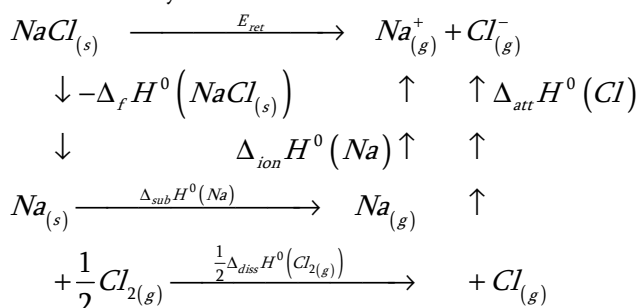
$$E_{C-H} = \frac{1}{4} \left[\Delta_{comb}H^0(CH_{4(g)}) - \Delta_{comb}H^0(C_{(s,gr)}) + \Delta_fH^0(C_{(g)}) - 2\Delta_{comb}H^0(H_{2(g)}) + 2\Delta_{atom}H^0(H_{2(g)}) \right]$$

AN : $E_{C-H} = 416,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Remarque : La valeur tabulée est de $413,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et correspond à une énergie de liaison « moyenne » calculée à partir de plusieurs hydrocarbures.

Exercice 16 : Energie réticulaire

On construit le cycle suivant :



On en déduit :

$$E_{ret} = -\Delta_fH^0(NaCl_{(s)}) + \Delta_{sub}H^0(Na) + \frac{1}{2}\Delta_{diss}H^0(Cl_{2(g)}) + \Delta_{ion}H^0(Na) + \Delta_{att}H^0(Cl) = 785 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Exercice 17 : Energie de liaison O-O dans H₂O₂

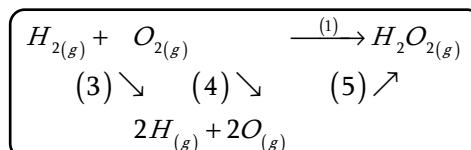
(D'après Oral Centrale)

Molécule étudiée de H₂O₂ : $H - \overline{O} - \overline{O} - H$

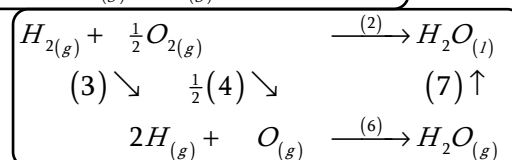
On commence par préciser à quelles réactions correspondent les enthalpies de formation qui sont données :

$$\left\{ \begin{array}{ll}
 -\Delta_fH^0_{(H_2O_{2(g)})} = C_1 & \Rightarrow H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{2(g)} \\
 -\Delta_fH^0_{(H_2O_{(l)})} = C_2 & \Rightarrow H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(l)} \\
 -\Delta_{liais}H^0_{(H-H)} = E_{(H-H)} = C_3 & \Rightarrow H - H_{(g)} \rightarrow 2H_{(g)} \\
 -\Delta_{liais}H^0_{(O=O)} = E_{(O=O)} = C_4 & \Rightarrow O = O_{(g)} \rightarrow 2O_{(g)} \\
 -\Delta_{vap}H^0 = L_{vap} = -C_7 & \Rightarrow H_2O_{(l)} \rightarrow H_2O_{(g)}
 \end{array} \right.$$

Puis on compose les réactions :



Et



On additionne les enthalpies :

$$\begin{cases} (1) & C_1 = C_3 + C_4 + C_5 \\ (2) & C_2 = C_3 + \frac{1}{2}C_4 + C_6 + C_7 \end{cases}$$

$$\begin{cases} C_6 = -2E_{(O-H)} \\ C_5 = -2E_{(O-H)} - E_{(O-O)} \end{cases} \Rightarrow E_{(O-O)} = -2E_{(O-H)} - C_5 = C_6 - C_5$$

On a un système d'équations, avec 7 variables, 5 données, et 2 inconnues... On ne résout que ce qui nous intéresse, à savoir le $C_6 - C_5$:

$$\begin{cases} (1) & \Rightarrow C_6 - C_5 = C_2 + L_{vap} - C_3 - \frac{1}{2}C_4 - C_1 + C_3 + C_4 \\ (2) & \Rightarrow E_{(O-O)} = C_6 - C_5 = C_2 + L_{vap} + \frac{1}{2}C_4 - C_1 \end{cases}$$

Ainsi :

$$E_{(O-O)} = C_6 - C_5 = C_2 + L_{vap} + \frac{1}{2}C_4 - C_1 = 138,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$