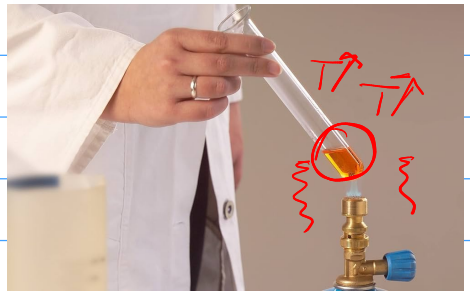
Programme

1. Thermodynamique des systèmes chimiques
1.1 Grandeurs de réaction
1.2 Potentiel chimique
1.3 Changement d'état des alliages métalliques
1.4 Équilibres chimiques en systèmes fermés
1.5 Déplacement des équilibres chimiques

2. Electrochimie
2.1 Aspect thermodynamique des réactions redox
2.2 Approche qualitative de la cinétique des réactions redox
2.3 Phénomène de corrosion humide
2.4 Énergie chimique et énergie électrique : conversion et stockage

Grandeurs de réaction



$A + B \rightleftharpoons C + D$

$\sum \nu_i A_i = 0$

ν_i : grandeur Algébrique

$\nu_i < 0$ Réactif

$\nu_i > 0$ produit

$CH_4 + 2O_2 \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2O$

manifestation énergétique.

Une grandeur extensive, associée à un système, est une grandeur proportionnelle à la quantité de matière contenue dans ce système

Les états standard d'un constituant physico-chimique sont des états particuliers choisis conventionnellement. Quel que soit l'état physique du constituant, les états standard correspondent à une pression dite standard, notée p0, avec p0 = 1,0 bar = 1,0 . 10^5 Pa .

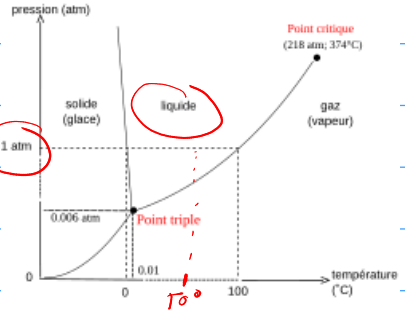
H_2O $P = 1$ atm, $T = 50°$

vapeur solide liquide : liquide $T = 50°$

Gaz parfait H_2O Cristal parfait $P = 7$ atm

$P = 1$ atm, $T = 50°C$ Cofusion

hypothétique Pratique.



H : enthalpi extensive
proportionnelle à la quantité de la matière

$H = \sum_i n_i H_{mi}$

$A + B \rightarrow C + D$

ξ	0,1	0,1	0	0
	↓	↓		

$n_i = n_{i0} + \nu_i \xi \quad \xi \approx$

$H = \sum (n_{i0} + \nu_i \xi) H_{mi}$

$X = \sum (n_{i0} + \nu_i \xi) X_{mi}$

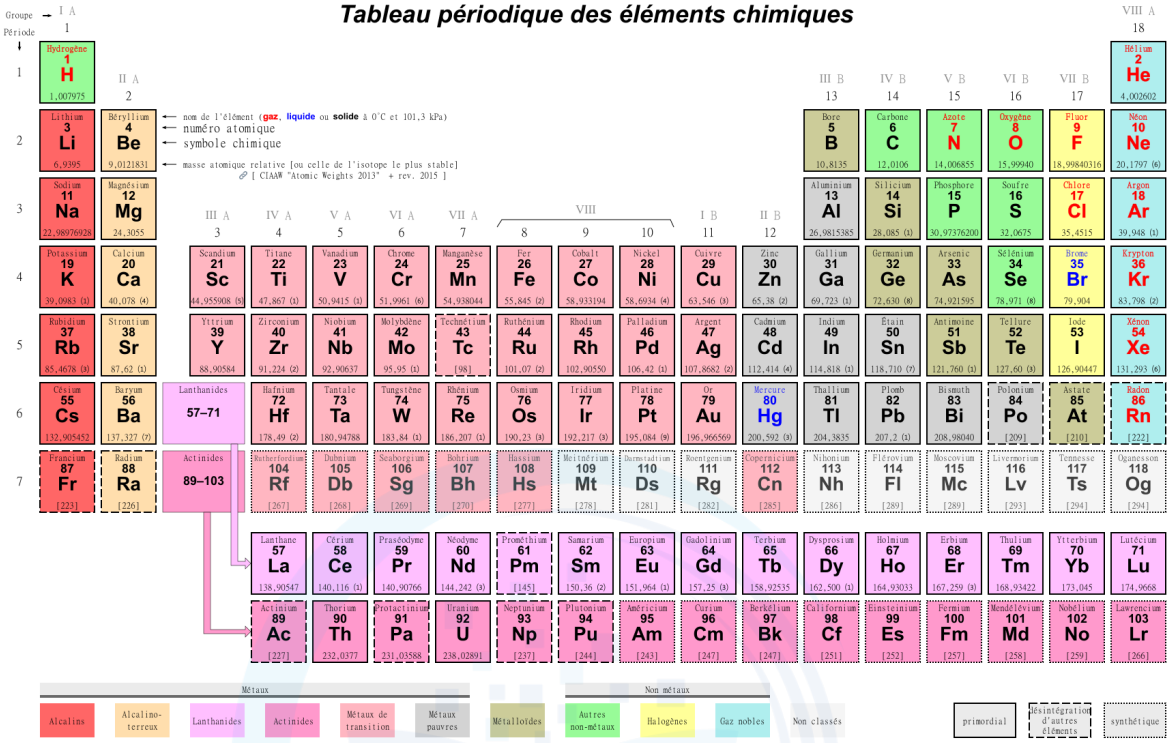
Δ_r : opérateur de Lewis → Grandeur d'une Réaction

$\Delta_r = \left(\frac{\partial}{\partial \xi}\right)_{P,T}$

$\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{P,T}$

$P^\circ = 1 \text{ atm} = 10^5 \text{ Pa}$

L'état standard de référence d'un élément à la température T est l'état standard du corps simple dans l'état physique le plus stable, à cette température



Cl → $Cl_{2(g)}$ CTNP

Br → $Br_{2(\ell)}$

F → F( )

$$\Delta_r H^\circ = \left(\frac{\partial \sum (n_{i0} + \nu_i \xi) H_{mi}}{\partial \xi}\right)_{T,P}$$

$$\begin{cases} \Delta H_r^\circ = \sum \nu_i H_{mi} \\ \Delta_r S^\circ = \sum \nu_i S_{mi} \end{cases}$$

L'enthalpie de réaction $\Delta_r H$ est, par application de la relation [illegible], la dérivée partielle de H par rapport à ξ, T et p étant bloquées.

$\Delta_r H^\circ = \sum \nu_i H_{mi}^\circ$ La Loi de Hess.

S_{mi} $j.K^{-1}.mol^{-1}$

$H_{mi} \Rightarrow \Delta_f H_i^\circ$ $Kj.mol^{-1}$

graphite.

$$C(s) + O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g)$$

$\Delta_r H^\circ = H_{mi}(CO_2 g) - H_{mi} O_2 g - H_{m(s)}$

$\Delta_r H^\circ = H_{mi}(CO_2)$

$\Delta_f H^\circ(CO_2) = H_m CO_2$

La grandeur standard de formation $\Delta_f X^0$ d'une substance B est celle de la réaction standard de formation de cette espèce à la température considérée :

[corps simples correspondant aux éléments constitutifs de B dans leur état standard de référence.] $\longrightarrow B$ $\quad \Delta_r X^0(T) = \Delta_f X_B^0(T)$

Les grandeurs standard de formation d'un corps simple dans son état standard de référence sont nulles à toute température.

application 1

Parmi les réactions suivantes, quelles sont les réactions de formation à 298 K ? SOS

a.	$NO\,(g) + 1/2\,O_2\,(g)$	=	$NO_2\,(g)$
b.	$N\,(g) + O_2\,(g)$	=	$NO_2\,(g)$
c.	$N\,(g) + 2\,O\,(g)$	=	$NO_2(g)$
d.	$1/2\,N_2\,(g) + 1/2\,O_2\,(g)$	=	$NO(g)$
e.	$CaO\,(s) + CO_2\,(g)$	=	$CaCO_3\,(s)$
f.	$Na\,(s) + 1/2\,Cl_2\,(g)$	=	$NaCl\,(s)$
g.	$Ca\,(s) + C\,(\text{graphite}) + 3/2\,O_2\,(g)$	=	$CaCO_3\,(s)$
h.	$Na\,(s) + 1/2\,Cl_2\,(g)$	=	$NaCl\,(liq)$

→ de formation.
→ de formation.
→ formation & formation.

application 2

$\Delta_r H^\circ = \sum \nu_i \Delta_f H^\circ$

Pour préparer du soufre à partir du sulfure d'hydrogène extrait du gaz naturel du Lacq, on fait réagir le sulfure d'hydrogène gazeux avec le dioxyde de soufre gazeux : on obtient ainsi du soufre liquide et de l'eau vapeur.

1) *Écrire l'équation de cette réaction et calculer, grâce aux données, son enthalpie standard à* 298 K.

2) *Pourquoi l'enthalpie standard de formation du soufre liquide n'est-elle pas nulle ?*

Données : $\Delta_f H^0$ (kJ.mol^{-1}) *à* 298 K :
$SO_2\,(g) : -298{,}8$; $H_2O\,(g) : -241{,}8$;
$H_2S\,(g) : -20{,}6$; $S\,(\ell) : +11{,}8$.

(1) $H_2S_{(g)} + SO_{2(g)} \rightleftharpoons S_{(\ell)} + H_2O_{(g)}$

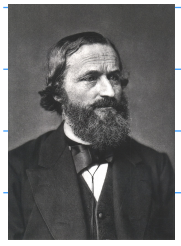
$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(S)_\ell + \Delta_f H^\circ(H_2O)_g - \Delta_f H^\circ(SO_2)_g - \Delta_f H^\circ(H_2S)_g$

$\Delta_r H^\circ = -108{,}2\ kJ.mol^{-1}$

$\Delta_r H^\circ < 0$ exothermique

$\Delta_r H^\circ > 0$ endothermique.

influence de la température sur l'enthalpie



Kirchhoff : $\dfrac{\partial \Delta_r H^\circ}{\partial T} = \Delta_r C_p^\circ$

L'enthalpie molaire $H_{m,i}$ d'un gaz parfait ne dépend que de la température. L'enthalpie molaire $H_{m,i}$ d'un corps condensé (solide ou liquide) ne dépend pratiquement que de la température, l'influence de la pression étant négligeable. Aussi admettrons-nous dans tous les cas que :

$$\left(\frac{\partial H_{m,i}(T)}{\partial T}\right)_p = C_{p,m,i}(T) \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial H_{m,i}}{\partial p}\right)_T \approx 0$$

$$\frac{\partial \Delta_r H^\circ}{\partial T} = \frac{\partial \sum_i \nu_i H_{mi}}{\partial T} = \sum \nu_i \frac{\partial H_{mi}}{\partial T}$$

$$\frac{\partial H_{mi}}{\partial T} = C_{p\,mi}$$

$$\frac{\partial \Delta_r H^\circ}{\partial T} = \sum \nu_i C^\circ_{p\,mi} =$$

$$C_p^\circ = \sum_i n_i C_{p\,mi} = \sum (n_{i0} + \nu_i \xi)\, C_{p\,mi}$$

$$\Delta r \longrightarrow \frac{\partial}{\partial \xi} \hookrightarrow \Delta_r C_p^\circ = \frac{\partial \sum (n_{i0} + \nu_i \xi)\, C_{p\,mi}}{\partial \xi}$$

$$\Delta_r C_p^\circ = \sum \nu_i C^\circ_{p\,mi}$$

$$\frac{\partial \Delta_r H^\circ}{\partial T} = \Delta_r C_p^\circ$$

application 3

Déterminer l'enthalpie standard de la réaction à 1 500 °C pour la combustion du méthane selon le bilan :

$$CH_4\,(g) + 2\,O_2\,(g) = CO_2\,(g) + 2\,H_2O\,(g)$$

sachant que pour cette réaction à 25 °C :

$$\Delta_r H^0 = -758{,}2\ kJ.mol^{-1}$$

Données :

espèces	$CH_4(g)$	$H_2O(g)$	$O_2(g)$	$CO_2(g)$
C^0_{pm} ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)	35,3	33,6	29,9	37,1

$\Delta_r H^\circ(T_2 = 1500°) = -758{,}2\times10^3 + 9{,}2\,(1500 - 298)$

$\Delta_r H^\circ(T_2) = -744{,}6\ kJ.mol^{-1}$

$\frac{14}{758}\% = 1{,}8\%$

$\Delta_r H^\circ(T_2) - \Delta_r H^\circ(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p\,dT$

$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \Delta_r C_p \int_{T_1}^{T_2} dT$

$\Delta_r C_p = \sum \nu_i C_{pm_i} = 2C_p(H_2O) + C_p(CO_2) - \ldots = 9{,}2\ J.K^{-1}.mol^{-1}$

approximations d'Ellingham

Si l'intervalle de température $[T_1, T_2]$ considéré est étroit, et en l'absence de changement d'état de l'une des espèces, on peut négliger les variations des enthalpies standard de réaction avec la température. Cette approximation est connue sous le nom d'approximation d'Ellingham.

influence de la température sur l'entropie

$\frac{\partial \Delta_r S^\circ}{\partial T} = \frac{\partial \sum \nu_i S^\circ_{m_i}}{\partial T} = \sum \nu_i \frac{\partial S_{m_i}}{\partial T} = \sum \nu_i \frac{\partial}{\partial T}\frac{H_{m_i}}{T}$

$= \sum \nu_i \frac{C_{pm_i}}{T}$

$S_{m_i} = \frac{H_{m_i}}{T}$

$\frac{\partial \Delta_r S^\circ}{\partial T} = \frac{\Delta_r C_p^\circ}{T}$

application 4

Déterminer l'entropie standard de réaction de la synthèse de l'eau selon l'équation :

$$H_2\,(g) + 1/2\,O_2\,(g) = H_2O_\ell$$

a) *à 25 °C* **b)** *à 95 °C* **c)** *à 150 °C*

Données :

Les valeurs de capacités thermiques molaires standard et les entropies molaires standard sont données à 298 K et sont supposées indépendantes de la température :

$C^0_{p,m}(H_2, g) = 28{,}8\ J.K^{-1}.mol^{-1}$

$C^0_{p,m}(O_2, g) = 29{,}4\ J.K^{-1}.mol^{-1}$

$C^0_{p,m}(H_2O, \ell) = 75{,}3\ J.K^{-1}.mol^{-1}$

$C^0_{p,m}(H_2O, v) = 33{,}6\ J.K^{-1}.mol^{-1}$

$S^0_m(H_2, g) = 130{,}6\ J.K^{-1}.mol^{-1}$

$S^0_m(O_2, g) = 205\ J.K^{-1}.mol^{-1}$

$S^0_m(H_2O, \ell) = 69{,}9\ J.K^{-1}.mol^{-1}$

$\Delta_{vap}H^0\,(H_2O, 373\ K) = 40{,}7\ kJ.mol^{-1}$

$\Delta_r S^\circ(T_1 = 25°) = S_m(H_2O, \ell) - \frac{1}{2}S_m(O_2, g) - S_m(H_2, g)$

$\Delta_r S^\circ(T = 25°) = -163{,}2\ J.mol^{-1}.K^{-1}$

$\Delta_r S^\circ(T_2) = \Delta_r S^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r C_p}{T}\,dT$

$\Delta_r S(T_2) = \Delta_r S(T_1) + \Delta_r C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T}$

$\Delta_r S(T_2) = \Delta_r S^\circ(T_1) +$

$\Delta_r C_p^\circ = C_p(H_2O\,\ell) - \frac{1}{2}C_{pO_2} - C_p(H_2\,g)$

$= 31{,}8\ J.K^{-1}.mol^{-1}$

$$\Delta_r S(T_2) = \Delta_r S(T_1) + 31{,}8 \times \ln\frac{T_2}{T_1}$$
$$= -163{,}2 + 31{,}8 \times \ln\frac{9_r+273}{2_r+273}$$
$$= -156\ J.K^{-1}.mol^{-1}$$

298 → 373K = 100°C → vaporisation → 373K → 423K

373K° H2O (H2O(v))

$$\Delta_r S°(423) = \Delta_r S(298) + \int_{298}^{373} \frac{\Delta_r C_p°}{T} dT + \frac{\Delta H°_{vap}}{T_{vap}} + \int_{373}^{423} \frac{\Delta_r C_p}{T} dT$$

($H_2O(l)$)

$$\Delta_r S°(423) = \Delta_r S(298) + 31{,}8 \ln\frac{373}{298} + \frac{40{,}7\times10^3}{373} + (-9{,}9)\times\ln\frac{423}{373}$$

$$\Delta_r S° = (-48{,}19)\ K^{-1}.mol^{-1}$$

Si l'intervalle de température $[T_1, T_2]$ considéré est étroit et en l'absence de changement d'état de l'une des espèces, on peut négliger les variations des entropies standard de réaction avec la température.

transfert thermique Q causé par la transformation chimique en réacteur isobare isotherme

$$\Delta U = W_{1\to 2} + Q_{1\to 2}$$

$$W_{1\to 2} = -\int_1^2 P_{ext}\, dV$$

isobare + monobare
$P = cte$ $P_{ext} = cte$
$P_{ext} = P_1 = P_2$

$$= -P_{ext} \int_1^2 dV$$
$$= -P_{ext}(V_2 - V_1)$$
$$= -P_2 V_2 + P_1 . V_1$$

$$U_2 - U_1 = -P_2 V_2 + P_1 . V_1 + Q_{1\to 2}$$
$$(U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_1 V_1) = Q_{1\to 2}$$
$$H_2 - H_1 = Q_{1\to 2}$$
$$\Delta H = Q_{1\to 2} \quad (J)$$
$$\Delta_r H \quad (J \cdot mol^{-1})$$
$$\Delta H = \xi\, \Delta_r H$$
J mol $J \cdot mol^{-1}$ $P = cte$

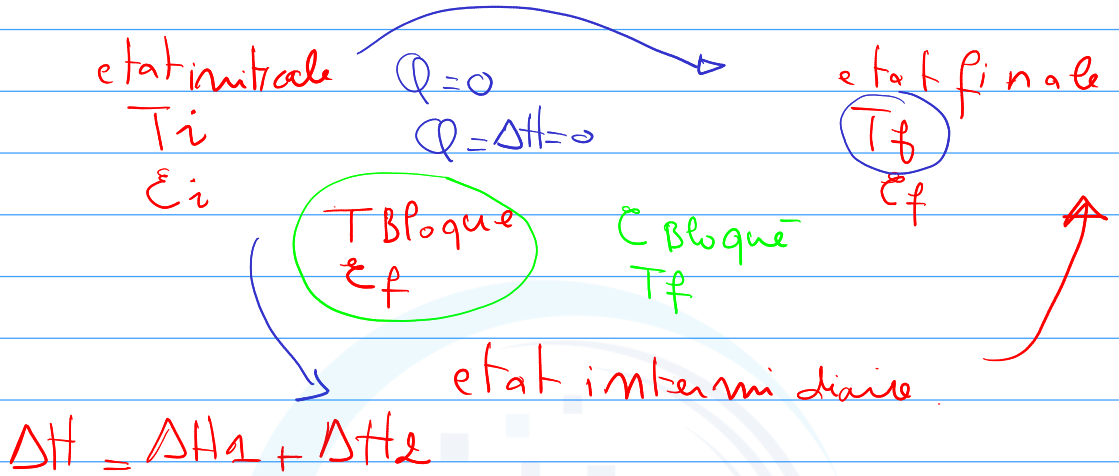
Δ : variation d'une fonction d'état
Δ_r opérateur de Lewis
$\frac{\partial}{\partial \xi}$

flamme.

temperature de flamme

Par définition :

La température de flamme adiabatique est la température de réaction adiabatique d'un système qui évolue sous pression constante.



application 5

Partant d'un mélange d'une mole de dioxyde de soufre pour 4 moles d'air (20 % O_2 et 80 % N_2), initialement à 298 K, on réalise, dans un réacteur adiabatique et isobare, la conversion totale de SO_2 en SO_3 selon la réaction d'équation :

$$2\,SO_2\,(g) + O_2\,(g) = 2\,SO_3\,(g)$$

'at

Quelle est la température T_f du système dans l'état final ?

Données : C^0_{pm}, capacité calorifique molaire standard à pression constante :

espèces	O_2 (g)	N_2 (g)	SO_2 (g)	SO_3 (g)
C^0_{pm} ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)	34,2	31,2	51,1	76,6

L'enthalpie standard de réaction à 298 K est :

$$\Delta_r H^0 = -197{,}6\ kJ.mol^{-1}$$

$\Delta H = 0$

$\Delta H = \Delta_c H + \Delta_{ph} H$

Transformation chimique : échauffement, augmentation de la température

$2SO_2(g) + O_2(g) = 2SO_3(g)$

1 — 0,8 — 0

$1-2\xi$ — $0,8-\xi$ — 2ξ

$\xi = 0,5$

$n(SO_2) = 0$

$n(O_2) = 0,8 - 0,5 = 0,3$

$n(SO_3) = 1$

$n(N_2) = 3,2$ mol

azote

$\Delta_c H° = \xi . \Delta_r H° =$

$\Delta_{ph} H = \int \Delta_r C_p\, dT$

$\Delta_r C_p = -0,3 \times C_p(O_2) + C_p(SO_3) + 3,2 \times C_p(N_2)$

$\Delta_r C_p = 166,18$

$\Delta_{ph} H = \Delta_r C_p\, dT = \Delta_r C_p (T_f - T_i)$

$\Delta H = 0 \qquad \Delta_c H + \Delta_{ph} = 0$

$\xi \Delta_r H + \Delta_r C_p (T_f - T_i) = 0$

$-\frac{\xi \Delta_r H}{\Delta_r C_p} = T_f - T_i$

$$T_f = T_i - \frac{\varepsilon \times \Delta_r H}{\Delta_r \varphi} \quad \Delta_r H < 0 \text{ exothermique.}$$

$T_f \nearrow$ $T_f = 900\ K$

enthalpie standartd de réaction et changement d'état

- T_2 on utilise la loi de Kirchoff :

changement d'état ⚠

$$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta H^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \sum \nu_i C_{pm\,i}^\circ \, dT$$

$\sum \nu_i A_i = 0$

A_k : l'état solide $\rightarrow$ l'état liquide

$T_{f,k}$

$\hookrightarrow T_{f,k}^-$ $\quad T_{f,k}^+$

$$\Delta_r H^\circ(T_{fu}^-) = \sum_i \nu_i H_{mi}^\circ(T_{fu}) = \sum_{i \neq k} \nu_i H_{mi}(T_{fu}) + \nu_k H_{mk}^\circ$$

$$\Delta_r H(T_{fu}^+) = \sum_{i \neq k} \nu_i H_{mi}(T_{fus}) + \nu_k H_{m,k}^\circ + \nu_k \Delta H_{k\,fus}^\circ$$

$T_{fus,k}$ $\qquad$ Reptune.

$\Delta_r H^\circ$ varie brusquement de la quantité $\nu_k \Delta_{fus} H_k^\circ$

$\Delta_f H > 0$ $\qquad \nu_k > 0$ $\qquad \nu_k \Delta_{fus} H_k^\circ > 0$ (Pro Ant)

Reactifs $\quad \nu_k < 0$ $\qquad \nu_k \Delta_{fus} H_k^\circ < 0$

Lorsqu'on fait croître la température, les changements d'état que l'on provoque sont endothermiques (puisque l'on augmente le désordre du système). Si le constituant B subit un changement d'état physique à la température $T_{\mathrm{ch},k}$, l'enthalpie standard de réaction ΔH° varie brusquement de la quantité ν_k. Ainsi, on a :

$$\Delta H^\circ(B_k) = \begin{cases} \nu_k < 0 & \text{si } B \text{ est un réactif, ce qui entraîne une diminution brusque de } \Delta H^\circ, \\ \nu_k > 0 & \text{si } B \text{ est un produit, ce qui entraîne une augmentation brusque de } \Delta H^\circ. \end{cases}$$

- **Propriété :**

  Soit une réaction de la forme $\sum_{i=1}^{k} \nu_i A_i = 0$. Dans les conditions standard, au cours du changement de l'espèce A_j, de l'état 1 à l'état 2 à la température $T_{1\to 2}$:

  * l'enthalpie standard de réaction est discontinue :

  $$\boxed{\Delta_r H^\circ(T_{1\to 2}^+) = \Delta_r H^\circ(T_{1\to 2}^-) + \nu(A_j)\Delta_{1\to 2} H^\circ(A_j)}$$

  * l'entropie standard de réaction est discontinue :

  $$\boxed{\Delta_r S^\circ(T_{1\to 2}^+) = \Delta_r S^\circ(T_{1\to 2}^-) + \nu(A_j)\frac{\Delta_{1\to 2} H^\circ(A_j)}{T_{1\to 2}}}$$

application 6

On considère la réaction d'oxydation du métal plomb par le dioxygène qui fournit l'oxyde de plomb (II) PbO.

1) *Écrire l'équation de la réaction avec les nombres stœchiométriques entiers les plus petits possibles.*

2) *À la température* $T_0 = 298$ K, *le plomb et son oxyde sont solides et l'enthalpie standard de cette réaction est* $\Delta_r H^0 = -443{,}4$ kJ . mol^{-1}.

Exprimer $\Delta_r H^0$ *en fonction de la température T, en supposant qu'il n'y ait aucun changement d'état.*

3) *Le plomb fond à* 327 °C *et* $\Delta_{fus}H^0(Pb) = 5{,}1$ kJ . mol^{-1} *donner l'expression de* $\Delta_r H^0(T)$ *pour* $T \geq T_{fus}$.

4) *Tracer la courbe* $\Delta_r H^0 = f(T)$ *dans l'intervalle* (298 K ; 1 000 K) .

Données :

C_p^0 (J . mol^{-1} . K^{-1}) *dans l'intervalle* (298 K ; 1 000 K) : Pb (s) : 27 ; Pb (ℓ) : 29 ; O_2 (g) : 32 ; PbO (s) : 49.

1 : $2Pb(s) + O_2(g) \rightarrow 2PbO(s)$

2 : $\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T_0) + \int_{T_0}^{T} \Delta_r C_p^\circ \, dT$

$\Delta_r C_p^\circ = 2C_p(PbO(s)) - C_p(O_2 g) - 2C_p(Pb(s))$

$\Delta_r C_p^\circ = 2 \times 49 - 32 - 2 \times 27 = 12 \text{ j . mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

$\Delta_r H^\circ(T) = -443{,}4 + 12(T - 298)$

$\Delta_r H^\circ(T) = (-447 + 0{,}02T) \text{ kj/mol}$

$T_0 = 298 \xrightarrow{\text{echauffant}} T_{fus} = 600K \quad 600K \xrightarrow{\text{echauffant}} T$

Pbs → Pbe

changement d'état

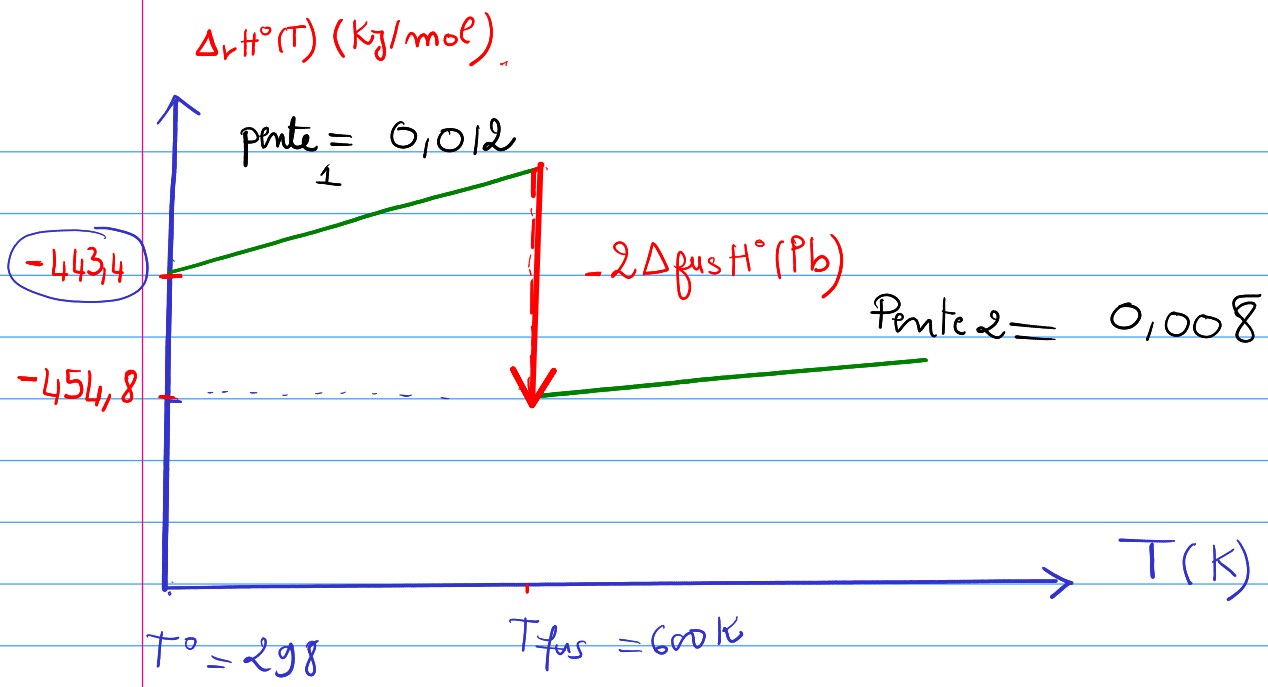
$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r^\circ(298) + \int_{298}^{600} \Delta_r C_p^\circ \, dT + \nu(Pb) \times \Delta_{fus}H^\circ + \int_{600}^{T} \Delta_r C_p^{\circ\prime} \, dT$

$\Delta_r C_p^\circ = 12 \text{ j . mol}^{-1} \text{ . K}^{-1}$

$\Delta_r C_p^{\circ\prime} = 8 \text{ j . mol}^{-1} \text{ . K}^{-1}$

$\Delta_r H^\circ = -443{,}4 \times 10^3 + 12(600 - 298) - 2 \times 5{,}1 + 8(T - 600)$

$$\Delta r H^\circ = (-445{,}7 \pm 0{,}008\,7)\ kJ.mol^{-1}$$


$\Delta_r H°(T)$ (Kj/mol)
pente 1 = 0,012
-443,4
-454,8
$-2\Delta_{fus}H°(Pb)$
Pente 2 = 0,008
T(K)
T° = 298
T_{fus} = 600K

Enthalpie standard de dissociation de liaison

AB A — B

$AB_{(g)} \xrightarrow{\Delta H^\circ_{dissociation}} A_{(g)}^{\bullet} + B_{(g)}^{\bullet}$

$\Delta H^\circ_{dissociation}$ = énergie de liaison.

Remarque $\begin{cases} \Delta_{diss}H > 0 \\ T = 0K \end{cases}$

$$AB_{(g)} \rightarrow A_{(g)}^{\bullet} + B_{(g)}^{\bullet} \quad ; \Delta_{dis}H^\circ$$

• *Remarques :*

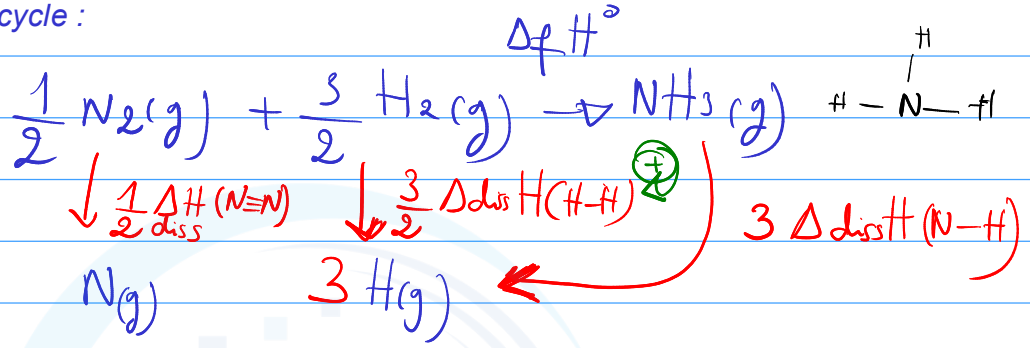
∗ *En toute rigueur, cette grandeur est définie à T = 0K.*

∗ *$\Delta_{dis}H^\circ > 0$, il faut bien évidemment fournir de l'énergie pour casser la liaison.*

- **Application :**
  - On considère la réaction de formation de l'ammoniac à partir des corps purs simples pris dans leur état standard de référence : $\frac{1}{2}N_{2(g)} + \frac{3}{2}H_{2(g)} \rightarrow NH_{3(g)}$; $\Delta_f H°(NH_{3(g)})$
  - **Données :**

	$N \equiv N$	$H - H$	$N - H$
$\Delta_{dis}H°(kJ.mol^{-1}$	944	436	388

on détermine l'enthalpie de réaction en fonction des enthalpies de dissociation en considérant un cycle :



$$\Delta_f H° + 3\Delta_{diss}H(N-H) - \frac{3}{2}\Delta_{diss}H(H-H) - \frac{1}{2}\Delta_{diss}H(N\equiv N) = 0$$

$$\Delta_f H°(NH_3) = -3\Delta_{diss}H(N-H) + \frac{3}{2}\Delta_{diss}(H-H) + \frac{1}{2}\Delta_{diss}H(N\equiv N)$$
$$= -38\ kJ.mol^{-1}$$

$\Delta_r H° = \Sigma \Delta_f H°(Produits) - \Sigma \Delta_f H°(Reactifs)$ Hess

Le résultat mis en évidence dans cette application est général :

Pour une réaction se déroulant en phase gazeuse :

$$\Delta_r H^0 \approx \Sigma E_{\text{(liaisons rompues)}} - \Sigma E_{\text{(liaisons formées)}}$$

Reactifs produits

Exercice 1

Concours Commun Mines-Ponts (PSI-MP) (2018)

Sachant que par par hydrolyse enzymatique,le glucose (sucre à six atomes carbone de formule brute $C_6H_{12}O_6(s)$)est transformé en éthanol lors d'une étape de fermentation utilisant des levures.

1 Écrire l'équation chimique (réaction (1)) de la synthèse de l'éthanol liquide à partir de la fermentation anaérobie d'une mole de glucose ($C_6H_{12}O_6(s)$), seul du dioxyde de carbone est produit en même temps que l'éthanol.

2 Calculer et commenter l'enthalpie standard de cette réaction à 298 K.

3 On cherche à présent à mesurer la quantité de chaleur libérée lors de la combustion complète de l'éthanol dans l'air. On brûle complètement 3 g d'éthanol dans une bombe calorimétrique à partir de la température $T_i = 298,0\,\text{K}$. À la fin de l'expérience, l'eau du calorimètre est à la température $T_f = 318,0\,\text{K}$. Le volume d'eau est de 1000 mL et on négligera la capacité calorifique du calorimètre par rapport à celle du volume d'eau.

4 Écrire l'équation bilan de la réaction (notée (2)). Pourquoi dit-on que le bioéthanol est un carburant propre alors que sa combustion produit des gaz à effet de serre ?

5 calculer grâce à l'expérience de calorimétrie l'enthalpie standard molaire de la réaction de combustion de l'éthanol (liquide) à 298 K

6 Calculer de l'enthalpie standard molaire de la combustion de l'éthanol (liquide) à 298 K à partir des données fournies en annexe

Enthalpies standard de formation, entropies standard et capacités calorifiques molaires standard (à 298 K):

	$\Delta_f H°$ (kJ.mol^{-1})	S_m° (J.K^{-1}.mol^{-1})	C_{Pm}^0(J.K^{-1}.mol^{-1})
$C_2H_5OH(g)$	-235	283	-
$C_2H_5OH(l)$	-277	161	112
$O_2(g)$	0	205	29
$N_2(g)$	-	-	29
$CO_2(g)$	-394	214	37
$H_2O(g)$	-242	189	34
$H_2O(l)$	-286	70	75

Enthalpie standard de combustion du glucose :

$C_6H_{12}O_{6(s)} + 6\,O_{2(g)} \rightarrow 6\,CO_{2(g)} + 6\,H_2O_{(g)}$ $\quad \Delta_{comb}H° = -2816\ \text{kJ.mol}^{-1}$

Problème 1

1 $C_6H_{12}O_{6(s)} \longrightarrow 2CH_3CH_2OH_{(l)} + 2CO_2$

2 $\Delta_r H°_1 = \sum \Delta_f H°(\text{produits}) - \sum \Delta_f H°(\text{réactifs})$

$\Delta_f(C_6H_{12}O_6)$??

on cherche $\Delta_f H°(C_6H_{12}O_6)$ en utilisant la Réaction de combustion :

$$\Delta_r H°_{com} = 6\Delta_f H°(H_2O) + 6\Delta_f H°(CO_2) - \Delta_f H°(C_6H_{12}O_6)$$

$$\Delta_f H°(C_6H_{12}O_6) = -\Delta_r H°_{comb} + 6\Delta_f H°(H_2O) + 6\Delta_f H°(CO_2)$$

$\Delta_f H°(C_6H_{12}O_6) = -1000\ kj.mol^{-1}$

$$\Delta_r H°_1 = 2\times\Delta_f H°(CO_2) + 2\Delta_f H°(C_2H_5OH) - \Delta_f H°(C_6H_{12}O_6)$$

$\Delta_r H°_1 = -342\ kj.mol^{-1} < 0$

exothermique. ($T_{ev} \simeq 80°C$)

CO_2 → effet de serre.

$\Delta H = 0$ calorimetre

$\Delta_1 H$ transformation chimique. $T_{Bloqué}$ T_i

$\Delta_2 H$ transformation physique. ε_f T change.

ε

$\Delta_1 H = \varepsilon \, \Delta_r H_2^\circ$

joule. mole $j\,mol^{-1}$

echauffant

$$\int_{T_i}^{T_f} \Delta_{cp} \, dT$$

- adiabatique $\Delta H = 0$

$\Delta H = \Delta_1 H + \Delta H_2$

Totale 4 $C_2H_5OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$

n_{eth} n 2ε $(3\xi + nH_2O)$

Ef

$\varepsilon = n(\text{ethanol})$

$$\begin{cases} \varepsilon = n_{\text{éthanol}} = \dfrac{3}{46} = 0{,}065\,mol \\ n(H_2O) = \dfrac{m}{18} = \dfrac{1000}{18} = 55{,}55\,mol \end{cases}$$

$0 = n_{\text{éthanol}} \times \Delta_r H_2^\circ + \Delta_r H_{phys}$

Il faut prendre : $2n_{eth}$ CO_2

$(3n_{eth} + n_{eau})$ H_2O

$12n_{eth}$ N_2

aire : $0{,}2 \rightarrow O_2$

$0{,}8 \rightarrow N_2$

$3n_{eth} \rightarrow 0{,}2$

$x \rightarrow 0{,}8$ $x = 12$

en combustion

$0 = n_{eth} \times \Delta_r H°_2 + \Delta_{cp} dT$

$0 = n_{eth} \times \Delta_r H°_2 + \left(2 n_{eth} \times cp(CO_2) + (n_{eau} + 3 n_{eth}) cp(H_2O) + 12 n_{eth} \times cp(N_2)\right) \times \Delta T$

$0 = \Delta_r H°_2 + \left(2 cp(CO_2) + \left(\frac{n_{eau}}{n_{eth}} + 3\right) cp(H_2O) + 12 cp(N_2)\right)(T_f - T_i)$

$\Delta_r H°_2 = -\Delta T \left(2 cp\, CO_2 + \left(\frac{n_{eau}}{n_{eth}} + 3\right) cp\, H_2O + 12 cp\, N_2\right)$

$AN : \Delta_r H°_2 = -20 \left(2 \times 37 + \left(3 + \frac{11,17}{0,565}\right) \times 75 + 12 \times 29\right)$

(5) $\Delta_r H°_2 = -1299$ kJ/mol

(6) $\Delta_r H = 3 \times \Delta_f H°(H_2O)_g + 2 \Delta_f H° CO_2 - \Delta_f H° C_2H_5OH$

$\Delta_r H = -1370 < 0$ calorimètre

La différence entre l'expérience et le calcul théorique est dû au fait qu'on néglige la capacité calorifique du calorimètre + les pertes énergétique.

Exercice 2

Concours Communs Polytechniques (PSI) (2011)

1 Calculer par la méthode algébrique, l'enthalpie de formation de $SO_2(g)$ à 298 K, connaissant l'enthalpie des trois réactions suivantes à 298 K.

Réaction 1: $2H_2S(g) + SO_2(g) \rightarrow 3S(s) + 2H_2O(g)$

Réaction 2: $H_2S(g) + \frac{3}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l) + SO_2(g)$

Réaction 3: $H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$

$\Delta_r H_1^\circ = -145,84\ \text{kJ}.mol^{-1}$

$\Delta_r H_2^\circ = -562,14\ \text{kJ}mol^{-1}$

$\Delta_r H_3^\circ = 44\ \text{kJ}mol^{-1}$

2 Le dioxyde de soufre peut réagir avec le dioxygène pour donner l'équilibre suivant :

Réaction 4: $2SO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2SO_3(g)$

On détermine les valeurs de l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ et de l'entropie standard $\Delta_r S^\circ$ de la réaction 4 aux températures ci-après :

T(K)	$\Delta_r H^\circ$(kJ/mol)	$\Delta_r S^\circ$(J/K/mol)
300	−197,8	−188,0
800	−201,7	−195,7
1000	−203,2	−197,4
1600	−207,9	−201,0

(a) Justifier le signe de $\Delta_r S^\circ$.

(b) On considère souvent que l'enthalpie standard et l'entropie standard des réactions sont indépendantes de la température. Calculer l'erreur commise sur les valeurs du tableau 1, dans cette réaction, par une telle approximation, dans le domaine de température compris entre 300 K et 1600 K.

(c) Calculer, pour chacune des températures, l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ de la réaction.

(d) Déterminer les constantes d'équilibre à chacune des températures.

(e) Pour quelle température la réaction est-elle totale ?

Exercice 2 — combinaison linéaire

1) — $SO_{2(g)}$

Reaction (1) + (−2) Reaction (2) − 2 Reaction (3)

$\Delta_r H_1 + (-2)\Delta_r H_2 - 2\Delta_r H_3 = ?$

$2H_2S + SO_{2\,g} \rightarrow 3S_s + 2H_2O_g$

$2H_2O_{\ell} + 2SO_{2\,g} \rightarrow 3O_2 + 2H_2S$

$2H_2O_g \rightarrow 2H_2O_{\ell}$

$\Delta_r H_i^\circ$	K
−141,4	$4,19 \times 10^{24}$
−45,14	886
−5,18	2
113,7	$1,9 \times 10^{-4}$

$3SO_{2(g)} \xrightarrow[\Delta_r H']{} 3S_{(s)} + 3O_{2(g)}$

$\Delta_r H' = -3\Delta_f H^\circ(SO_2)_g$

$\Delta_r H' = \Delta_r H_1^\circ - 2\Delta_r H_2^\circ - 2\Delta_r H_3^\circ$

$= -3\Delta_f H^\circ(SO_2)_g$

$\Delta_f H(SO_2)_g = \dfrac{-\Delta_r H_1^\circ + 2\Delta_r H_2^\circ + 2\Delta_r H_3^\circ}{3}$

AN $\Delta_f H(SO_2)_g = -296,84\ kJ/mol$

(2) - $2SO_{2g} + O_{2g} \rightarrow 2SO_{3g}$

$\Delta n_g = 2 - 1 - 2 = -1 < 0$

une consommation de la matière gazeuse.

diminution de désordre ↓ $\Delta_r S$ ↓

(e) - cette réaction est favorable à Basse Température.

Exercice 3

E.N.S.T.I.M. (Écoles des Mines d'Albi, Alès, Douai, Nantes) (2001)

On s'intéresse à la combustion des gaz utilisés couramment comme combustibles domestiques ; ce sont les premiers alcanes : méthane CH_4, propane C_3H_8, butane C_4H_{10}. A température ambiante, la combustion d'un alcane gazeux C_nH_{2n+2} dans une quantité suffisante de dioxygène conduit à la formation de CO_2 gaz et de H_2O liquide.

Données (on travaille dans la suite à 25°C sous 1 bar) :

- enthalpies standard de formation, notées $\Delta_f H^\circ$:
  CO_2 gaz : $-330\,\text{kJ/mol}$; H_2O liquide : $-286\,\text{kJ/mol}$; C gaz : $719\,\text{kJ/mol}$.
- enthalpies standard de liaison, notées $\Delta_{\text{liais}} H^\circ$:
  H–H : $435\,\text{kJ/mol}$; C–C : $360\,\text{kJ/mol}$; C–H : $418\,\text{kJ/mol}$.

1 Quelle est la signification du signe d'une enthalpie de réaction ? Que signifie « standard » ? Que signifie « enthalpie standard de formation » ?

2 On appelle « réaction d'atomisation » la réaction au cours de laquelle une molécule gazeuse est entièrement décomposée en ses atomes à l'état gazeux. Pour un alcane C_nH_{2n+2}, écrire l'équation-bilan de sa réaction d'atomisation, et exprimer littéralement l'enthalpie standard de réaction correspondante, notée $\Delta_{\text{at}} H^\circ$, en fonction de n et des données.

3 Ecrire l'équation-bilan de la combustion d'une mole d'alcane C_nH_{2n+2} ; à l'aide d'un cycle enthalpique utilisant la réaction d'atomisation et les données, exprimer numériquement son enthalpie standard $\Delta_r H^\circ_{298}$ en fonction de n, en kJ/mol ; on représentera clairement les étapes envisagées. On rappelle que l'état standard de référence du carbone à 298 K est le graphite.

4 Lorsqu'on effectue la combustion de n moles d'alcane dans les conditions précédentes, comment s'exprime par rapport à $\Delta_r H^\circ_{298}$ la quantité d'énergie libérée ? Exprimer alors l'énergie $q(n)$ libérée par la combustion de 1 kg de C_nH_{2n+2}, en fonction de n, en MJ/kg.

5 Comparer $q(n)$ pour les trois alcanes présentés plus haut.

6 La capacité thermique de l'eau liquide étant prise égale à $4,2\,\text{kJ/kg}\cdot\text{K}$ entre 20 et 100°C, calculer pour chacun des trois combustibles la quantité minimale (en moles) de dioxyde de carbone produit lorsqu'on chauffe 1 L d'eau de 20 à 100°C.

7 Conclure quant aux qualités comparées des combustibles étudiés.