

# THERMOCHIMIE



## PLAN DU COURS

---

### I Thermodynamique des systèmes chimiques

- 1) Constitution d'un système
- 2) Description d'un système : paramètres d'état et fonctions d'état
  - a) Paramètres intensifs et extensifs
  - b) Grandeurs extensives et grandeurs molaires
  - c) Exemples de grandeurs molaires
  - d) Expression différentielle de l'enthalpie
- 3) Transformation chimique
  - a) Vocabulaire, rappels
  - b) Grandeurs de réaction
  - c) Diagramme enthalpique isobare et isotherme d'une réaction chimique
  - d) Réactions exothermiques et endothermiques : chaleur échangée

### II Grandeurs tabulées

- 1) État standard ; grandeurs standard
  - a) Définitions
  - b) Variation de  $\Delta_r H^0$  avec la température : loi de Kirchhoff
  - c) Relation entre  $\Delta_r H^0$  et  $\Delta_r U^0$
- 2) Les réactions de formation
  - a) État standard de référence d'un élément chimique
  - b) Réaction de formation d'un constituant physico-chimique
  - c) Calcul d'une enthalpie de réaction  $\Delta_r H^0$  à partir des  $\Delta_f H^0$ , loi de Hess
- 3) Autres réactions particulières
  - a) Changement d'état d'un corps pur
  - b) Ionisation et attachement électronique
  - c) Dissociation d'une liaison covalente
  - d) Constitution d'un cristal ionique

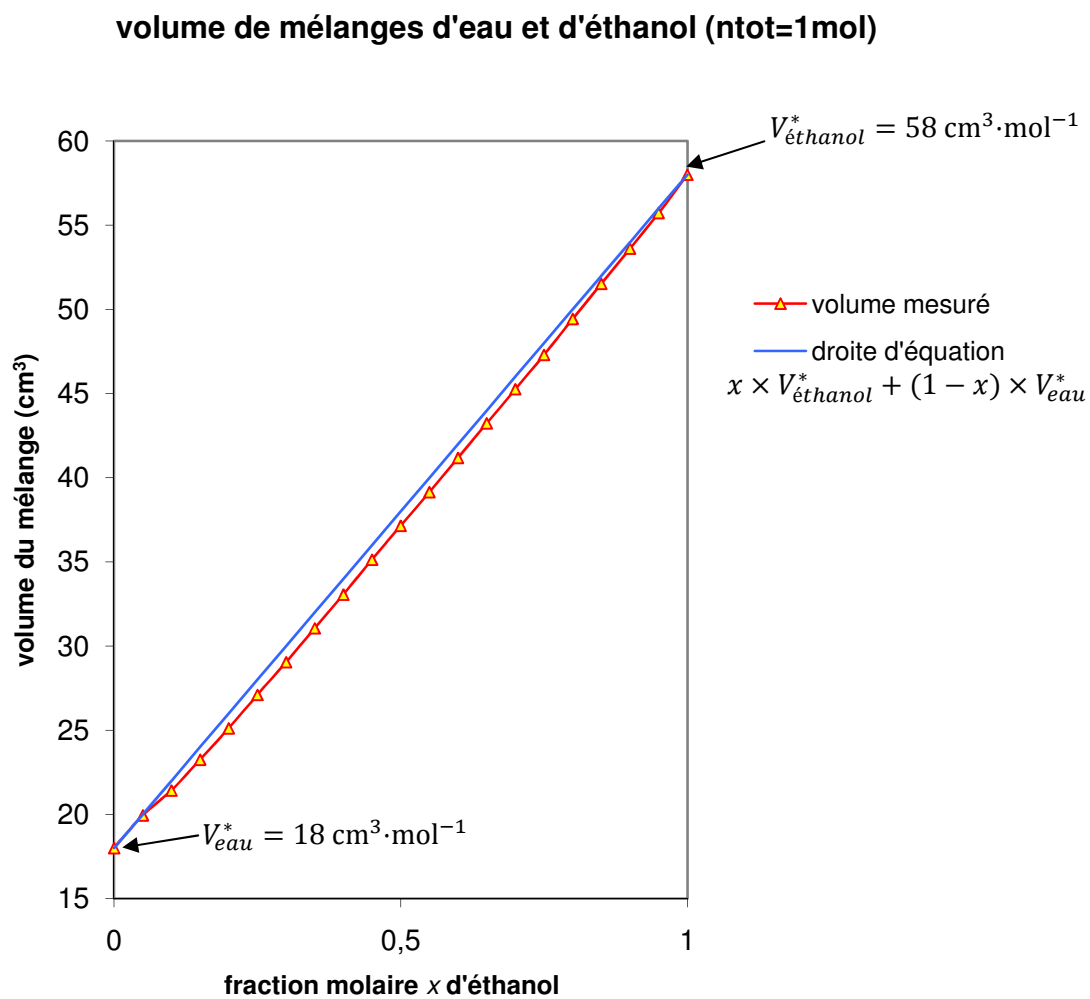
### III Calorimétrie : TP-cours

# DOCUMENTS

## Document 1 : Volumes de mélanges d'eau et d'éthanol

*Expérience* : On réalise des mélanges de  $x$  moles d'éthanol pur avec  $(1 - x)$  moles d'eau pure.

On mesure leur volume et on reporte dans le graphe suivant :



## Document 2 : Les principales définitions

□ La **thermochimie** est la partie de la thermodynamique qui traite des échanges énergétiques d'un système lors d'une réaction chimique.

□ Un **système** est un corps ou un ensemble de corps situés à l'intérieur d'une surface fermée  $\Sigma$  éventuellement déformable et éventuellement perméable.

*Ces « corps » sont appelés des constituants physicochimiques. Voir ci-après.*

Si  $\Sigma$  est indéformable, les transformations du système sont dites **isochores** ; le volume intérieur de  $\Sigma$  reste constant.

Si  $\Sigma$  est imperméable aux échanges de matière, le système est dit **fermé**.

Si  $\Sigma$  est imperméable aux échanges de chaleur, les transformations du système sont dites **adiabatiques**. On dit alors que  $\Sigma$  est une paroi **athermane**.

□ Une **phase** est une région de l'espace où toutes les grandeurs intensives sont des fonctions continues des coordonnées de l'espace.

Une phase est dite **uniforme** lorsque toutes les grandeurs intensives ont des valeurs indépendantes du point considéré.

□ Un système est **homogène** lorsqu'il est constitué d'une seule phase, **hétérogène** lorsqu'il y en a plusieurs.

□ Une **espèce chimique** désigne :

- soit un corps **simple**, qu'on désigne par sa formule moléculaire s'il forme des molécules ( $O_2$ ,  $I_2$ ,...) ou par le symbole de son élément pour les métaux (Zn...) ou les non-métaux macrocovalents (C...),

- soit un corps **composé** de formule chimique **définie**, c'est-à-dire ne pouvant varier continûment ( $Al_2O_3$ ,  $CO_2$ ,...).

□ Un **constituant physicochimique** est une espèce chimique dans une phase donnée.

*On le note en général par la formule de l'espèce chimique avec, en indice, la phase à laquelle il appartient.*

Exemples :  $C_{\text{graphite}}$  ;  $C_{\text{diamant}}$  ;  $Zn_{(l)}$  ;  $Zn_{(s)}$  ;  $H_2O_{(g)}$  ;  $CH_3CH_2OH_{(aq)}$  (pour désigner de l'éthanol dissous dans une phase aqueuse) ; etc...

Le graphite et le diamant sont deux constituants physico-chimiques différents, mais il s'agit de la même espèce chimique. De même pour le zinc liquide et solide, etc...

□ Lorsque deux systèmes sont constitués des mêmes constituants physicochimiques, on dit qu'il s'agit du même **système physicochimique**.

Si ces deux systèmes sont différents (la pression, la température ou les quantités de matières de l'un au moins des constituants sont différents), on dit qu'il s'agit de deux **états** d'un même système physicochimique.

□ Les **paramètres intensifs** sont définis en tout point de l'espace.

□ Les **paramètres extensifs** sont des grandeurs proportionnelles à la quantité de matière.

*N.B. Les paramètres extensifs caractérisent un système dans son ensemble ; ils n'ont pas de sens « en un point » du système.*

□ Soit une grandeur **extensive**  $X$ , d'unité  $u$ . Pour un système monophasé (ou bien à l'intérieur d'une phase) mélange de plusieurs constituants physicochimiques  $A_i$ , on peut définir pour chaque  $A_i$  la **grandeur molaire partielle** notée  $X_i$ , telle que :

$$X_i = \left( \frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$$

L'unité de  $X_i$  est alors  $u \cdot \text{mol}^{-1}$ .  $X_i$  est une grandeur **intensive**, qui dépend en général de la composition du mélange.

L'extensivité de  $X$  se traduit alors par la relation fondamentale, dite relation d'Euler :

$$X = \sum_i n_i X_i$$

□ **Premier principe de la thermodynamique** pour un système macroscopiquement au repos :

L'énergie interne  $U$  est une **fonction d'état extensive**, telle que lors d'une transformation du système,  $\Delta U = W + Q$ .

$W$  est le travail des forces extérieures s'appliquant au système : forces pressantes sur la surface  $\Sigma$ , et autres travaux divers (travail électrique...).

$Q$  est la chaleur échangée au travers de  $\Sigma$ .

□ Construction de la fonction **enthalpie** :

$$H = U + PV$$

$H$  est une **fonction d'état, extensive**, exprimée en **joules**.

□ **Capacités calorifiques** : ce sont des grandeurs **extensives**, exprimées en  $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$  :

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V, n_i} \quad \text{et} \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P, n_i}$$

$C_p$  représente la quantité de chaleur à fournir pour élever de 1 degré la température d'un système fermé, sous pression constante, sans réaction chimique, sans autre travail que les forces pressantes.

□ On dit qu'il y a **transformation chimique** lorsqu'il y a changement des quantités de matière de certains constituants physico-chimiques dans le système, en dehors de tout échange de matière avec l'extérieur.

*Cette définition englobe le cas des changements d'état ou des transitions entre variétés allotropiques : on parle plus précisément dans ce cas de transformations physicochimiques.*

□ Une transformation chimique se produit parce que des constituants physicochimiques sont transformés en d'autres par une ou plusieurs réactions chimiques.

Lors d'une réaction chimique, les éléments chimiques sont conservés.

On rend compte de cette conservation et de la transformation de constituants physico-chimiques en d'autres grâce à l'**équation chimique** de la réaction.

On parle couramment d'**équation bilan** car c'est l'équation chimique qui sert à faire les bilans de matière.

Un changement d'état ou de variété allotropique est assimilé à une réaction chimique ; on peut en rendre compte par une équation chimique, exemple  $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ .

□ Lorsqu'il y a une seule réaction chimique dans un système fermé, le bilan de matière, c'est-à-dire l'ensemble de tous les  $n_i$ , ne dépend que d'une seule grandeur appelée **avancement de la réaction** exprimée en moles et notée  $\xi$ .

On écrira toujours l'équation chimique de telle sorte que la réaction évolue de gauche à droite.

L'avancement est ainsi toujours croissant. Sa valeur maximale  $\xi_{max}$  est obtenue par épuisement du réactif en défaut. On ne l'atteint que si la réaction est totale.

Pour tout constituant  $A_i$ , de nombre stœchiométrique algébrique  $\nu_i$  dans l'équation chimique :

$$n_i = n_{i,0} + \nu_i \xi$$

□ **Grandeur de réaction :**

Pour toute grandeur **extensive**  $X$ , on définit la grandeur de réaction, notée  $\Delta_r X$ , par :

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

On montre la relation fondamentale :

$$\Delta_r X = \sum_i \nu_i X_i$$

Si  $u$  est l'unité de  $X$ , alors  $\Delta_r X$  s'exprime en  $u \cdot \text{mol}^{-1}$  ; c'est une grandeur **intensive**.

$\Delta_r X$  dépend des nombres stœchiométriques choisis pour l'équation chimique :  $\Delta_r X$  est donc **associée à une équation chimique donnée**.

□ Relation entre la variation d'enthalpie  $\Delta H$  et l'enthalpie de réaction  $\Delta_r H$  lors d'une réaction chimique à  $P$  et  $T$  constantes :

$$\Delta H = Q_p = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \Delta_r H \cdot d\xi$$

↓ J                      ↓ J·mol<sup>-1</sup>                      ↓ mol

□ Lorsque  $\Delta_r H \approx \text{Cte}$  pendant la réaction :

$$Q_p \approx \Delta_r H \times (\xi_2 - \xi_1)$$

Si  $\Delta_r H < 0$ , alors  $Q_p < 0$  : on dit que la réaction est **exothermique** ;

Si  $\Delta_r H > 0$ , alors  $Q_p > 0$  : on dit que la réaction est **endothermique**.

□ L'**état standard** d'un constituant gazeux  $A_i$ , pur ou en mélange, à une température  $T$ , est le gaz parfait pur, de formule chimique celle de  $A_i$ , à la pression standard  $P^0 = 1 \text{ bar}$ , à la température  $T$ .

□ L'**état standard** d'un constituant condensé  $A_i$ , pur ou en mélange, à une température  $T$  est le corps condensé  $A_i$  pur, dans l'état physique considéré, à la pression standard  $P^0 = 1 \text{ bar}$ , à la température  $T$ .

□ Soit une grandeur extensive  $X$ . La **grandeur standard  $X^0$**  est la valeur qu'aurait  $X$  dans un système formé des mêmes constituants se trouvant dans leur état standard.

La relation d'Euler s'écrit dans ce cas :

$$X^0 = \sum_i n_i X_i^0$$

← dépend des  $n_i$  et de  $T$                       ← dépendent de  $T$  uniquement

□ **Grandeur standard de réaction, dépend uniquement de  $T$  :**

$$\Delta_r X^0 = \left( \frac{\partial X^0}{\partial \xi} \right)_T = \sum_i \nu_i X_i^0$$

❑ **Loi de Kirchhoff :**

$$\Delta_r H^0(T_2) = \Delta_r H^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^0 \cdot dT$$

Le terme  $\int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^0 \cdot dT$  est généralement faible devant  $\Delta_r H^0$  sur des gammes de températures très étendues (plusieurs centaines de degrés).

Si on le néglige, on peut alors considérer que  $\Delta_r H^0$  est indépendant de la température : c'est l'**approximation d'Ellingham**.

❑ **Relation entre  $\Delta_r H^0$  et  $\Delta_r U^0$  :**

$$\Delta_r H^0 \approx \Delta_r U^0 + RT \left( \sum_i v_i \right)_{\text{gaz}}$$

❑ **État standard de référence** d'un élément du tableau périodique :

Cas général : L'état standard de référence d'un élément chimique à une température  $T$  est l'état standard du constituant physicochimique le plus stable de l'élément considéré à la température  $T$ .

Cas particuliers :

- Pour l'élément carbone, on prend le graphite à toute température.
- Pour les éléments hydrogène, azote, oxygène, fluor et chlore, on prend le gaz diatomique à toute température.

❑ On appelle **réaction de formation d'un constituant physicochimique  $A_i$**  la réaction qui forme  $A_i$  à partir de ses éléments constitutifs pris dans leur état standard de référence.

L'équation chimique de la réaction de formation possède un nombre stœchiométrique algébrique de +1 pour  $A_i$ .

❑ **L'enthalpie standard de formation** de  $A_i$ , notée  $\Delta_f H^0$ , est l'enthalpie standard de la réaction de formation de  $A_i$ .

Pour les constituants physicochimiques  $A_i$  qui sont des corps simples dans leur état standard de référence, alors les définitions précédentes impliquent :  $\Delta_f H^0(A_i) = 0$ .

❑ Combinaison linéaire d'équations chimiques :

Soient deux équations chimiques ( $R_1$ ) et ( $R_2$ ), d'enthalpies standard de réaction  $\Delta_r H_1^0$  et  $\Delta_r H_2^0$  et de constantes d'équilibre  $K_1^0$  et  $K_2^0$ , la combinaison linéaire ( $R$ ) =  $\lambda \cdot (R_1) + \mu \cdot (R_2)$  :

- a pour enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H^0 = \lambda \cdot \Delta_r H_1^0 + \mu \cdot \Delta_r H_2^0$  ;

- a pour constante d'équilibre  $K^0 = (K_1^0)^\lambda \times (K_2^0)^\mu$

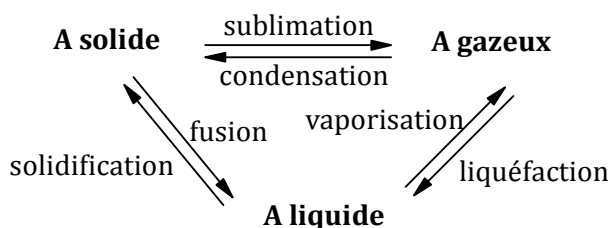
❑ **Loi de Hess** : Pour toute équation chimique  $0 = \sum_i v_i A_i$  :

$$\Delta_r H^0 = \sum_i v_i \Delta_f H^0(A_i)$$

## Document 3 : Transformations usuelles

### 1) Changement d'état d'un corps pur A

Rappel des différents termes désignant les changements d'état :



On appelle enthalpie standard (ou chaleur latente) de changement d'état à une température  $T$  l'enthalpie standard  $\Delta_r H^0$  de la réaction à  $T$  :  $A_{(\text{état } 1)} \rightarrow A_{(\text{état } 2)}$ .

Bien noter le nombre stœchiométrique 1 dans cette définition.

Exemple : la chaleur latente de fusion de A, notée  $L_{fus}^0$  ou  $\Delta_{fus} H^0$  est l'enthalpie standard de la réaction :  $A_{(\text{solide})} \rightarrow A_{(\text{liquide})}$ .

### 2) Propriétés atomiques

#### a) Ionisation de A

On appelle énergie d'ionisation de A l'énergie interne standard  $\Delta_{ion} U^0$  de la réaction d'ionisation de A en phase gazeuse à  $T = 0$  K :  $A_{(\text{gaz})} \rightarrow A_{(\text{gaz})}^+ + e_{(\text{gaz})}^-$ .

Bien noter le nombre stœchiométrique 1 dans cette définition.

L'état gazeux à  $T = 0$  K (état hypothétique) signifie que les particules sont isolées et possèdent une énergie cinétique nulle. On retrouve donc la définition de l'énergie d'ionisation donnée en atomistique : « énergie minimum à fournir à un atome isolé pour lui arracher un électron, c'est à dire envoyer ce dernier à l'infini (isolé) avec une énergie cinétique nulle. »

On peut aussi utiliser la notation  $E_i$  pour désigner l'énergie d'ionisation.

On remarquera qu'on a toujours  $\Delta_{ion} U^0 > 0$  : il faut fournir de l'énergie pour arracher un électron à un atome.

Remarque : à  $T = 0$  K,  $\Delta_{ion} H^0 = \Delta_{ion} U^0$ , on aurait pu aussi donner la définition avec l'enthalpie standard de réaction.

Approximation usuelle :

En général, pour les températures « usuelles » (voisines de la température ambiante), on constate que le terme  $\int_0^T \Delta_r C_p^0 \cdot dT$  de la loi de Kirchhoff reste faible devant  $E_i$ . Par conséquent, on conviendra :  $\Delta_{ion} H^0(T) \approx E_i$  à toute température usuelle  $T$ .

## b) Attachement électronique sur A

On appelle énergie d'attachement électronique sur A l'énergie interne standard  $\Delta_{att}U^0$  de la réaction de capture d'un électron par A en phase gazeuse à  $T = 0$  K :  $A_{(gaz)} + e_{(gaz)}^- \rightarrow A_{(gaz)}^-$ .

Bien noter le nombre stœchiométrique 1 dans cette définition.

L'état gazeux à  $T = 0$  K (état hypothétique) signifie que les particules sont isolées et possèdent une énergie cinétique nulle.

On se rappellera qu'on a *le plus souvent*  $\Delta_{att}U^0 < 0$  (voir tableau et explications dans le cours d'atomistique de première période). Cela signifie que la capture d'un électron est *le plus souvent* exothermique.

Afin d'avoir un paramètre positif, on utilise plutôt l'affinité électronique, notée  $A_e$  ou  $AE$  qui est l'opposé de l'énergie d'attachement électronique :  $A_e = -\Delta_{att}U^0$ .

On peut alors définir l'affinité électronique ainsi :

On appelle affinité électronique  $A_e$  de A l'énergie interne standard de la réaction en phase gazeuse à  $T = 0$  K :  $A_{(gaz)}^- \rightarrow A_{(gaz)} + e_{(gaz)}^-$ .

Remarque : à  $T = 0$  K,  $\Delta_{att}H^0 = \Delta_{att}U^0 = -A_e$ , on aurait pu aussi donner la définition avec l'enthalpie standard de réaction.

Approximation usuelle :

En général, pour les températures « usuelles » (voisines de la température ambiante), on constate que le terme  $\int_0^T \Delta_r C_p^0 \cdot dT$  de la loi de Kirchhoff reste faible devant  $A_e$ . Par conséquent, on conviendra :  $\Delta_{att}H^0(T) \approx -A_e$  à toute température usuelle  $T$ .

## 3) Dissociation d'une liaison covalente

On appelle énergie de dissociation d'une liaison covalente l'énergie interne standard  $\Delta_{dis}U^0$  de la réaction de rupture homolytique d'une liaison A – B en phase gazeuse à  $T = 0$  K :  $A - B_{(gaz)} \rightarrow A_{(gaz)}^\bullet + B_{(gaz)}^\bullet$ .

Bien noter le nombre stœchiométrique –1 devant **la liaison** qui se rompt.

L'état gazeux à  $T = 0$  K signifie que les particules sont isolées et possèdent une énergie cinétique nulle. On remarque qu'on a toujours  $\Delta_{dis}U^0 > 0$  : il faut fournir de l'énergie pour casser une liaison covalente.

$\Delta_{dis}U^0$  est également appelée **énergie de liaison covalente** et notée  $E_\ell$ .

Remarque : à  $T = 0$  K,  $\Delta_{dis}H^0 = \Delta_{dis}U^0 = E_\ell$ , on aurait pu aussi donner les définitions avec l'enthalpie standard de réaction.

Approximation usuelle :

En général, pour les températures « usuelles » (voisines de la température ambiante), on constate que le terme  $\int_0^T \Delta_r C_p^0 \cdot dT$  de la loi de Kirchhoff reste faible devant  $E_\ell$ . Par conséquent, on conviendra :  $\Delta_{att}H^0(T) \approx E_\ell$  à toute température usuelle  $T$ .

#### 4) Constitution d'un cristal ionique AB

On appelle énergie de constitution d'un cristal ionique AB l'énergie interne standard  $\Delta_{ret}U^0$  de la réaction de constitution du cristal à partir des ions constitutifs pris à l'état gazeux, à  $T = 0$  K et en prenant  $\nu = +1$  pour le cristal :  $A_{(gaz)}^+ + B_{(gaz)}^- \rightarrow AB_{(solide)}$ .

Bien entendu, on adaptera cette définition à toute stœchiométrie autre que 1:1 mais en gardant toujours un nombre stœchiométrique de 1 pour le cristal.

L'état gazeux à  $T = 0$  K signifie que les ions constitutifs sont initialement isolés et possèdent une énergie cinétique nulle.

On remarque qu'on a toujours  $\Delta_{ret}U^0 < 0$  en raison de l'attraction naturelle entre les ions : le cristal est dans un état énergétique inférieur aux ions isolés, la constitution d'un cristal à partir de ses ions est exothermique.

$\Delta_{ret}U^0$  est également appelée énergie réticulaire de AB et notée  $E_{ret}$ .

Remarque 1 : à  $T = 0$  K,  $\Delta_{ret}H^0 = \Delta_{ret}U^0 = E_{ret}$  ; on aurait pu aussi donner les définitions avec l'enthalpie standard de réaction.

Remarque 2 : Dans certains énoncés ou certaines publications, l'énergie réticulaire est comptée positivement. Il s'agit alors de l'opposé de l'énergie réticulaire ici définie.

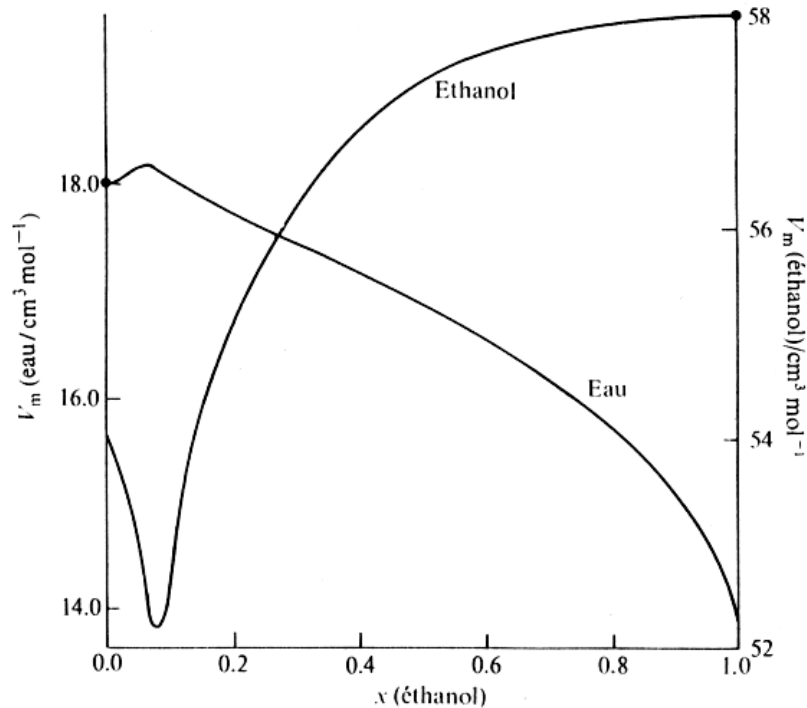
Approximation usuelle :

En général, pour les températures « usuelles » (voisines de la température ambiante), on constate que le terme  $\int_0^T \Delta_r C_p^0 \cdot dT$  de la loi de Kirchhoff reste faible devant  $E_{ret}$ . Par conséquent, on conviendra :  $\Delta_{ret}H^0(T) \approx E_{ret}$  à toute température usuelle  $T$ .

# EXERCICES

## 1 LE BARMAN MALHONNÊTE

Le diagramme ci-dessous représente les volumes molaires partiels de l'eau et de l'éthanol sous 1 bar et à 25°C dans un mélange eau – éthanol de fraction molaire  $x$  en éthanol.

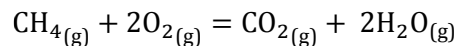


Un barman malhonnête, à court de vodka pour préparer ses cocktails, essaie de préparer une boisson équivalente. Il souhaite obtenir 100 cm<sup>3</sup> d'une boisson en mélangeant 30 cm<sup>3</sup> d'éthanol pur et 70 cm<sup>3</sup> d'eau pure. Peut-il y arriver ? Sinon, quels sont les volumes qu'il aurait dû mélanger pour obtenir un mélange de même composition mais ayant le volume souhaité ?

(Référence : Chimie physique 2<sup>ème</sup> édition, P.W. Atkins, Tec&Doc Lavoisier)

## 2 LOI DE KIRCHHOFF

Soit la réaction de combustion du méthane, d'équation chimique :



L'enthalpie standard de la réaction vaut à 25°C :  $\Delta_r H^0 = -758,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

En déduire l'enthalpie standard de la réaction à 1500°C.

Données : capacités calorifiques molaires standard, supposées indépendantes de la température :

constituant $i$	$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$C_{pi}^0$ en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	35,3	29,9	37,1	33,6

### 3 DÉTERMINATION D'ENTHALPIES STANDARD DE RÉACTIONS

L'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H^0$  est à la base de l'étude de la transformation chimique. C'est un paramètre intensif associé à une équation chimique  $0 = \sum_i \nu_i A_i$  et qui permet d'étudier les effets thermiques lorsque la réaction chimique correspondante a lieu dans un système.

Cet exercice a pour but de calculer  $\Delta_r H^0$  pour diverses équations chimiques à diverses températures, en utilisant des données thermodynamiques de la littérature : capacités calorifiques, enthalpies standard de formation  $\Delta_f H^0$ , chaleurs latentes de changement d'état...

#### A) Déshydrogénation thermique du propane

- 1) Calculer l'enthalpie standard  $\Delta_r H^0$  à 298 K de la réaction de déshydrogénation du propane en propène.
- 2) Exprimer  $\Delta_r H^0$  en fonction de la température.

Données :

Enthalpies standard  $\Delta_f H_{298}^0$  de formation des gaz à 298K :

propane :  $-103,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

propène :  $+20,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Capacités calorifiques molaires standard à pression constante en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  :

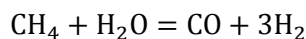
dihydrogène : 0,0293

propane :  $0,0251 + 1,7 \cdot 10^{-4} \cdot T$

propène :  $0,0251 + 1,25 \cdot 10^{-4} \cdot T$

#### B) Conversion du méthane

Déterminer l'enthalpie standard de conversion du méthane à 298 K, en phase gazeuse, d'équation chimique :



On donne les enthalpies standard de combustion  $\Delta_{comb} H^0$  des composés gazeux suivants :

$\text{CH}_4$  :  $-886,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;

$\text{H}_2$  :  $-285,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;

$\text{CO}$  :  $-282,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

#### C) Synthèse du bromure d'iode

On donne l'enthalpie standard de formation du bromure d'iode IBr gazeux à 298 K :

$$\Delta_f H_{298}^0 = +41,26 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Calculer l'enthalpie standard de la réaction de synthèse de IBr gazeux à partir de dibrome et de diiode gazeux, à 298 K.

On donne :

- l'enthalpie standard de sublimation du diiode à 337 K :  $\Delta_{sub} H_{337}^0 = 62,36 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;

- l'enthalpie standard de vaporisation du dibrome à 332 K :  $\Delta_{vap} H_{332}^0 = 30,13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;

- les capacités calorifiques molaires standard à pression constante :

des gaz diatomiques ( $\text{I}_2$ ,  $\text{Br}_2$ , IBr) :  $C_p^0 = 29,0 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;

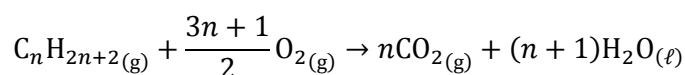
du dibrome liquide :  $C_p^0 = 72,0 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;

du diiode solide :  $C_p^0 = 55,6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

On supposera, en première approximation, que les capacités calorifiques  $C_p^0$  ne dépendent pas de la température.

## D) Enthalpie de combustion d'un alcane

Soit la réaction de combustion d'un alcane gazeux, de formule générale  $C_nH_{2n+2}$  :



En étudiant ses recueils de données thermodynamiques, collectées entre 1930 et 1950, Rossini a établi que l'enthalpie de cette réaction, à 298 K, varie avec le nombre d'atomes de carbone  $n$  selon la relation expérimentale :  $\Delta_r H^0 = -(657n + 251) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Justifier cette relation, à partir des données suivantes (à 298 K) :

- enthalpie standard de sublimation du carbone graphite :  $\Delta_{sub}H^0 = 719 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- enthalpie standard de dissociation de la molécule  $H_2$  :  $\Delta_{dis}H^0 = 435 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- enthalpies standard de formation  $\Delta_f H^0$  des composés :  
 $CO_{2(g)} : -392,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $H_2O_{(l)} : -285,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- enthalpies standard de liaison, supposées peu dépendantes de  $n$  :  
 $E_\ell(C - C) = 360 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $E_\ell(C - H) = 418 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

## E) Enthalpie réticulaire du bromure de sodium

Calculer l'enthalpie réticulaire du bromure de sodium au moyen des données suivantes :

- énergie d'ionisation du sodium :  $493,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- affinité électronique du brome :  $339,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- enthalpie standard de formation du bromure de sodium :  $-360,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- enthalpie de vaporisation du dibrome :  $31 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- enthalpie de sublimation du sodium :  $108,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- enthalpie de dissociation de la liaison  $Br - Br$  :  $192,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

# 4 TEMPÉRATURES DE FLAMME

## A) Inflammation de l'éthane dans l'air

Calculer la température maximum de la flamme obtenue lors de la combustion isobare de l'éthane dans deux fois le volume d'air théorique. La température initiale des gaz est  $\theta_1 = 25^\circ\text{C}$ .

On donne l'enthalpie standard de combustion de l'éthane à  $25^\circ\text{C}$  :  $\Delta_{comb}H^0 = -1428,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Dans la gamme de températures considérée, les capacités calorifiques molaires varient en fonction de la température selon les expressions (en  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  avec  $T$  la température en K) :

$$C_{p,H_2O}^0 = 30,37 + 9,619 \cdot 10^{-3} \cdot T ; \quad C_{p,CO_2}^0 = 26,01 + 43,52 \cdot 10^{-3} \cdot T ;$$
$$C_{p,O_2}^0 = 25,74 + 12,98 \cdot 10^{-3} \cdot T ; \quad C_{p,N_2}^0 = 27,31 + 5,249 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

## B) Combustion d'un gaz de rejet industriel

Une usine rejette un gaz à 298 K sous la pression de 1 bar, dont la composition volumétrique est la suivante :

CO : 22%	CO <sub>2</sub> : 11%	H <sub>2</sub> : 1%	N <sub>2</sub> : 66%
----------	-----------------------	---------------------	----------------------

Pour respecter l'environnement, le gaz est brûlé dans une chaudière ; après combustion, tous les produits sont gazeux.

Calculer la température maximale atteinte par l'ensemble des gaz en considérant la combustion totale, isobare et adiabatique (température de flamme).

Le dioxygène juste nécessaire à la combustion est apporté par de l'air composé de 80% de diazote et 20% de dioxygène.

Données :

Composé gazeux	$\Delta_f H^0$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$C_p^0$ (J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> )
CO	-110	
CO <sub>2</sub>	-394	26 + 0,044 · T
H <sub>2</sub> O	-242	30 + 0,010 · T
N <sub>2</sub>		28 + 0,004 · T

## 5 ALUMINOTHERMIE

On mélange dans un creuset 0,9 mol d'oxyde de chrome Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 1,8 mol de poudre d'aluminium initialement à T<sub>0</sub> = 300 K. On amorce la réaction : celle-ci est extrêmement violente et sera considérée instantanée.

Après la réaction, on obtient de l'alumine et du chrome liquide dans le creuset.

- 1) D'après la structure électronique de l'aluminium et de l'oxygène, justifier la formule de l'alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. On rappelle que l'aluminium est situé colonne 13, période 3, dans la classification des éléments.
- 2) Déterminer la température des produits de cette réaction d'aluminothermie.

Données :

Enthalpie standard de la réaction Cr<sub>2</sub>O<sub>3(s)</sub> + 2Al<sub>(s)</sub> → Al<sub>2</sub>O<sub>3(s)</sub> + 2Cr<sub>(s)</sub> à 300 K :

$$\Delta_r H^0 = -560 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Capacités calorifiques molaires standard :

$$C_{p, \text{Cr}}^0 = 40 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (solide ou liquide)} ; C_{p, \text{Al}_2\text{O}_3}^0 = 120 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (solide ou liquide)}$$

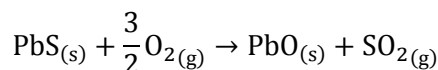
Enthalpies standard de fusion :

$$\Delta_{fus} H_{\text{Cr}}^0 = +20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ à } T_{fus} = 1910^\circ\text{C} ; \Delta_{fus} H_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0 = +110 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ à } T_{fus} = 2050^\circ\text{C}$$

## 6 ÉTUDE DE LA RÉACTION DE GRILLAGE DE LA GALÈNE

*Cet exercice est un grand classique !.. et également une bonne transition avec le programme de spé, puisque le grillage est bien souvent la première étape de la métallurgie des métaux dont les minerais sont des sulfures. Pour tout savoir sur la transformation ultérieure de PbO en Pb, il vous faudra patienter jusqu'à la rentrée prochaine !*

Le minerai de plomb contient essentiellement de la galène (PbS). Afin d'éliminer le soufre, il faut d'abord effectuer l'opération que l'on appelle grillage. La réaction correspondante est :



Afin de décomposer PbSO<sub>4</sub> qui se forme au cours du grillage, la température doit être au moins égale à 950°C. Il faut cependant éviter d'atteindre 1114°C, température de fusion de PbS.

- 1) À l'aide des données, exprimer puis calculer l'enthalpie standard de la réaction de grillage à 298 K.
- 2) Calculer l'enthalpie standard de la réaction à 1223 K. Calculer sa variation relative entre 298 K et 1223 K.
- 3) La réaction est exothermique. Les réactifs sont le minerai et de l'air, sachant que la composition molaire de l'air est de 80% de diazote et de 20% de dioxygène. Les réactifs entrent à la température de 298 K et la réaction a lieu à 1223 K. Schématiquement, on pourra considérer que la quantité de chaleur dégagée (transfert thermique) à pression constante sert à échauffer **uniquement** les réactifs entrant. En supposant que la transformation totale soit adiabatique, déterminer la température à laquelle sont portés les réactifs. La réaction peut-elle être auto-entretenu (dans ce cas, il faudrait prévoir un système de refroidissement) ou doit-on apporter de l'énergie pour échauffer les réactifs jusqu'à 1223 K ?

- 4) En fait, le minerai est constitué d'un mélange de PbS et de gangue, à  $x\%$  de PbS en moles. En considérant que la capacité calorifique (thermique) molaire de la gangue est de  $48 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ , calculer la valeur de  $x$  pour que la température atteinte soit de  $1223 \text{ K}$ , en se plaçant dans les mêmes conditions qu'au 3).

On donne les enthalpies standard de formation à  $298 \text{ K}$  et les valeurs des capacités calorifiques molaires à pression constante, considérées comme constantes dans les intervalles de température considérés :

	PbS <sub>(s)</sub>	PbO <sub>(s)</sub>	O <sub>2(g)</sub>	SO <sub>2(g)</sub>	N <sub>2(g)</sub>
$\Delta_f H_{298}^0 \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$	-100,4	-217,4	0	-296,8	0
$C_p^0 \text{ (J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$	49,5	45,8	29,4	39,9	29,1