

## TD Transformations chimiques de la matière : aspects thermodynamique et cinétique :

### Application du premier principe

#### Rappel

- Dans les réactions fondamentales de la thermodynamique (énergie de liaison, etc...), faire attention à l'état physique des réactifs et produits. Ceux-ci sont souvent gazeux.
- Penser à convertir les températures en Kelvins sauf dans le cas de différence de T.
- Être rigoureux sur les notations :  $\Delta$ ,  $\Delta_r$ ,  $^\circ$ ,  $\delta$ ... ont tous des significations spécifiques.

#### Données pour tous les exercices

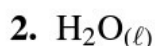
Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Conversion de température :  $0^\circ\text{C} \Leftrightarrow 273,15 \text{ K}$

### Applications Directes Du Cours

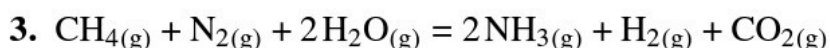
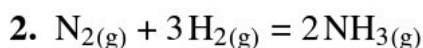
#### Ex 1. Réactions De Formation

Dans chaque cas, écrire l'équation de la réaction de formation du constituant proposé.



#### Ex 2. Loi De Hess

Déterminer l'enthalpie standard des réactions suivantes à partir des enthalpies standard de formation des différents constituants à 298 K. Que dire des valeurs trouvées ?



Données : à 298 K,

Constituant	$\text{NH}_{3(\text{g})}$	$\text{HCl}_{(\text{g})}$	$\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{s})}$	$\text{CH}_{4(\text{g})}$	$\text{CO}_{2(\text{g})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-46,0	-314	-92,0	-74,9	-393	-242

#### Ex 3. Combustion

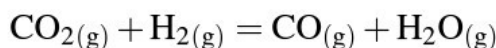
Après en avoir écrit l'équation de réaction, calculer l'enthalpie standard de combustion du benzène à 298 K.

Données : à 298 K,

Constituant	$\text{CO}_{2(\text{g})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$	$\text{C}_6\text{H}_{6(\ell)}$
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-393,5	-285,8	49,0

#### Ex 4. Enthalpie standard de formation

À 298 K, l'enthalpie standard de la réaction suivante vaut  $\Delta_r H^\circ = -2,84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .



L'enthalpie standard de vaporisation de l'eau à 298 K vaut  $L_{\text{vap}} = 44,27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Calculer l'enthalpie standard de formation de  $\text{CO}_{(\text{g})}$ .

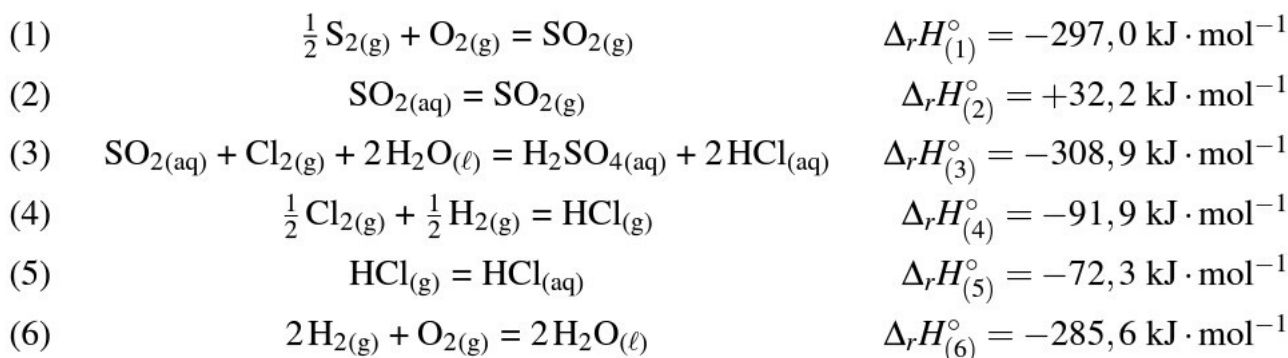
Données : à 298 K,

Constituant	$\text{CO}_{2(\text{g})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-393,5	-285,8

#### Ex 5. Calcul d'enthalpie standard

L'acide sulfurique, appelé jadis vitriol, est un constituant chimique de formule  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Calculer l'enthalpie standard de formation de l'acide sulfurique en solution aqueuse  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$  à 298 K à partir des enthalpies standard de réaction à 298 K des réactions suivantes :



#### Ex 6. Thermochimie de la silice

La silice est un oxyde de silicium ayant pour formule  $\text{SiO}_2$ . C'est un minéral dur que l'on trouve dans les roches sédimentaires, métamorphiques et magmatiques.

1. Pourquoi les enthalpies standard de formation de  $\text{Si}_{(\text{s})}$  et de  $\text{O}_{2(\text{g})}$  sont-elles nulles à 298 K ?
2. Écrire l'équation de la réaction de formation de la silice solide à 298K.
3. Rappeler ce qu'est l'énergie d'une liaison. Écrire la réaction associée pour la liaison  $\text{Si}=\text{O}$ .
4. À l'aide d'un cycle thermodynamique, donner l'expression littérale et la valeur numérique de l'enthalpie de sublimation de la silice.

Données :

- Enthalpies standard de formation à 298 K :

Constituant	Si <sub>(s)</sub>	SiO <sub>2(s)</sub>	O <sub>2(g)</sub>
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	0	-911	0

- Enthalpies standard de dissociation de liaison :

Liaison	Si=O	O=O
$\Delta_{\text{diss}} H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	796	498

- Enthalpie standard de sublimation du silicium :  $\Delta_{\text{sub}} H_{\text{Si}}^\circ = 399 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**S'entraîner****Ex 1. (d'après écrit Mines-Ponts PC 2016)**

L'urée est un composé organique de formule  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ . Soluble dans l'eau, à hauteur de 119 g pour 100 g d'eau à 25 °C, il s'utilise jusqu'à des concentrations de  $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en tant que dénaturant de protéines.

- Donner le schéma de Lewis de l'urée. Préciser des éventuelles formes mésomères.
- Expliquer la forte solubilité de l'urée dans l'eau.
- Calculer l'enthalpie de formation de l'urée solide dans les conditions standard.
- Expérimentalement, l'enthalpie de formation de l'urée solide a pour valeur  $\Delta_f H^\circ(\text{urée}_{(s)}) = -333,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Commenter la différence observée avec la valeur calculée précédemment.

Données : à 298 K,

- Enthalpies de dissociation :

Liaison	H-H	C-N	N-H	C=O	O=O	N≡N
$\Delta_{\text{diss}} H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	431	293	389	735	494	946

- Enthalpie standard de sublimation du carbone graphite :  $\Delta_{\text{sub}} H_{\text{C}(\text{gr})}^\circ = 720 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Enthalpie standard de sublimation de l'urée :  $\Delta_{\text{sub}} H_{\text{urée}}^\circ = 110 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

**Ex 2. (d'après écrit Mines-Ponts PSI 2008)**

On se propose de calculer l'enthalpie standard de formation de l'oxysulfure de carbone  $\text{COS}_{(\text{g})}$  à partir de données thermodynamiques sur  $\text{CO}_{2(\text{g})}$  et  $\text{CS}_{2(\ell)}$ . Le sulfure de carbone, de formule chimique  $\text{CS}_{2(\ell)}$ , est un solvant chimique hautement toxique. C'est un liquide dense et volatil, avec un haut degré d'inflammabilité dans l'air.

1. Calculer l'enthalpie standard de formation du sulfure de carbone gazeux  $\text{CS}_{2(\text{g})}$ , sachant que la chaleur latente massique de vaporisation de  $\text{CS}_2$  est de  $360 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ .
2. Donner le schéma de Lewis du sulfure de carbone. Calculer l'enthalpie de dissociation de la liaison entre le carbone et le soufre dans cette molécule.
3. Déterminer l'enthalpie de dissociation de la liaison entre le carbone et l'oxygène dans la molécule de dioxyde de carbone  $\text{CO}_{2(\text{g})}$ .
4. Dédire des résultats aux questions précédentes l'enthalpie standard de formation de l'oxysulfure de carbone gazeux  $\text{COS}_{(\text{g})}$ .

Données :

- Masses molaires :

Élément	C	S	O
$M / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	12,0	32,0	16,0

- Enthalpies standard de formation à 298 K :

Composé	$\text{CS}_{2(\ell)}$	$\text{C}_{(\text{g})}$	$\text{CO}_{2(\text{g})}$	$\text{O}_{(\text{g})}$	$\text{S}_{(\text{g})}$
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	88	717	-393	249	277

**Ex 3.**

Les lampes à alcool ont été longtemps utilisées comme système de chauffage de tube à essai ou de ballon en chimie.

Déterminer la température atteinte lors de la combustion d'éthanol dans du dioxygène en proportions stœchiométriques. On considère la transformation adiabatique et monobare et on précise que la température initiale est de  $25^\circ \text{C}$ .

Données : à 298 K,

Constituant	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\ell)}$	$\text{O}_{2(\text{g})}$	$\text{CO}_{2(\text{g})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-277,0	0	-394,0	-241,8
$C_{p,m}^\circ / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	111	29,9	37,1	33,6

**Ex 4. (d'après écrit CCINP PC 2017)**

On souhaite évaluer dans cet exercice la température maximale atteinte par une solution à laquelle ont été ajoutés 230 mg de sodium métallique dans 100 mL d'eau initialement à 298 K ( $P = 1$  bar).

1. Écrire l'équation de la réaction qui se produit lorsque le sodium est mis en contact avec l'eau. On précise que la réaction s'effectue en milieu basique et que les couples d'oxydoréduction mis en jeu sont les suivants :  $\text{H}_{(\text{aq})}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$  et  $\text{Na}_{(\text{aq})}^+/\text{Na}_{(\text{s})}$ .
2. Dans la suite, cette réaction sera considérée comme totale. Quelle grandeur thermodynamique faut-il considérer pour trouver la température recherchée ? Évaluer cette grandeur à partir des données fournies. Commenter.
3. En exposant le raisonnement et en particulier les hypothèses posées, évaluer la température maximale atteinte par la solution aqueuse.

Données : à 298 K,

Constituant	$\text{Na}_{(\text{aq})}^+$	$\text{HO}_{(\text{aq})}^-$	$\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$	$\text{H}_{2(\text{g})}$	$\text{Na}_{(\text{s})}$
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-240	-230	-290		
$C_{p,m}^\circ / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	50	-150	80	30	30

**Ex 5. (d'après écrit e3a MP 2016)**

Il existe plusieurs méthodes pour fabriquer le nitrure de silicium  $\text{Si}_3\text{N}_{4(\text{s})}$ . La plus simple est la formation de  $\text{Si}_3\text{N}_{4(\text{s})}$  par adsorption de diazote gazeux sur le silicium solide. Dans cet exercice, on se propose de déterminer la température atteinte en fin de procédé industriel lorsque la pression est de 1 bar.

Les phases solides sont non miscibles et considérées pures. Les enthalpies standard de formation et capacités calorifiques standard sont données à 298 K.

1. Écrire l'équation de la réaction de formation de  $\text{Si}_3\text{N}_{4(\text{s})}$ , notée (1).
2. Que vaut l'enthalpie standard de formation de  $\text{Si}_{(\text{s})}$  et celle de  $\text{N}_{2(\text{g})}$  ? Justifier. En déduire l'enthalpie standard de la réaction (1) à  $T_0 = 298$  K.
3. Pour la réaction (1), on donne  $\log K^\circ = 112$ . Que déduire de cette donnée quant à l'avancement final de la réaction (1) à 298 K ? Comment qualifier la réaction (1) ?
4. On réalise la transformation correspondant à l'équation de réaction (1) sous une pression  $P^\circ$  de 1 bar, en introduisant les réactifs en proportions stœchiométriques. La température initiale des réactifs est de 298 K. Calculer la température finale du système en considérant que la transformation se déroule de façon adiabatique. Cette température peut-elle être atteinte en pratique dans une enceinte ?

5. Dans l'industrie, les réactifs ne sont pas introduits dans les proportions stœchiométriques. En fin de transformation, il reste 90 % de la quantité de matière initiale en silicium. Calculer la température finale réellement atteinte lors de la production du nitrure de silicium.

Données : à 298 K,

Composé	Si <sub>(s)</sub>	N <sub>2(g)</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4(s)</sub>
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$			-744
$C_{P,m}^\circ / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	23,9	27,9	95,0

**Ex 6. (d'après écrit Mines-Telecom PC 2009)**

L'énergie réticulaire est une grandeur qui caractérise la stabilité d'un cristal ionique : plus elle est grande et plus le cristal est stable. On admettra qu'elle est pratiquement égale à l'enthalpie standard de la réaction de dissociation d'une mole du cristal en ses ions à l'état gazeux à 298 K.

1. Écrire, en précisant l'état physique de chaque constituant, les équations de réaction permettant de définir :
  - l'enthalpie standard de formation du chlorure d'argent solide à 298 K ;
  - l'énergie d'ionisation de l'argent (oxydation de l'argent gazeux) ;
  - l'énergie d'attachement électronique du chlore (réduction du chlore gazeux).

On rappelle que le dichlore gazeux est l'état standard de référence du chlore à 298 K.

2. Déterminer l'énergie réticulaire  $E_{\text{ret}}$  du chlorure d'argent.
3. L'énergie réticulaire de  $\text{MgO}_{(s)}$  vaut  $-3795 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Commenter.

Données : à 298 K,

Enthalpie standard de formation	$\Delta_f H_{\text{AgCl}_{(s)}}^\circ = -127 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Énergie d'ionisation	$\Delta_{\text{ion}} H_{\text{Ag}}^\circ = 727 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Énergie d'attachement électronique	$\Delta_{\text{att}} H_{\text{Cl}}^\circ = -350 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Enthalpie standard de sublimation	$\Delta_{\text{sub}} H_{\text{Ag}}^\circ = 285 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Énergie de dissociation	$\Delta_{\text{diss}} H_{\text{Cl}_2}^\circ = 242 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

**Ex 7. (d'après écrit second concours ENS 2013)**

Certaines espèces organiques sont utilisées en tant que carburant. Ainsi, les chimistes cherchent à évaluer leurs enthalpies standard de combustion. On donne à 298 K les enthalpies standard de réaction suivantes :

- formation de  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$  :  $\Delta_f H^\circ_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}} = -241,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;
- formation de  $\text{CO}_{2(\text{g})}$  :  $\Delta_f H^\circ_{\text{CO}_{2(\text{g})}} = -393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;
- sublimation de  $\text{C}_{(\text{graphite})}$  :  $\Delta_{\text{sub}} H^\circ_{\text{C}} = 716,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;
- combustion de la propanone gazeuse :  $\Delta_{\text{comb}} H^\circ_{\text{p}} = -1700 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;
- dissociation de liaisons :

Liaison	C–C	C–H	O=O (dans $\text{O}_2$ )	H–H (dans $\text{H}_2$ )
$\Delta_{\text{diss}} H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	347,0	412,0	495,3	435,2

1. Rappeler la définition d'une enthalpie standard de formation.
2. Écrire l'équation de la réaction de combustion de la propanone. Tous les constituants seront considérés à l'état gazeux.
3. Exprimer et calculer  $\Delta_f H^\circ_{\text{p}}$ , l'enthalpie standard de formation de la propanone à 298 K.
4. Rappeler la définition d'une enthalpie standard de dissociation de liaison. Pourquoi cette enthalpie est-elle toujours de signe positif ?
5. Calculer la valeur de l'enthalpie standard de dissociation de la liaison C=O dans la propanone, notée  $\Delta_{\text{diss}} H^\circ_{\text{C=O}}$ .
6. Par comparaison, la valeur à 298 K de l'enthalpie standard de dissociation de la liaison C–O est  $\Delta_{\text{diss}} H^\circ_{\text{C–O}} = 460,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Commenter.
7. En utilisant la valeur de  $\Delta_{\text{diss}} H^\circ_{\text{C=O}}$  précédente, calculer l'enthalpie standard de combustion de la butanone gazeuse notée  $\Delta_{\text{comb}} H^\circ_{\text{b}}$ .

## Approfondir

### Ex 1.

Calculer les enthalpies de dissociation des liaisons P–H et P–P.

Données : à 298 K,

Constituant	P <sub>(g)</sub>	H <sub>(g)</sub>	PH <sub>3(g)</sub>	P <sub>2</sub> H <sub>4(g)</sub>
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	334	218	23	20

### Ex 2 (d'après écrit X-ENS PC 2018)

Les oxydes d'azote NO<sub>(g)</sub> et NO<sub>2(g)</sub> sont regroupés sous le terme de NO<sub>x</sub>. Ces gaz sont à l'origine de la formation de l'ozone troposphérique sous l'action des rayonnements UV.

Les NO<sub>x</sub> sont principalement formés lors de la combustion des hydrocarbures, par exemple dans les moteurs. Lorsque la température excède 1400 °C, O<sub>2(g)</sub> et N<sub>2(g)</sub> forment du monoxyde d'azote NO<sub>(g)</sub>. Plus la température dans le moteur est élevée, plus la production du NO<sub>(g)</sub> est importante. Les hydrocarbures issus du biodiesel comportent une quantité non négligeable de composés insaturés qui ont des températures de flamme plus élevées que leurs homologues saturés. La température dans le moteur est alors plus haute, ce qui induit une plus grande production de NO<sub>x</sub>. Nous allons nous intéresser à l'origine de cette différence de température de flamme.

1. Donner l'équation de réaction de la combustion complète de l'alcane C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub> et celle de l'alc-1-ène C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>. On écrira cette équation pour un équivalent d'hydrocarbure. On rappelle que la combustion complète est la réaction entre un hydrocarbure et le dioxygène gazeux pour former de l'eau liquide et du dioxyde de carbone gazeux.

On notera  $\Delta_c(n)$ , la différence entre les enthalpies standard de combustion :

$$\Delta_c(n) = \Delta_c H^\circ(\text{C}_n\text{H}_{2n}) - \Delta_c H^\circ(\text{C}_n\text{H}_{2n+2})$$

Les enthalpies standard de combustion  $\Delta_c H^\circ$  et de vaporisation  $\Delta_{\text{vap}} H^\circ$  pour différents hydrocarbures et leurs alcènes correspondants sont données dans le tableau suivant (à 298 K).



Nombre d'atomes de carbone $n$	5	6	7	8
$\Delta_c H^\circ$ (alcane $C_n H_{2n+2}$ ) / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-3509	-4160	-4817	-5470
$\Delta_c H^\circ$ (alc-1-ène $C_n H_{2n}$ ) / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-3350	-4003	-4657	-5313
$\Delta_{\text{vap}} H^\circ$ (alcane $C_n H_{2n+2}$ ) / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	26,4	31,6	36,5	41,5
$\Delta_{\text{vap}} H^\circ$ (alc-1-ène $C_n H_{2n}$ ) / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	25,5	30,6	35,7	40,3

- Calculer  $\Delta_c(n)$  pour les différentes valeurs de  $n$  présentes dans le tableau. Commenter.
- De quelle réaction  $\Delta_c(n)$  est-elle l'enthalpie standard de réaction ?
- Exprimer  $\Delta_c(n)$  en fonction des enthalpies standard de dissociation de liaison  $\Delta_{\text{diss}} H_{\text{C-H}}^\circ$ ,  $\Delta_{\text{diss}} H_{\text{C=C}}^\circ$ ,  $\Delta_{\text{diss}} H_{\text{C-C}}^\circ$  et  $\Delta_{\text{diss}} H_{\text{H-H}}^\circ$ , des enthalpies standard de vaporisation de l'alc-1-ène  $\Delta_{\text{vap}} H^\circ(C_n H_{2n})$  et de l'alcane  $\Delta_{\text{vap}} H^\circ(C_n H_{2n+2})$  ainsi que de l'enthalpie standard de formation de l'eau liquide  $\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(\ell)}^\circ$ .

On supposera dans la suite que les enthalpies standard de vaporisation de l'alcane et de l'alcène pour le même nombre d'atomes de carbone  $n$  sont égales.

- Simplifier alors l'expression de la différence  $\Delta_c(n)$  obtenue à la question 4 et justifier que  $\Delta_c(n)$  est indépendante de  $n$ .
- Calculer la valeur numérique de  $\Delta_c$ . Comparer au résultat de la question 2.

La température de flamme adiabatique est la température atteinte par le milieu lorsque l'on introduit un mélange stœchiométrique d'hydrocarbure et de dioxygène initialement à 298 K si la transformation se fait de manière adiabatique isobare à une pression de 1 bar.

- Justifier que le signe de  $\Delta_c$  n'est pas cohérent *a priori* avec le fait que la température de flamme d'un alcène est plus grande que celle de son homologue saturé pour des réactifs introduits en quantités stœchiométriques.
- Quelle explication peut-on avancer ?

Données : à 298 K,

- Enthalpies standard de dissociation de liaison :

Liaison	C—C	C—H	C=C	H—H
$\Delta_{\text{diss}} H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	346	412	602	436

- Enthalpies standard de formation :

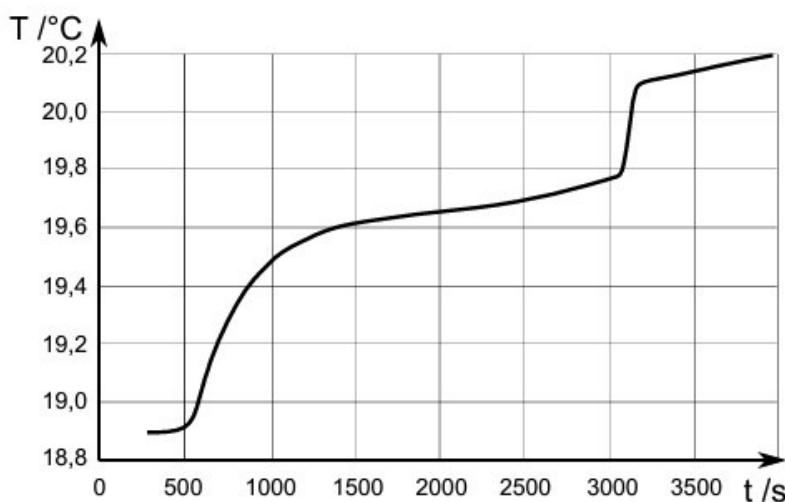
Composé	$\text{CO}_{2(\text{g})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	$\text{O}_{2(\text{g})}$
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-393,5	-285,8	-241,8	

### Ex 3.

En présence d'ions hydroxyde  $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$ , l'aluminium métallique  $\text{Al}_{(\text{s})}$  est oxydé quantitativement en  $\text{Al}(\text{OH})_{4(\text{aq})}^-$ . On mesure l'enthalpie de réaction de cette oxydation par calorimétrie.

#### Protocole expérimental

De la soude à  $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  est placée dans un calorimètre puis 21,8 mg d'aluminium en poudre sont ajoutés. La température est tracée en fonction du temps. Une fois la réaction terminée, une résistance électrique de  $10 \Omega$  est introduite dans le calorimètre et un courant d'intensité constante  $I = 0,52 \text{ A}$  traverse la résistance pendant 60 s. La courbe suivante est obtenue :



1. Écrire l'équation d'oxydation de l'aluminium métallique en présence d'ions hydroxyde, sachant que du dihydrogène gazeux est produit. On prendra un coefficient stœchiométrique de 1 pour l'aluminium.
2. Déterminer l'enthalpie standard de la réaction en précisant la démarche et les hypothèses. On considérera que la capacité thermique totale du système (calorimètre + solution) notée  $C$  ne varie pas pendant l'expérience.