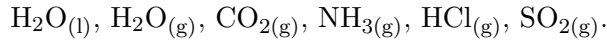
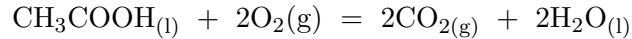


**TD01 : Enthalpie standard de réaction****Restitution du cours****ThCh001. Réactions standard de formation (\*)**

Donner l'équation de la réaction associée à l'enthalpie standard de formation à 25°C des espèces chimiques suivantes :

**ThCh028. Enthalpie standard de réaction (\*)**

Calculer l'enthalpie standard de réaction associée à l'équation bilan :



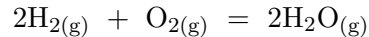
Données : (à  $T_0 = 298,15 \text{ K}$ )

$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)	-393,52	-285,10	-238,86
corps	$\text{CO}_2_{(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(l)}$

Réponses :  $\Delta_r H^\circ = -1118 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

**ThCh029. Énergies de liaison (\*)**

On considère la réaction d'équation-bilan :



Déterminer l'enthalpie standard de réaction à l'aide des données suivantes :

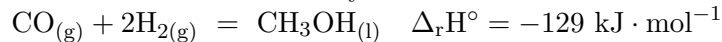
$$\Delta_{diss} H^\circ(\text{O} - \text{H}) = 428 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \Delta_{diss} H^\circ(\text{H} - \text{H}) = 436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$\Delta_{diss} H^\circ(\text{O} = \text{O}) = 495 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Réponses :  $\Delta_r H^\circ = -345 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

**ThCh032. Énergies de liaison (\*)**

On considère la réaction associée à la synthèse du méthanol :



On donne les enthalpies de dissociation (en  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) des liaisons suivantes :

C = O	H - H	C - O	O - H
1080	436	350	463

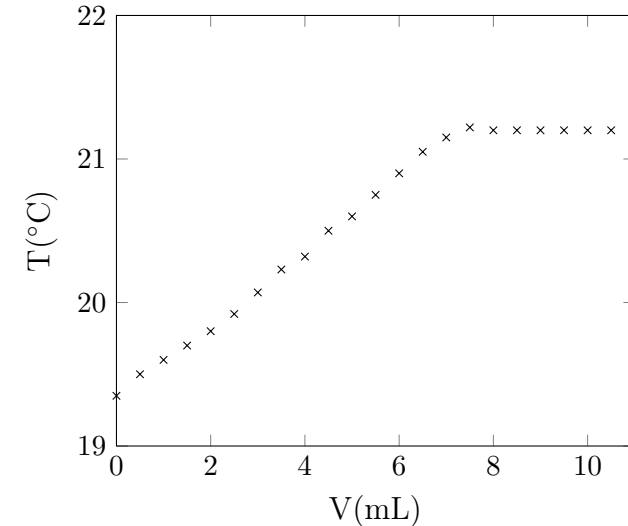
En déduire l'énergie de la liaison C - H.

Réponses :  $D_{\text{C-H}} = 423 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

**Applications du cours****ThCh011. Dosage calorimétrique (\*\*)**

On verse dans un vase Dewar  $v_a = 200 \text{ mL}$  d'une solution d'acide chlorhydrique à une concentration  $c_a$  inconnue.

On verse, par ajouts successifs et à l'aide d'une burette, une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $c_b = 4,00 \text{ mol/L}$  et on mesure la température dans le vase Dewar en fonction du volume de solution titrante ajouté.



On suppose que le système évolue à enthalpie constante.

On donne  $c_{eau} = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$  pour la capacité thermique massique de l'eau et on négligera la capacité thermique du vase Dewar.

1. Écrire la réaction de dosage.
2. Justifier l'allure de la courbe.
3. Montrer que la courbe permet de déterminer la concentration de la solution d'acide chlorhydrique et l'enthalpie standard de réaction associée à la réaction de dosage

Réponses : 1 :  $\text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+ + \text{HO}_{(aq)}^- = 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$  ; 3 :  $c_a = 0,15 \text{ mol/L}$  et  $\Delta_r H^\circ \approx -55 \text{ kJ/mol}$

**ThCh038. Décomposition de l'hydrazine (\*\*)**

Aujourd'hui, l'hydrazine est généralement utilisée seule comme monergol dans les moteurs à faible poussée (mais grande précision) permettant le positionnement sur orbite des satellites. La poussée est alors assurée par décomposition catalytique de l'hydrazine et non par combustion.

L'énergie chimique est fournie par les réactions de décomposition de l'hydrazine liquide en ammoniac et diazote gazeux :  $3\text{N}_2\text{H}_4(l) \rightarrow 4\text{NH}_3(g) + \text{N}_2(g)$

Données :

enthalpie standard de formation (à 298 K) :  $\Delta_f H_{\text{NH}_3(g)}^\circ = -46,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

enthalpie standard de formation (à 298 K) :  $\Delta_f H_{\text{N}_2\text{H}_4(l)}^\circ = 50,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

masse volumique :  $\rho_{\text{N}_2\text{H}_4} = 1,0 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$  ; masse molaire :  $M_{\text{N}_2\text{H}_4} = 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

- Justifier que l'enthalpie standard de formation du diazote gazeux est nulle.
- Déterminer l'enthalpie standard de la réaction de décomposition de l'hydrazine liquide en ammoniac et diazote gazeux.
- La réaction est-elle endothermique ou exothermique ?

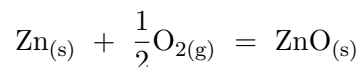
On considère que la variation d'enthalpie  $\Delta H$  due à la décomposition de l'hydrazine est intégralement utilisée pour la propulsion d'un satellite.

- Déterminer l'enthalpie  $\Delta H_0$  libérée par la décomposition d'un volume  $V_0$  d'hydrazine en fonction de  $M_{\text{N}_2\text{H}_4}$ ,  $\rho_{\text{N}_2\text{H}_4}$ ,  $V_0$  et  $\Delta_r H^\circ$ .  
Effectuer l'application numérique pour  $V_0 = 1,0 \text{ L}$ .
- En déduire le volume d'hydrazine à embarquer pour assurer le positionnement (nécessitant une énergie  $E = 24 \text{ MJ}$ ) d'un satellite sur son orbite.

Réponses : 2 :  $\Delta_r H^\circ = -337 \text{ kJ/mol}$  ; 4 :  $\Delta H_0 = \frac{\rho_{\text{N}_2\text{H}_4} V_0}{M_{\text{N}_2\text{H}_4}} \times \frac{|\Delta_r H^\circ|}{3} = 3,5 \text{ MJ}$  ; 5 :  $V = 6,9 \text{ L}$

### ThCh035. Oxydation du zinc (\*\*)

On étudie la réaction du zinc avec le dioxygène de l'air dans les proportions stœchiométriques.



- Calculer l'enthalpie standard de la réaction à 298 K.
- À l'aide d'un bilan enthalpique et en supposant la réaction totale et rapide, déterminer la température finale atteinte par le système.

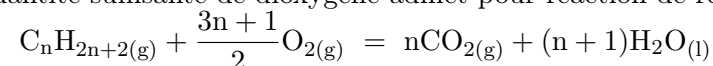
	Zn <sub>(s)</sub>	O <sub>2(g)</sub>	ZnO <sub>(s)</sub>	N <sub>2(g)</sub>
$\Delta_f H^\circ(298 \text{ K})$ en kJ/mol	0	0	-348,1	0
$C_{p,m}^\circ$ en J/mol/K	25,4	29,4	40,3	29,3

Réponses :  $T_f = 3,8 \times 10^3 \text{ K}$

## Pour aller plus loin

### ThCh043. Enthalpie de combustion d'un alcane (\*\*\*)

La combustion d'une mole d'un alcane gazeux, de formule brute générale  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  dans une quantité suffisante de dioxygène admet pour réaction de référence :



On détermine expérimentalement l'enthalpie standard de cette réaction à 298 K :  $\Delta_r H^\circ = -(657n + 251) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

- Justifier cette relation à partir des valeurs suivantes à 298 K :  
enthalpie standard de sublimation du carbone graphite :  
 $\Delta_{sub} H^\circ(\text{C}(\text{graphite})) = 719 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  
enthalpie standard de dissociation de la molécule  $\text{H}_2$  :  
 $\Delta_{dis} H^\circ(\text{H}_{2(g)}) = 435 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  
enthalpies standard de formation :  
 $\Delta_f H^\circ(\text{CO}_{2(g)}) = -392,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = -285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  
énergies moyennes de liaison :  
 $D(\text{C}-\text{C}) = 360 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $D(\text{C}-\text{H}) = 418 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  
Comment expliquer la petite différence obtenue ?
- Calculer la température de flamme adiabatique d'un mélange  $\text{C}_2\text{H}_6(g)/\text{air}$  initialement à 298 K placé à l'air libre où les réactifs sont supposés se trouver en proportions stœchiométriques. La réaction est totale.  
On donne :  
 $C_{p,m}^\circ(\text{CO}_{2(g)}) = 44,22 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  ;  $C_{p,m}^\circ(\text{N}_{2(g)}) = 28,58 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  ;  
 $C_{p,m}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) = 33,60 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  ;  $C_{p,m}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = 75,32 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .  
 $\Delta_{vap} H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 40,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Réponses : 1 :  $\Delta_r H^\circ = -(636,7n + 244,8)$  ; 2 :  $T_f = 2,7 \times 10^3 \text{ K}$

## Extrait sujet de concours

### ThCh048. Biocarburant (Capes, 2018, \*\*\*)

L'éthanol issu de plantes sucrières, a été essentiellement développé comme carburant au Brésil et aux États-Unis. Comme carburant alternatif, il est surtout utilisé en mélange avec de l'essence : l'E10 (10% d'éthanol et 90% d'essence en volume) et marginalement l'E85 (85% d'éthanol et 15% d'essence en volume). Dans les pays européens, l'éthanol est plutôt utilisé sous forme d'ETBE (éthyltertiobutyléther). La France a mis sur le marché les carburants SP95-E10 et E85.

1. Écrire l'équation de combustion complète de l'éthanol liquide en considérant que les produits formés sont en phase vapeur.
2. Calculer le pouvoir énergétique (PE) de l'éthanol, c'est-à-dire l'énergie dégagée à 298 K par la combustion complète d'un kilogramme de combustible.
3. Il est fréquent de lire que l'utilisation du carburant E85 entraîne une surconsommation de carburant. Calculer la surconsommation, exprimée en pourcents, générée par l'utilisation de l'E85 par rapport à un carburant conventionnel.

*Pour cette question, faisant appel à une démarche de résolution de problème, vous pourrez vous appuyer sur les données fournies et sur vos connaissances. Le candidat est invité à consigner ses pistes de recherche et à y consacrer un temps suffisant. La qualité de la démarche choisie et son explicitation seront évaluées tout autant que le résultat final.*

#### Données :

— données relatives à quelques liquides (sous une pression de 1 bar)

composé	densité	masse molaire ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	température d'ébullition ( $^{\circ}\text{C}$ )
éthanol	0,79	46,1	78,5
octane	0,70	114,2	126

— Données thermodynamiques (à 298 K) :

— les enthalpies standard de formation sont supposées indépendantes de la température :

espèce	$\text{CO}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_{(liq)}$	$\text{C}_{(g)}$	$\text{H}_{(g)}$	$\text{O}_{2(g)}$
$\Delta_f H^\circ$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	-393,51	-241,83	-277,69	716,7	218,0	0

— enthalpies moyennes de dissociation de liaison ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) :

liaison	C – H	C – C	H – H
$\Delta_{diss} H^\circ$	415	345	436

— enthalpie standard de sublimation du carbone graphite :

716,7  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;

— enthalpie standard de vaporisation de l'octane : 41,5  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**Réponses :** 2 :  $PE_{eth.} = 26,8 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$  ; 3 : surconsommation de 37%.