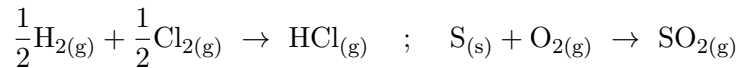
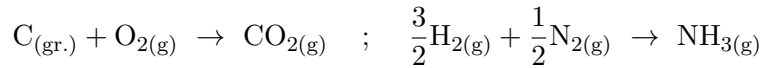
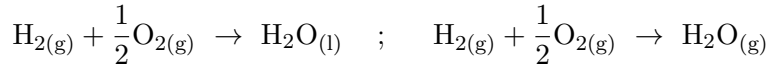


TD01 : Enthalpie standard de réaction (correction)

ThCh001. Réactions standard de formation (*).

La réaction standard correspond à la réaction qui forme une mole de l'espèce à partir de corps purs simples pris dans leur état standard de référence :



ThCh028. Enthalpie standard de réaction (*)

On détermine l'enthalpie standard de réaction à partir des enthalpies standard de formation en appliquant la loi de Hess :

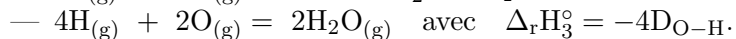
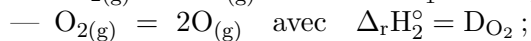
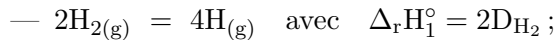
$$\Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 2\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{COOH})$$

Application numérique :

$$\Delta_r H^\circ = 2 \times (-285,10) + 2 \times (-393,52) - (-238,86) \Rightarrow \boxed{\Delta_r H^\circ = -1118 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

ThCh029. Énergies de liaison (*)

Il s'agit de réaliser une suite de réactions permettant de passer des réactifs aux produits en utilisant les énergies de liaison :



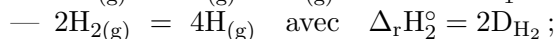
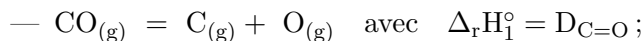
Lors de la dernière étape, on construit (d'où le signe « - ») deux molécules d'eau donc quatre liaisons O-H. On en déduit :

$$\Delta_r H^\circ = 2D_{\text{H}_2} + D_{\text{O}_2} - 4D_{\text{O-H}} = 2 \times 436 + 495 - 4 \times 428$$

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

ThCh032. Énergies de liaison (*)

Il s'agit de réaliser une suite de réactions permettant de passer des réactifs aux produits en utilisant les énergies de liaison :



Lors de la dernière étape, on construit (d'où le signe « - ») la molécule de méthanol constituée de trois liaisons C-H, une liaison O-H et une liaison C-O. On en déduit :

$$\Delta_r H^\circ = D_{\text{C=O}} + 2D_{\text{H}_2} - 3D_{\text{C-H}} - D_{\text{O-H}} - D_{\text{C-O}}$$

On en déduit :

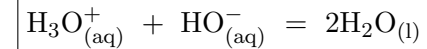
$$D_{\text{C-H}} = \frac{D_{\text{C=O}} + 2D_{\text{H}_2} - D_{\text{O-H}} - D_{\text{C-O}} - \Delta_r H^\circ}{3}$$

Application numérique :

$$D_{\text{C-H}} = \frac{1080 + 2 \times 436 - 463 - 350 - (-129)}{3} \Rightarrow \boxed{D_{\text{C-H}} = 423 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

ThCh011. Dosage calorimétrique (**)

1. Les ions hydroxyde réagissent avec les ions oxonium selon la réaction acido-basique d'équation :



2. On identifie deux portions bien distinctes : une augmentation de la température puis une stagnation.

La réaction de dosage est une réaction exothermique qui va échauffer le milieu, d'où la première phase associée à une augmentation de température.

Au-delà de l'équivalence, la réaction est terminée, la température n'augmente plus.

3. L'équivalence est associée au changement de pente qui se produit pour $V_E = 7,5 \text{ mL}$. À l'équivalence, le nombre de moles d'ions hydroxyde versé est égal au nombre de moles d'ions oxonium présent initialement, c'est à dire :

$$c_a v_a = c_b V_E \Rightarrow c_a = \frac{c_b V_E}{v_a} = \frac{4,00 \times 7,5}{200} = \underline{0,15 \text{ mol/L}}$$

Pour déterminer l'enthalpie standard de réaction, on considère que la solution d'hydroxyde de sodium est introduite en une fois, l'énergie dégagée servant à chauffer le milieu assimilé à de l'eau. En appelant $n_b = c_b V_E$ le nombre de moles de la solution basique versé à l'équivalence :

$$n_b \Delta_r H^\circ + c_{\text{eau}} m_{\text{eau}} \Delta T = 0 \Rightarrow \Delta_r H^\circ = -\frac{c_{\text{eau}} m_{\text{eau}} \Delta T}{n_b}$$

Application numérique :

$$\Delta_r H^\circ = -\frac{4,18 \times 0,207 \times 1,9}{7,5 \times 10^{-3} \times 4,00} \Rightarrow \boxed{\Delta_r H^\circ \simeq -55 \text{ kJ/mol}}$$

ThCh038. Décomposition de l'hydrazine (**)

- À la température considérée, l'état standard de l'azote sous forme de corps pur simple est $N_{2(g)}$, en conséquence $\Delta_f H(N_{2(g)}) = 0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $\Delta_r H^\circ = 4\Delta_f H(NH_3) - 3\Delta_f H(N_2H_4) = 4 \times (-46,2) - 3 \times 50,6$, donc $\Delta_r H^\circ = -337 \text{ kJ/mol}$
- $\Delta_r H^\circ < 0$, la réaction est **exothermique**.
- Commençons par dresser un tableau d'avancement :

	$3N_2H_{4(l)}$	\rightarrow	$4NH_{3(g)}$	$+$	$N_{2(g)}$
état initial	n_1		0		0
état intermédiaire	$n_1 - 3\xi$		4ξ		ξ
état final $\xi_f = n_1/3$	0		$4n_1/3$		$n_1/3$

Pour une enthalpie de réaction $\Delta_r H^\circ$ et un avancement $\xi_f = n_1/3$, la variation d'enthalpie associée à la réaction est :

$$\Delta H = \xi_f \Delta_r H^\circ \Rightarrow \Delta H = \frac{n_1}{3} \Delta_r H^\circ$$

Pour un système thermiquement isolé, la réaction libère l'enthalpie opposée dans le milieu :

$$\Delta H_0 = -\Delta H$$

Il reste à relier le nombre de moles au volume :

$$n_1 = \frac{m_{N_2H_4}}{M_{N_2H_4}} = \frac{\rho_{N_2H_4} V_0}{M_{N_2H_4}}$$

En conséquence :

$$\Delta H_0 = \frac{\rho_{N_2H_4} V_0}{M_{N_2H_4}} \times \frac{-\Delta_r H^\circ}{3}$$

Application numérique :

$$\Delta H = \frac{1 \times 1}{32 \times 10^{-3}} \times \frac{336,6 \times 10^3}{3} \Rightarrow \Delta H = 3,5 \text{ MJ}$$

- Une simple proportionnalité conduit à $V = 24/3,5$, c'est à dire $V = 6,9 \text{ L}$.

ThCh035. Oxydation du zinc (**)

- $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(ZnO_{(s)}) \Rightarrow \Delta_r H^\circ = -348,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- On appelle n_0 la quantité initiale de $Zn_{(s)}$ et $n_0/2$ celle de $O_{2(g)}$ (proportions stœchiométriques). Il faut penser à tenir compte de la quantité de diazote, quatre fois plus présent que le dioxygène dans l'air ambiant. On dresse alors un tableau d'avancement pour cette réaction supposée totale :

$Zn_{(s)}$	$+$	$\frac{1}{2}O_{2(g)}$	\rightarrow	$ZnO_{(s)}$	$N_{2(g)}$
n_0		$n_0/2$		0	$2n_0$
$n_0 - \xi$		$(n_0 - \xi)/2$		ξ	$2n_0$
0		0		n_0	$2n_0$

On considère que la réaction a lieu à la température T_0 pour un avancement final $\xi_f = n_0$ et qu'ensuite l'énergie libérée par la réaction sert à échauffer les entités présentes à l'état final :

$$\rightarrow \Delta H_{reac.} = n_0 \Delta_r H^\circ$$

$$\rightarrow \Delta H_{ech.} = [n_0 C_{p,m}^\circ(ZnO) + 2n_0 C_{p,m}^\circ(N_2)] \times (T_f - T_0)$$

Pour ce système isolé, la variation d'enthalpie est nulle :

$$\Delta H_{reac.} + \Delta H_{ech.} = 0 \Rightarrow T_f = T_0 - \frac{\Delta_r H^\circ}{n_0 C_{p,m}^\circ(ZnO) + 2n_0 C_{p,m}^\circ(N_2)}$$

Application numérique :

$$T_f = 298 - \frac{(-348,1 \times 10^3)}{40,3 + 2 \times 29,3} \Rightarrow T_f = 3817 \text{ K}$$

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

- Pour estimer la valeur de l'enthalpie de réaction à partir des données fournies, il faut envisager une suite de réactions permettant de passer des réactifs aux produits :

— Casser l'alcane en ses briques élémentaires atomiques :



— Amener les espèces dans leurs états standard de référence (pour pouvoir utiliser ensuite les enthalpies standard de formation) :

$$nC_{(g)} = nC_{(gr.)} \quad \Delta_r H_2^\circ = -n\Delta_{sub}H^\circ(C_{(gr.)})$$

$$(2n+2)H_{(g)} = (n+1)H_{2(g)} \quad \Delta_r H_3^\circ = -(n+1)\Delta_{dis}H^\circ(H_{2(g)})$$

— Former les produits avec les corps purs pris dans leur état standard :

$$nC_{(gr.)} + nO_{2(g)} = nCO_{2(g)} \quad \Delta_r H_4^\circ = n\Delta_f H^\circ(CO_{2(g)})$$

$$(n+1)H_{2(g)} + \frac{n+1}{2}O_{2(g)} = (n+1)H_2O_{(l)} \quad \Delta_r H_5^\circ = (n+1)\Delta_f H^\circ(H_2O_{(g)})$$

On en déduit alors pour l'enthalpie standard de réaction :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r H_1^\circ + \Delta_r H_2^\circ + \Delta_r H_3^\circ + \Delta_r H_4^\circ + \Delta_r H_5^\circ$$

Ce qui donne pour l'application numérique :

$$\Delta_r H^\circ = n \times [360 + 2 \times 418 - 719 - 435 + (-392,9) + (-285,8) - 360 + 2 \times 418 - 435 + (-285,8)]$$

$$\Delta_r H^\circ = -(636,7n + 244,8)$$

L'écart avec la valeur de l'énoncé peut venir du fait que le calcul est fait à 298 K alors que les énergies de liaison sont en toute rigueur extrapolées à 0 K.

2. On considère la réaction entre l'éthane et dioxygène de l'air. On appelle n_0 la quantité de matière initiale d'éthane, les proportions stœchiométriques imposant $7n_0/2$ pour la quantité initiale de dioxygène, il ne faut pas oublier la présence de diazote, quatre fois plus présent que le dioxygène dans l'air ambiant.

$C_2H_6(g)$	+	$7/2O_2(g)$	\rightarrow	$2CO_2(g)$	+	$3H_2O(l)$		$N_2(g)$
n_0		$7n_0/2$		0		0		$14n_0$
$n_0 - \xi$		$7(n_0 - \xi)/2$		2ξ		3ξ		$14n_0$
0		0		$2n_0$		$3n_0$		$14n_0$

Pour ce système calorifugé, l'énergie libérée par la réaction va servir à chauffer les produits ;

$$\rightarrow \Delta H_{reac.} = n_0 \Delta_r H^\circ$$

\rightarrow dans l'hypothèse où la température finale est supérieure à $T_{vap} = 373$ K, il faut prendre en compte la vaporisation de l'eau :

$$\Delta H_{ech.} = [2n_0 C_p(CO_2) + 14n_0 C_p(N_2)](T_f - T_0) + 3n_0 C_p(H_2O(l))(T_{vap} - T_0) + 3n_0 C_p(H_2O(g))(T_f - T_{vap}) + 3n_0 \Delta_{vap} H^\circ(H_2O)$$

Pour le calcul de l'enthalpie de réaction, on utilise la formule de l'énoncé avec $n = 2$, ce qui donne pour l'équation numérique vérifiée par T_f :

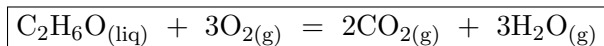
$$1565 \times 10^3 = 589,36 \times T_f - T_0 \times 714,52 + T_{vap} \times 125,16 + 122,1 \times 10^3$$

C'est à dire :

$$T_f = 2730 \text{ K}$$

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

1. La combustion de l'éthanol conduit à la formation de dioxyde de carbone et d'eau :



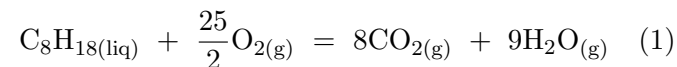
2. On détermine l'enthalpie de réaction à l'aide des enthalpies de formation :

$$\Delta_r H^\circ = 2 \times (-393,51) + 3 \times (-241,83) - 1 \times (-277,69) = -1234,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

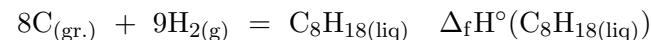
Compte tenu de la masse molaire de l'éthanol, on en déduit son pouvoir énergétique :

$$PE = \frac{|\Delta_r H^\circ|}{M} = \frac{1234,8 \times 10^3}{46,1 \times 10^{-3}} \Rightarrow PE = 26,8 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

3. L'idée est de déterminer le pouvoir calorifique de l'octane associé à la réaction :



Pour déterminer cette enthalpie de réaction, il est nécessaire de connaître l'enthalpie standard de formation de l'octane liquide associée à la réaction :



Pour cela on imagine un « trajet » utilisant les données de l'énoncé :

$$\begin{aligned} - 8C_{(gr.)} + 9H_{2(g)} &= 8C_{(g)} + 18H_{(g)} \\ \Delta_r H_1^\circ &= 8\Delta_{sub} H^\circ(C) + 9\Delta_{diss} H^\circ(H - H) \\ - 8C_{(g)} + 18H_{(g)} &= C_8H_{18(g)}, \\ \Delta_r H_2^\circ &= -7\Delta_{diss} H^\circ(C - C) - 18\Delta_{diss} H^\circ(C - H) \\ - C_8H_{18(g)} &= C_8H_{18(liq)}, \quad \Delta_r H_3^\circ = -\Delta_{vap} H^\circ(C_8H_{18}) \end{aligned}$$

En conséquence :

$$\Delta_f H^\circ(C_8H_{18}) = \Delta_r H_1^\circ + \Delta_r H_2^\circ + \Delta_r H_3^\circ$$

$$\Delta_f H^\circ(C_8H_{18}) = 8 \times 716,7 + 9 \times 436 - 7 \times 345 - 18 \times 415 - 41,5$$

$$\Delta_f H^\circ(C_8H_{18}) = -268,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On en déduit alors l'enthalpie de réaction de la combustion de l'éthanol liquide (réaction 1) :

$$\Delta_r H^\circ = 8 \times (-393,51) + 9 \times (-241,83) - (-268,9) = -5056 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Ce qui donne pour le pouvoir énergétique de l'octane :

$$PE_{oct.} = \frac{5056 \times 10^3}{0,1142} \Rightarrow PE_{oct.} = 44,3 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

On ramène alors les grandeurs par litre en utilisant la masse volumique des corps :

$$PE_{eth.} = 21,2 \text{ MJ} \cdot L^{-1} \quad \text{et} \quad PE_{oct.} = 31,0 \text{ MJ} \cdot L^{-1}$$

— 1 litre d'octane libère 31 MJ ;

— 1 litre de E85 libère $0,85 \times 21,2 + 0,15 \times 31,0 = 22,7$ MJ

Comme $31/22,7 = 1,37$, il faudra donc $\boxed{37\%}$ de volume en plus de E85 par rapport à l'octane pour libérer la même énergie.