

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

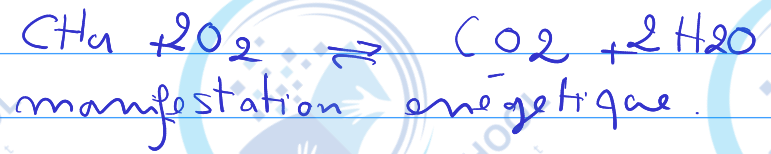
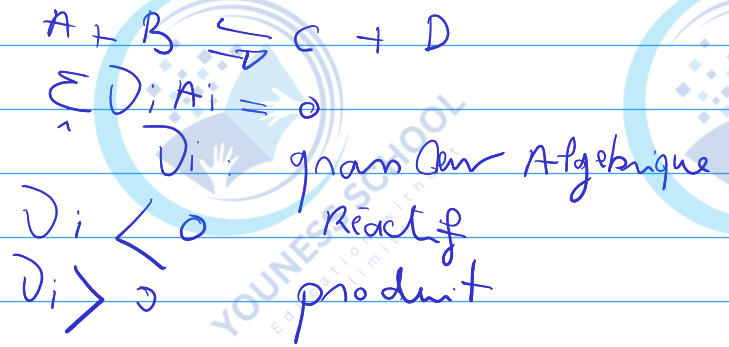
2.1 Aspect thermodynamique des réactions redox

2.2 Approche qualitative de la cinétique des réactions redox

2.3 Phénomène de corrosion humide

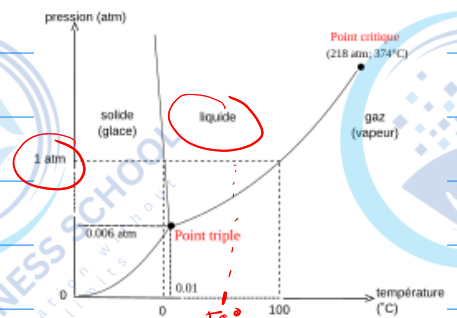
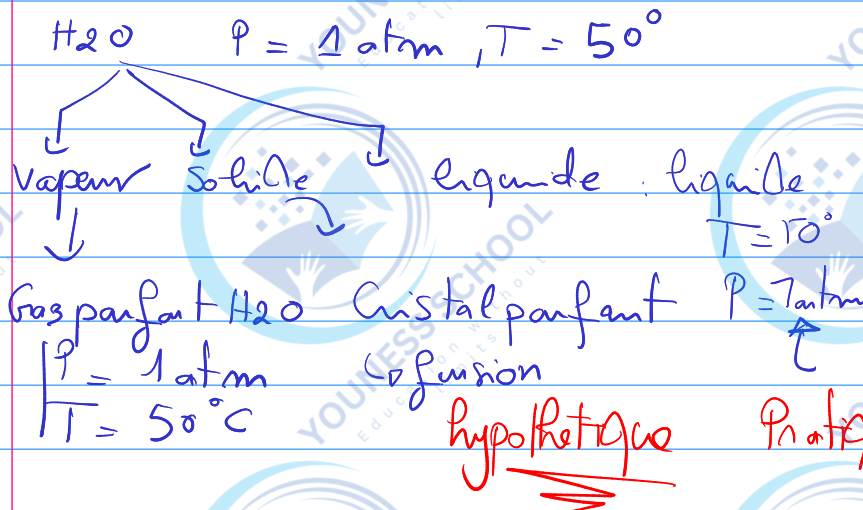
2.4 Énergie chimique et énergie électrique : conversion et stockage

Grandeurs de réaction



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 p_0 , avec $p_0 = 1,0 \text{ bar} = 1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.



H : enthalpi extensive

proportionnelle à la quantité de la matière

$$H = \sum_i n_i H_{m,i}$$



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

$$\begin{cases} H = \sum (n_{i0} + \nu_i \xi) H_{m,i} \\ X = \sum (n_{i0} + \nu_i \xi) X_{m,i} \end{cases}$$

Δ_r : operateur de l'entree $\rightarrow$ Grand Der d'une Reaction

$$\Delta_r = \frac{\partial}{\partial \xi} \Big|_{P,T}$$

$$\Delta_r H = \frac{\partial H}{\partial \xi} \Big|_{P,T}$$

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

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

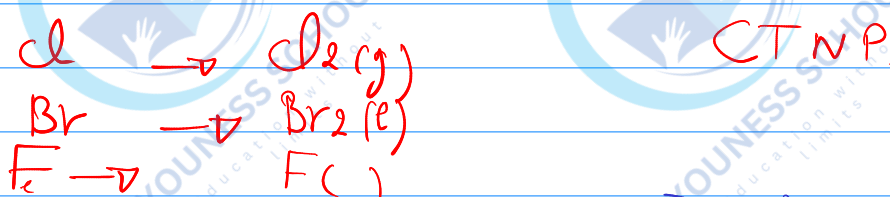
Tableau périodique des éléments chimiques

Groupe → I A
 Période ↓

1 H
 2 He
 3 Li
 4 Be
 5 B
 6 C
 7 N
 8 O
 9 F
 10 Ne
 11 Na
 12 Mg
 13 Al
 14 Si
 15 P
 16 S
 17 Cl
 18 Ar
 19 K
 20 Ca
 21 Sc
 22 Ti
 23 V
 24 Cr
 25 Mn
 26 Fe
 27 Co
 28 Ni
 29 Cu
 30 Zn
 31 Ga
 32 Ge
 33 As
 34 Se
 35 Br
 36 Kr
 37 Rb
 38 Sr
 39 Y
 40 Zr
 41 Nb
 42 Mo
 43 Tc
 44 Ru
 45 Rh
 46 Pd
 47 Ag
 48 Cd
 49 In
 50 Sn
 51 Sb
 52 Te
 53 I
 54 Xe
 55 Cs
 56 Ba
 57-71 Lanthanides
 72 Hf
 73 Ta
 74 W
 75 Re
 76 Os
 77 Ir
 78 Pt
 79 Au
 80 Hg
 81 Tl
 82 Pb
 83 Bi
 84 Po
 85 At
 86 Rn
 87 Fr
 88 Ra
 89-103 Actinides
 104 Rf
 105 Db
 106 Sg
 107 Bh
 108 Hs
 109 Mt
 110 Ds
 111 Rg
 112 Cn
 113 Nh
 114 Fl
 115 Mc
 116 Lv
 117 Ts
 118 Og

119 La
 120 Ce
 121 Pr
 122 Nd
 123 Pm
 124 Sm
 125 Eu
 126 Gd
 127 Tb
 128 Dy
 129 Ho
 130 Er
 131 Tm
 132 Yb
 133 Lu
 134 Ac
 135 Th
 136 Pa
 137 U
 138 Np
 139 Pu
 140 Am
 141 Cm
 142 Bk
 143 Cf
 144 Es
 145 Fm
 146 Md
 147 No
 148 Lr

Métaux: Alcalins, Alcalino-terreux, Lanthanides, Actinides, Métaux de transition, Métaux pauvres, Métalloïdes
 Non métaux: Autres non-métaux, Halogènes, Gaz nobles, Non classés
 primordial, désintégration d'autres éléments, synthétique



$$\Delta_r H^\circ = \frac{\partial}{\partial \xi} \sum_i (n_{i0} + \nu_i \xi) H_{m,i}$$

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i H_{m,i}$$

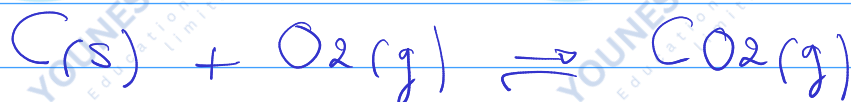
$$\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S_{m,i}$$

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

$$\Delta_r H^\circ = \sum \nu_i H_{m,i}^\circ$$

la loi de Hess.

$$\begin{array}{l} \text{Somme} \\ H_{m,i} \rightarrow \Delta_f H_i^\circ \quad \text{KJ.mol}^{-1} \\ \text{graphique.} \end{array}$$

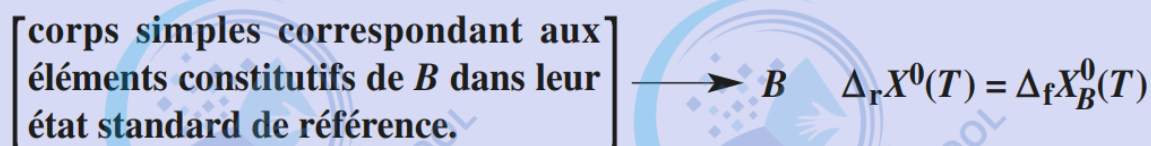


$$\Delta_r H^\circ = H_{m,i}(\text{CO}_2\text{g}) - H_{m,i}(\text{O}_2\text{g}) - H_{m,i}(\text{Cs})$$

$$\Delta_r H^\circ = H_{m,i}(\text{CO}_2)$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) = H_{m,i}(\text{CO}_2)$$

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 :



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. $\text{NO (g)} + 1/2 \text{O}_2 \text{ (g)} = \text{NO}_2 \text{ (g)}$
- b. $\text{N (g)} + \text{O}_2 \text{ (g)} = \text{NO}_2 \text{ (g)}$
- c. $\text{N (g)} + 2 \text{O (g)} = \text{NO}_2 \text{ (g)}$
- d. $1/2 \text{N}_2 \text{ (g)} + 1/2 \text{O}_2 \text{ (g)} = \text{NO (g)}$
- e. $\text{CaO (s)} + \text{CO}_2 \text{ (g)} = \text{CaCO}_3 \text{ (s)}$
- f. $\text{Na (s)} + 1/2 \text{Cl}_2 \text{ (g)} = \text{NaCl (s)}$
- g. $\text{Ca (s)} + \text{C (graphite)} + 3/2 \text{O}_2 \text{ (g)} = \text{CaCO}_3 \text{ (s)}$
- h. $\text{Na (s)} + 1/2 \text{Cl}_2 \text{ (g)} = \text{NaCl (liq)}$

→ de formation.

→ de formation.

→ formation de formation.

application 2

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.

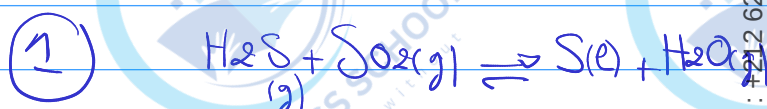
2) Pourquoi l'enthalpie standard de formation du soufre liquide n'est-elle pas nulle ?

Données : $\Delta_f H^\circ$ (kJ, mol⁻¹) à 298 K :

$\text{SO}_2 \text{ (g)} : -298,8$; $\text{H}_2\text{O (g)} : -241,8$;

$\text{H}_2\text{S (g)} : -20,6$; $\text{S (l)} : +11,8$.

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



$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ (\text{S}) + \Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{O})$$

$$= \Delta_f H^\circ (\text{SO}_2) + \Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{S})$$

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

$\Delta_r H^\circ < 0$ exothermique

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

influence de la température sur l'enthalpie

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

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 admettons-nous dans tous les cas que :

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

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

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

$$\frac{\partial \Delta_r H^\circ}{\partial T} = \sum_i \nu_i C_{p,mi} =$$

$$C_p^\circ = \sum_i \nu_i C_{p,mi} = \sum_i (\nu_{i0} + \nu_i \epsilon) C_{p,mi}$$

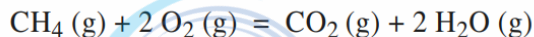
$$\Delta_r \rightarrow \frac{\partial}{\partial \epsilon} \rightarrow \Delta_r C_p^\circ = \frac{\partial \sum_i (\nu_{i0} + \nu_i \epsilon) C_{p,mi}}{\partial \epsilon}$$

$$\Delta_r C_p^\circ = \sum_i \nu_i C_{p,mi}$$

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

application 3

Déterminer l'enthalpie standard de la réaction à 1500 °C pour la combustion du méthane selon le bilan :



sachant que pour cette réaction à 25 °C $\Rightarrow T_1$

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

Données :

espèces	CH ₄ (g)	H ₂ O(g)	O ₂ (g)	CO ₂ (g)
$C_{p,m}^0$ (J · K ⁻¹ · mol ⁻¹)	35,3	33,6	29,9	37,1

$$\Delta_r H(T_2 = 1500^\circ) = -758,2 \times 10^3 + 9,2(1500 - 29)$$

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

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

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

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

$$\Delta_r C_p = \sum \nu_i C_{p,m} = 2C_p(\text{H}_2\text{O}) + C_p(\text{CO}_2) - C_p(\text{CH}_4) - 2C_p(\text{O}_2) = 9,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial \sum \nu_i S_{m,i}}{\partial T} = \sum \nu_i \frac{\partial S_{m,i}}{\partial T}$$

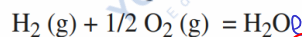
$$C_p = \sum \nu_i \frac{C_{p,m,i}}{T}$$

$$S_{m,i} = \frac{H_{m,i}}{T}$$

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

application 4

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



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 :

$$C_{p,m}^0(\text{H}_2, \text{g}) = 28,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_{p,m}^0(\text{O}_2, \text{g}) = 29,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_{p,m}^0(\text{H}_2\text{O}, \ell) = 75,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_{p,m}^0(\text{H}_2\text{O}, \text{v}) = 33,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$S_m^0(\text{H}_2, \text{g}) = 130,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$S_m^0(\text{O}_2, \text{g}) = 205 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$S_m^0(\text{H}_2\text{O}, \ell) = 69,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{vap}} H^0(\text{H}_2\text{O}, 373 \text{ K}) = 40,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^0(T_1 = 25^\circ) = S_m(\text{H}_2\text{O}, \ell)$$

$$- \frac{1}{2} S_m(\text{O}_2, \text{g}) - S_m(\text{H}_2, \text{g})$$

$$\Delta_r S^0(T = 25^\circ) = -163,2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r S^0(T_2) = \Delta_r S^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r C_p}{T} dT$$

$$\Delta_r S(T_2) = \Delta_r S(T_1) + \Delta_r C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

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

$$\Delta_r C_p = C_p(\text{H}_2\text{O}, \ell) - \frac{1}{2} C_{p,\text{O}_2} - C_p(\text{H}_2, \text{g})$$

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

$298 \rightarrow 373\text{K} = 100^\circ\text{C} \rightarrow \text{Vaporisation} \rightarrow 373\text{K} \rightarrow 423\text{K}$

$$\Delta R^{\circ} = (-48, 19 \text{ J}) \text{ K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Pour toute demande/question, merci de nous contacter sur WTSP au : +212 625-197515

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

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

$$W_{1 \rightarrow 2} = - \int_1^2 p_{\text{ext}} dV$$

$$= - p_{\text{ext}} \int dV$$

$$= - p_{\text{ext}} (V_2 - V_1)$$

$$= - p_2 V_2 + p_1 V_1$$

isobare + monobare
 $p = p_{\text{ext}} = p_2$
 $p_{\text{ext}} = p_2 = p_1$

$$U_2 - U_1 = - p_2 V_2 + p_1 V_1 + Q_{1 \rightarrow 2}$$

$$(U_2 + p_2 V_2) - (U_1 + p_1 V_1) = Q_{1 \rightarrow 2}$$

$$H_2 - H_1 = Q_{1 \rightarrow 2}$$

$$\Delta H = Q_{1 \rightarrow 2} \quad (j)$$

$$\Delta_r H \quad (j \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\Delta H = \varepsilon \Delta_r H$$

$$j \cdot \text{mol}$$

$$j \cdot \text{mol}^{-1}$$

Δ : variation
 $\frac{\Delta_r}{\partial \varepsilon}$: opérateur de Lewis

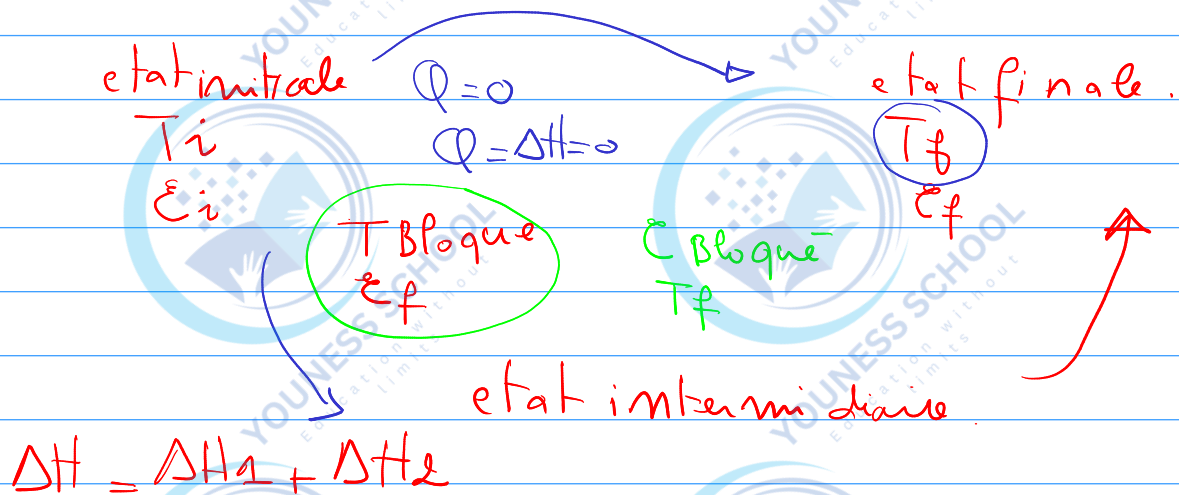
$$p = p_2$$

↓
 flamme.

température de flamme

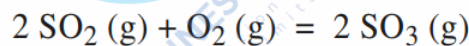
Par définition :

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 % O₂ et 80 % N₂), initialement à 298 K, on réalise, dans un réacteur adiabatique et isobare, la conversion totale de SO₂ en SO₃ selon la réaction d'équation :



état

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

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

espèces	O ₂ (g)	N ₂ (g)	SO ₂ (g)	SO ₃ (g)
C_{pm}^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	34,2	31,2	51,1	76,6

L'enthalpie standard de réaction à 298 K est :

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

azote

$$\Delta_{\text{c}} H^0 = \epsilon \cdot \Delta_r H^0$$

$$\Delta_{\text{ph}} H = \Delta_r C_p dT$$

$$\Delta_r C_p = -0,3 \times C_p(\text{O}_2) + C_p(\text{SO}_3) + 3,2 \times C_p(\text{N}_2)$$

$$\Delta_r C_p = 166,18$$

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

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

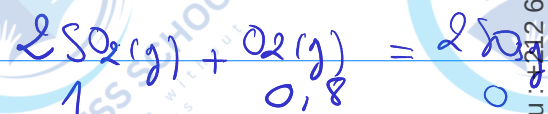
$$\epsilon \Delta_r H + \Delta_r C_p (T_f - T_i) = 0$$

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

$$\Delta H = 0$$

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

transformation chimique : échauffement ou augmentation de la Température



$$1 - 2 \left\{ \quad \frac{1}{2} - \left\{ \quad 2 \right\} \right.$$

$$\epsilon = 0,5$$

$$\begin{cases} n(\text{SO}_2) = 0 \\ n(\text{O}_2) = 0,8 - 0,1 = 0,7 \\ n(\text{SO}_3) = 1 \\ n(\text{N}_2) = 3,2 \text{ mols} \end{cases}$$

$$T_f = T_i - \frac{\varepsilon \times \Delta r_H}{\Delta r_G} \quad \text{Loi de Fourier}$$

$T_f \nearrow T_f = 800 \text{ K}$

enthalpie standard de réaction et changement d'état

• Te on utilise la loi de Kirchhoff:

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

$\sum_i \nu_i A_i = 0$

A_k : l'état solide $\rightarrow$ l'état liquide $T_{f,k}$

↳ $T_{f,k}^-$ $T_{f,k}^+$

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

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

$T_{fus,k}$

Repture.

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

$$\Delta_{fus} H > 0 \quad \nu_k > 0 \quad \nu_k \Delta_{fus} H_k^\circ > 0 \text{ (Produit)}$$

$$\text{Réactifs} \quad \nu_k < 0 \quad \nu_k \Delta_{fus} H_k^\circ < 0$$

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 $T_{ch,k}$, l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ varie brusquement de la quantité ν_k . Ainsi, on a :

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

● **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 $T_{1 \rightarrow 2}$:

* l'enthalpie standard de réaction est discontinue :

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

* l'entropie standard de réaction est discontinue :

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

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

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

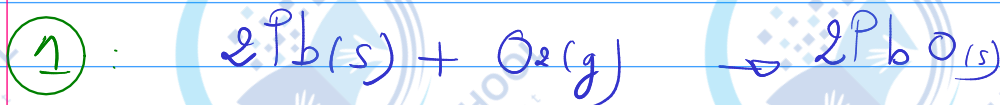
3) Le plomb fond à 327°C et $\Delta_{\text{fus}} H^0(\text{Pb}) = 5,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ donner l'expression de $\Delta_r H^0(T)$ pour $T \geq T_{\text{fus}}$.

4) Tracer la courbe $\Delta_r H^0 = f(T)$ dans l'intervalle $(298 \text{ K} ; 1000 \text{ K})$.

Données :

$C_p^0 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ dans l'intervalle $(298 \text{ K} ; 1000 \text{ K})$:

Pb (s) : 27 ; Pb (l) : 29 ; O_2 (g) : 32 ; PbO (s) : 49.



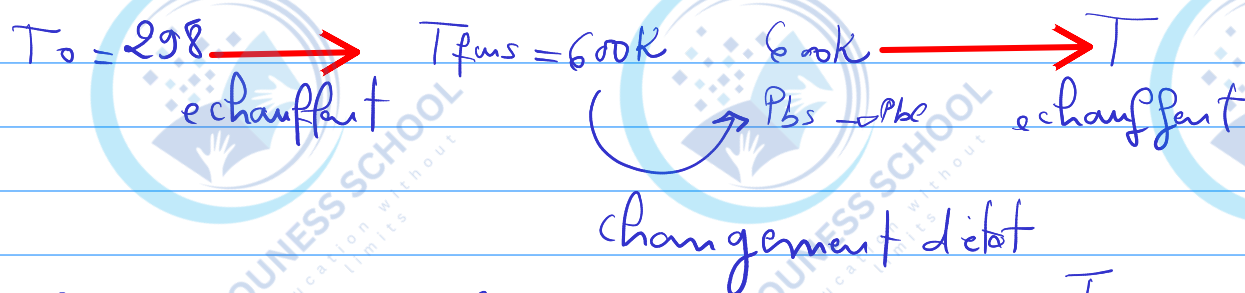
② : $\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta_r C_p^0 dT$

$$\Delta_r C_p^0 = 2C_p(\text{PbO(s)}) - C_p(\text{O}_2\text{g}) - 2C_p(\text{Pb(s)})$$

$$\Delta_r C_p^0 = 2 \times 49 - 32 - 2 \times 27 = 12 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r H^0(T) = -443,4 + 12(T - 298)$$

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



$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(298) + \int_{298}^{600} \Delta_r C_p^0 dT + 2(\text{Pb}) \times \Delta_{\text{fus}} H^0 + \int_{600}^T \Delta_r C_p^0 dT$$

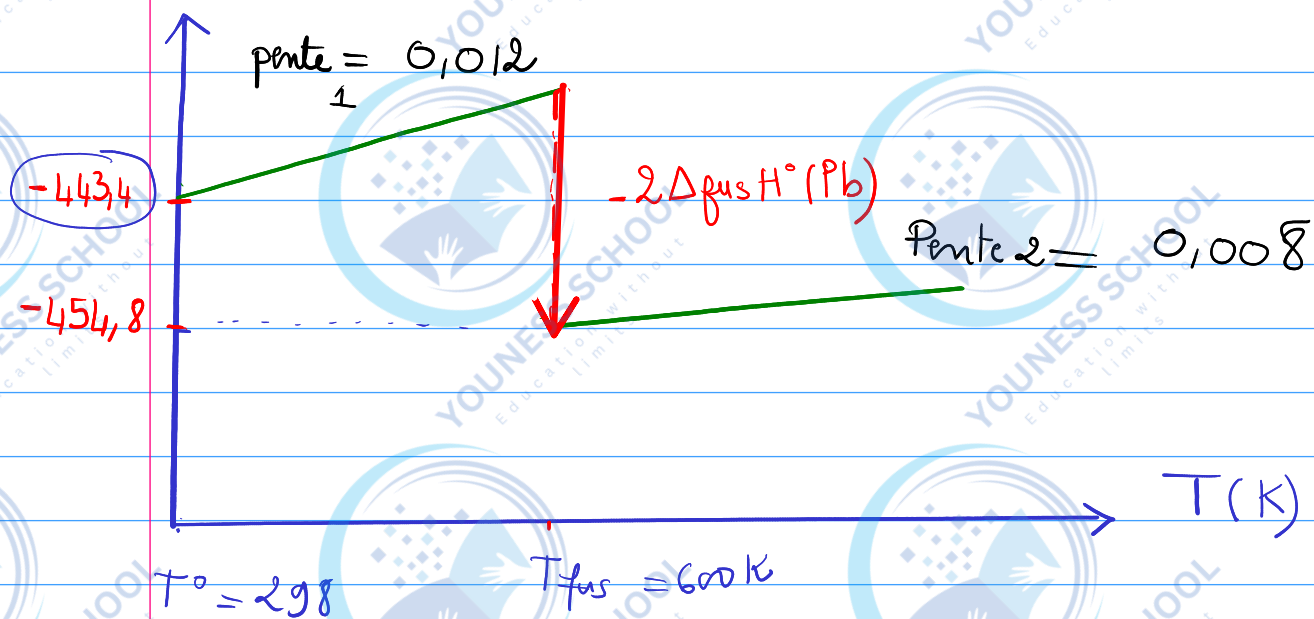
$$\Delta_r C_p^0 = 12 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r C_p^0 = 8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r H^0 = -443,4 \times 10^3 + 12(600 - 298) - 2 \times 5,1 + 8(T - 600)$$

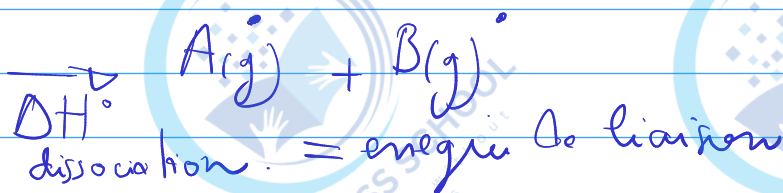
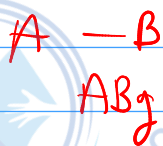
$$\Delta_r H^\circ = (-445,7 + 0,008T) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^\circ(T) \text{ (KJ/mol)}$$

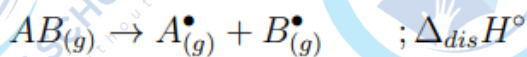


Enthalpie standard de dissociation de liaison

AB



Remarque $\left\{ \begin{array}{l} \Delta_{\text{diss}} H^\circ \\ T = 0K \end{array} \right\} = 0$



• Remarques :

- * En toute rigueur, cette grandeur est définie à $T = 0K$.
- * $\Delta_{\text{dis}} H^\circ > 0$, il faut bien évidemment fournir de l'énergie pour casser la liaison.

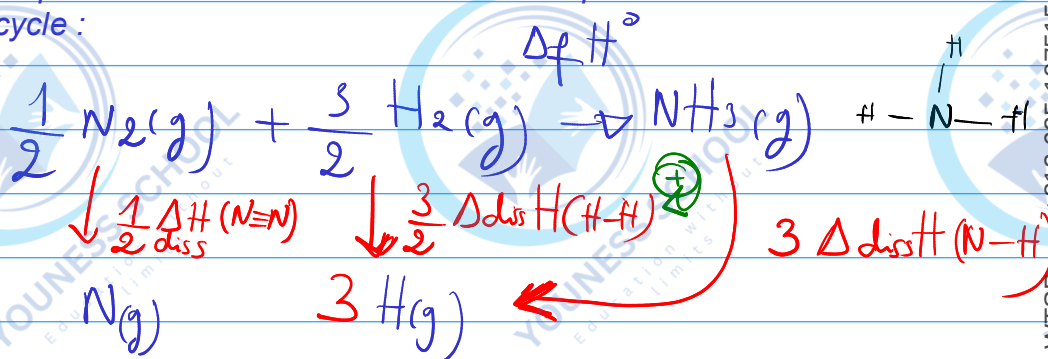
• **Application :**

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

* **Données :**

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

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



$$\Delta_f H^\circ = 3 \Delta_{dis} H(N-H) - \frac{3}{2} \Delta_{dis} H(H-H) - \frac{1}{2} \Delta_{dis} H(N \equiv N)$$

$$\Delta_f H^\circ(NH_3) = -3 \Delta_{dis} H(N-H) + \frac{3}{2} \Delta_{dis} H(H-H) + \frac{1}{2} \Delta_{dis} H(N \equiv N)$$

$$= -38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^\circ = \sum \Delta_f H^\circ(\text{Produits}) - \sum \Delta_f H^\circ(\text{Réactifs}) \quad \text{Hess}$$

Le résultat mis en évidence dans cette application est général :

Pour une réaction se déroulant en phase gazeuse :

$$\Delta_r H^\circ \approx \sum E(\text{liaisons rompues}) - \sum E(\text{liaisons formées})$$

↑
Réactifs

↑
Produits

Extraits des concours

Exercice 1

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

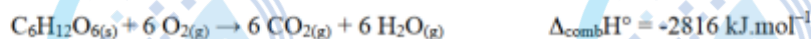
Sachant que par par hydrolyse enzymatique, le glucose (sucre à six atomes carbone de formule brute $C_6H_{12}O_6(s)$) est transformé en éthanol lors d'une étape de fermentation utilisant des levures.

- 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 $T_i = 298,0$ K. À la fin de l'expérience, l'eau du calorimètre est à la température $T_f = 318,0$ 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

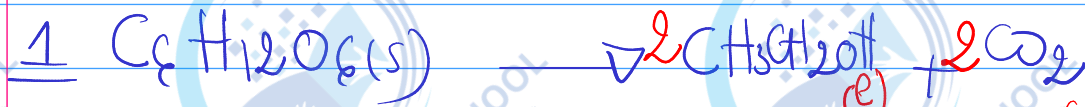
Enthalpies standard de formation, entropies standard et capacités calorifiques molaires standard (à 298 K):

	$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	S_m° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	$C_{p,m}^\circ$ (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 :



Exemple 1



$$\Delta_r H^\circ = \sum \Delta_f H^\circ(\text{produits}) - \sum \Delta_f H^\circ(\text{réactifs})$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) ??$$

on cherche $\Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)$ en utilisant la réaction de combustion :

$$\Delta_r H^\circ_{\text{comb}} = 6 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 6 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = -\Delta_r H^\circ_{\text{comb}} + 6 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 6 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2)$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = -1000 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^\circ = 2 \times \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) + 2 \Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)$$

$$\Delta_r H^\circ = -342 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$$

exothermique. (Temp $\approx 80^\circ\text{C}$)

CO₂ → effet de serre

$$\Delta H = 0$$

calorimétrie

ΔH
 Transformation chimique
 T_f T_i
 ϵ

$\Delta_2 H$
 Transformation physique
 ϵ
 T change

$$\Delta_2 H = \epsilon \Delta_r H^\circ$$

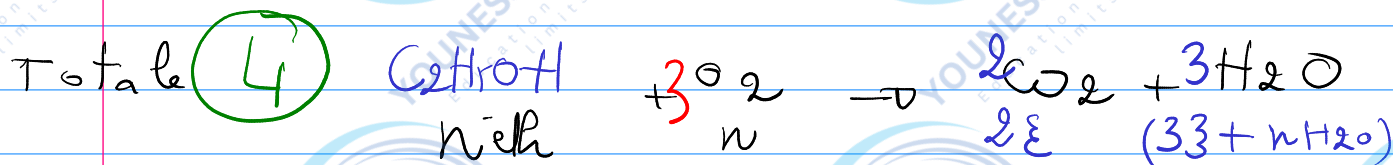
joule
 T
 mole

$\Delta_r H^\circ$
 $J \cdot mol^{-1}$

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

- adiabatique $\Delta H = 0$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$



ϵ

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

$$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon = n(\text{ethanol}) = \frac{3}{46} = 0,065 \text{ mol} \\ n(H_2O) = \frac{m}{18} = \frac{1000}{18} = 55,55 \text{ mol} \end{array} \right.$$

$$0 = n_{\text{ethanol}} \times \Delta_r H^\circ + \Delta_r H_{\text{phys}}$$

Il faut prendre : $2n_{\text{eth}}$ CO_2
 $(3n_{\text{eth}} + n_{\text{eau}})$ H_2O

ans : $0,2 \rightarrow CO_2$
 $0,18 \rightarrow H_2O$

$3n_{\text{eth}} \rightarrow 0,2$
 $n_{\text{eth}} \rightarrow 0,18$

$12n_{\text{eth}}$
 $n = 12$

(N₂)

$$Q = n_{\text{ell}} \times \Delta_r H_f^\circ + \Delta_{\text{cp}} \Delta T$$

$$0 = n_{\text{ell}} \times \Delta_r H_f^\circ + (2 n_{\text{ell}} \times c_p \text{CO}_2 + (n_{\text{eau}} + 3 n_{\text{ell}}) c_p \text{H}_2\text{O} + 12 n_{\text{ell}} \times c_p (\text{N}_2)) \times \Delta T$$

$$0 = \Delta_r H_f^\circ + (2 c_p (\text{CO}_2) + (\frac{n_{\text{eau}}}{n_{\text{ell}}} + 3) c_p \text{H}_2\text{O} + 12 c_p (\text{N}_2)) (\Delta T)$$

$$\Delta_r H_f^\circ = - \Delta T (2 c_p \text{CO}_2 + (\frac{n_{\text{eau}}}{n_{\text{ell}}} + 3) c_p \text{H}_2\text{O} + 12 c_p \text{N}_2)$$

$$\text{AN : } \Delta_r H_f^\circ = - 20 (2 \times 37 + (3 + \frac{17,17}{0,065}) \times 75 + 12 \times 29)$$

$$\Delta_r H_f^\circ = - 1294 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r H = 3 \times \Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{O})_l + 2 \Delta_f H^\circ \text{CO}_2 - \Delta_f H^\circ \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$$

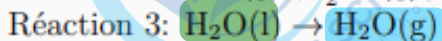
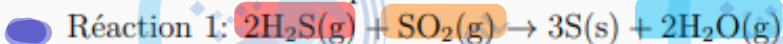
$$\Delta_r H = - 1370 < 0 \text{ calorimétrie}$$

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

Exercice 2

Concours Communs Polytechniques (PSI) (2011)

- 1 Calculer par la méthode algébrique, l'enthalpie de formation de $\text{SO}_2(\text{g})$ à 298 K, connaissant l'enthalpie des trois réactions suivantes à 298 K.



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

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

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

- 2 Le dioxyde de soufre peut réagir avec le dioxygène pour donner l'équilibre suivant :
Réaction 4: $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{SO}_3(\text{g})$

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 :

$$\text{en } \% = \frac{1207 - 1181}{1181}$$

+1300K

T(K)	$\Delta_r H^\circ (\text{kJ/mol})$	$\Delta_r S^\circ (\text{J/K/mol})$	% $\Delta_r H$	% $\Delta_r S$
300	-197,8	-188,0	0%	0%
800	-201,7	-195,7	1,9%	3,9%
1000	-203,2	-197,4	2,7%	4,8%
1600	-207,9	-201,0	4,9%	6,1%

- a Justifier le signe de $\Delta_r S^\circ$. $\Delta_r S^\circ < 0$
- 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. $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$
- d Déterminer les constantes d'équilibre à chacune des températures. $K = \exp \frac{-\Delta_r G^\circ}{RT}$
- e Pour quelle température la réaction est-elle totale ?

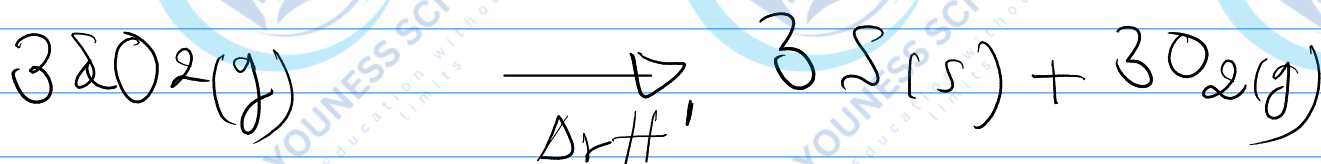
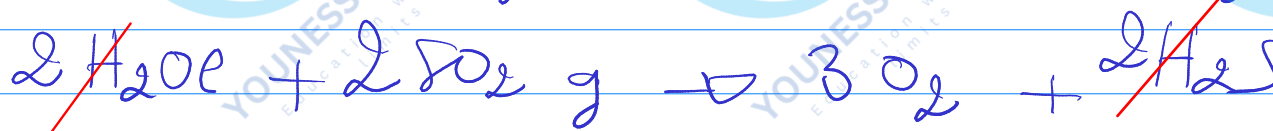
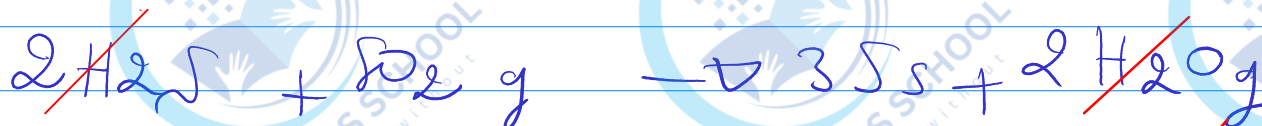
Exercice 2

combinaison
linéaire

① - $\text{SO}_2(g)$

Reaction ① + (-2) Reaction ② - 2 Reaction ③

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



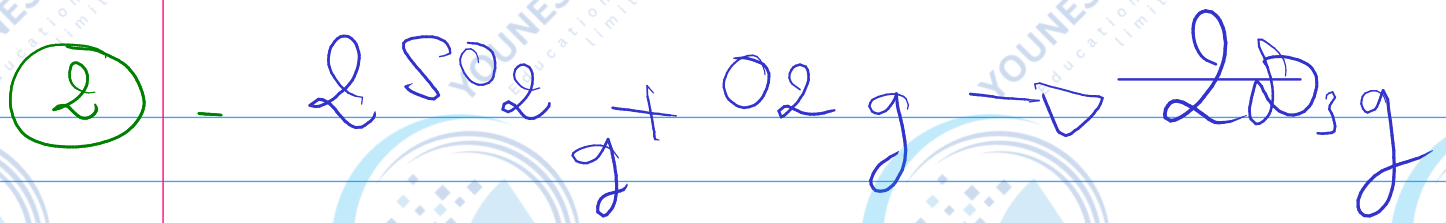
$$\Delta_r H' = -3 \Delta_f H^\circ(\text{SO}_2)g$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H' &= \Delta_r H_1^\circ - 2\Delta_r H_2^\circ - 2\Delta_r H_3^\circ \\ &= -3 \Delta_f H^\circ(\text{SO}_2)g \end{aligned}$$

$$\Delta_f H(\text{SO}_2)g = \frac{-\Delta_r H_1^\circ + 2\Delta_r H_2^\circ + 2\Delta_r H_3^\circ}{3}$$

AN

$$\Delta_f H(\text{SO}_2)g = -296,84 \text{ kJ/mol}$$



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

une consommation de la
matière gazeuse.

diminution de désordre $\downarrow$ $\Delta S \downarrow$

③ - 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 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 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 kJ/mol ; H_2O liquide : -286 kJ/mol ; C gaz : 719 kJ/mol .

- enthalpies standard de liaison, notées $\Delta_{\text{liais}} H^\circ$:

H-H : 435 kJ/mol ; C-C : 360 kJ/mol ; C-H : 418 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 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, 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 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$; à l'aide d'un cycle enthalpique utilisant la réaction d'atomisation et les données, exprimer numériquement son enthalpie standard $\Delta_r H_{298}^\circ$ 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 $\Delta_r H_{298}^\circ$ la quantité d'énergie libérée ? Exprimer alors l'énergie $q(n)$ libérée par la combustion de 1 kg de $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, 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.

