

Chapitre 1

■ Thermochimie : premier principe ■

Les ordres de grandeur utiles

Grandeurs standard

Enthalpie standard de changement d'état de l'eau	$\Delta_{\text{fus}}H^\circ = 6,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à $T_{\text{fus}} = 0^\circ\text{C}$ $\Delta_{\text{vap}}H^\circ = 40,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à $T_{\text{vap}} = 100^\circ\text{C}$
Enthalpie standard de formation à 298 K	$\Delta_f H^\circ \approx \pm 10 - 10^3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}) \approx -242 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}) \approx -286 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Énergies de liaison

Énergie de liaison $\text{A-B}_{(\text{g})} \rightarrow \text{A}_{(\text{g})} + \text{B}_{(\text{g})} \quad \Delta_f H^\circ \approx D_{\text{A-B}} > 0$	$D_{\text{A-B}} = 100 \text{ à } 1000 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ $D_{\text{C-C}} = 348 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ $D_{\text{C-H}} = 413 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ $D_{\text{Cl-Cl}} = 243 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ $D_{\text{H-H}} = 436 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
---	---

Capacités thermiques molaires

Gaz monoatomiques $C_p \approx 5R/2$	$C_{(\text{g})} : 20,8 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ $H_{(\text{g})} : 20,8 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Gaz diatomiques $C_p \approx 7R/2$	$\text{O}_{2(\text{g})} : 29,4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ $\text{H}_{2(\text{g})} : 28,8 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ $\text{N}_{2(\text{g})} : 29,1 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
L'eau	solide : $37,1 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 0°C liquide : $75,3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 25°C vapeur (C_p) : $33,6 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 25°C

Grandeurs standard

Pression	$P^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Concentration	$C^0 = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Le cours d'abord

■ Définitions

1. Quelle est la différence entre un corps pur et un corps pur simple ? Donner des exemples.
2. Quelle est la différence entre l'état standard et l'état standard de référence d'un élément chimique ? Quel est l'état standard de référence de l'oxygène, du chlore, de l'hydrogène, de l'azote, du brome, de l'iode, du carbone et de l'aluminium à 25 °C ?
3. Comment évaluer la quantité d'énergie échangée par chaleur lors d'une transformation monobare ? Quelle est la signification du signe d'une enthalpie standard de réaction ?

■ Enthalpie standard

4. Donner la définition de l'enthalpie standard de formation d'un composé. Qu'en est-il pour CO_2 gazeux à 25 °C et CO_2 liquide à 25 °C ? Énoncer la loi de Hess.
5. Quelle est l'enthalpie standard de formation d'un corps pur simple dans son état standard de référence à une température donnée ?
6. Définir l'enthalpie standard de dissociation de liaison. Qu'appelle-t-on réaction d'atomisation ? Comment calculer son enthalpie standard ? Exprimer l'enthalpie standard de combustion du méthane à partir des enthalpies standard de liaison.

■ Changements d'état du corps pur

7. Définir les différents états de la matière : gaz, liquide, solide (cristallin, amorphe, variété allotropique), mésomorphe et plasma.
8. Donner le diagramme (P, T) d'équilibre de changement d'état de l'eau et le commenter. Définir la variance. Déterminer la variance dans le cas d'un corps pur monophasé, dans le cas de l'équilibre liquide-vapeur puis au point triple.
9. Donner la définition de l'enthalpie standard des six changements d'états possibles pour un corps pur. Quelles relations existe-il entre ces grandeurs ?

■ Diagrammes binaires liquide-vapeur

10. Exprimer la variance d'un mélange binaire isobare $A-B$ liquide-vapeur en fonction du nombre de phases en présence. Conclure sur le mode de représentation des diagrammes binaires.

11. Comment peut-on lire sur un diagramme binaire la composition d'un mélange diphasé (« théorème de l'horizontale ») ? Quelle information supplémentaire apporte le théorème des moments chimiques ? La composition d'un mélange binaire $A - B$ est caractérisée par une fraction massique w_A (resp. fraction molaire x_A), exprimer x_A (resp. w_A).

12. Qu'est-ce qu'une courbe de refroidissement isobare ? Indiquer son allure dans le cas de la transition de phase d'un corps pur. À quelle condition observe-t-on un palier de température sur une courbe de refroidissement ?

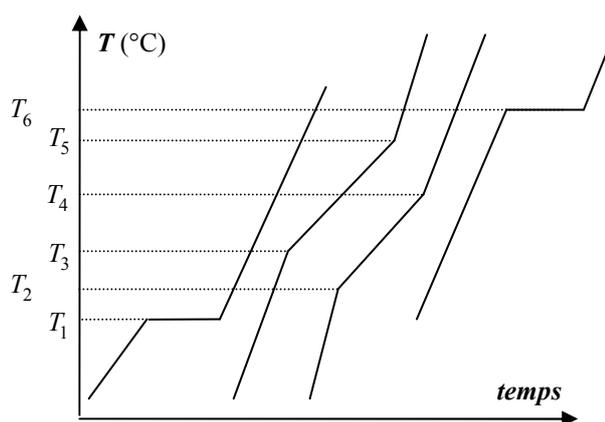
13. Quels sont les caractéristiques d'une solution idéale ? Parmi les mélanges binaires ci-dessous lesquels sont *a priori* idéaux ?

$O_2 - N_2$; benzène – toluène ; heptane – hexane ; propanone – propanol

Préciser l'allure du diagramme binaire liquide-vapeur isobare dans le cas où la phase liquide est une solution idéale. Démontrer dans ce cas le théorème des moments chimiques. Comment sont modifiés les diagrammes dans le cas d'un faible écart à l'idéalité ?

14. Expliquer le principe de la distillation fractionnée.

15. Les courbes d'analyse thermique de quatre mélanges liquides idéaux $A - B$ (A plus volatil que B) sont tracées sous 1 bar. À quoi correspondent les ruptures de pentes observées ? Donner l'allure du diagramme binaire.



16. On réalise la distillation fractionnée (colonne supposée de pouvoir séparateur infini) d'un mélange idéal équimolaire $A - B$ ($T_{eb,A} = 80\text{ °C}$; $T_{eb,B} = 60\text{ °C}$) initialement à 20 °C . Indiquer l'allure des courbes représentant la température en tête de colonne T_1 et dans le bouilleur T_2 au cours du temps.

17. Définir un azéotrope. Donner l'allure des diagrammes isobares de mélange binaire présentant un azéotrope. Indiquer dans chaque cas la nature du résidu et du distillat lors de la distillation fractionnée d'un mélange liquide.

18. L'eau et le tétrachlorométhane CCl_4 sont des liquides non miscibles. Leurs températures d'ébullition sous 1 bar sont respectivement 100 °C et 77 °C . Ils forment un hétéroazéotrope à la température de 67 °C pour une fraction molaire $x_{CCl_4} = 0,73$. Indiquer l'allure du diagramme binaire liquide-vapeur isobare correspondant. Préciser les courbes d'ébullition et de rosée. Quelle relation existe-t-

il au point hétéroazéotrope entre la pression totale et les pressions de vapeur saturante ? Cette relation est-elle valide en un autre point ?

19. Expliquer le principe de l'hydrodistillation.

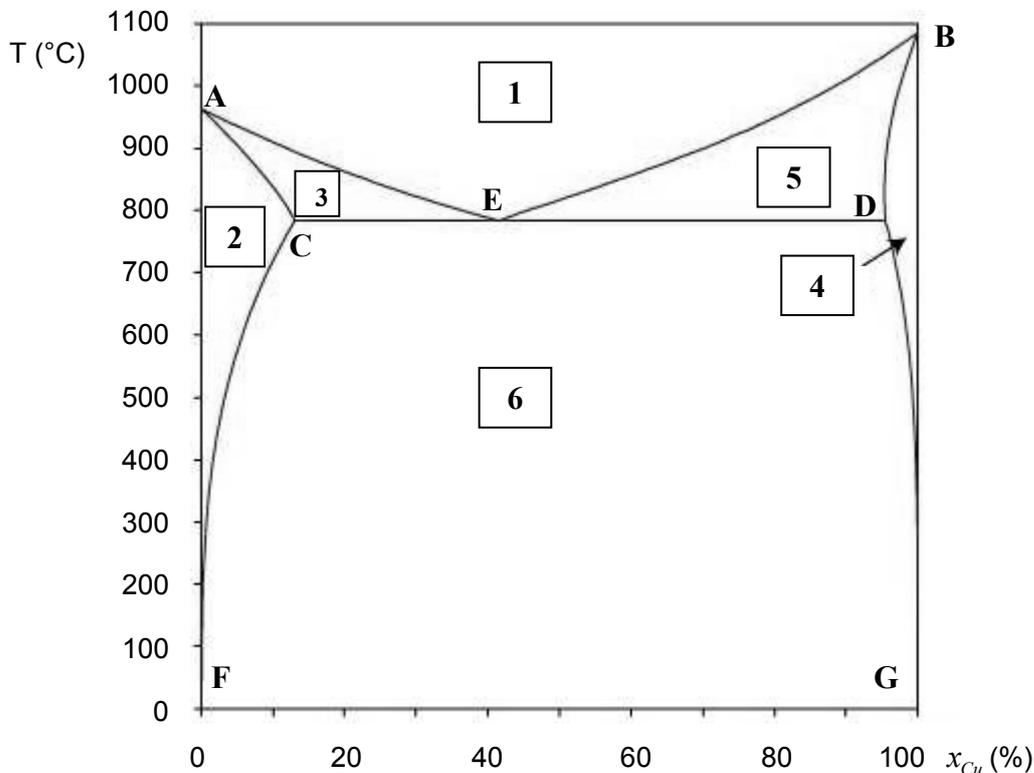
■ Diagrammes binaires solide-liquide

20. Indiquer l'allure d'un diagramme binaire liquide-solide isobare dans le cas de miscibilité nulle à l'état solide. Qu'est-ce qu'un eutectique ?

21. Indiquer l'allure d'un diagramme binaire liquide-solide isobare dans le cas de miscibilité totale à l'état solide. À quelle(s) condition(s) peut-on avoir miscibilité totale à l'état solide ? Définir liquidus et solidus.

22. Qu'est ce qu'un composé défini ? Comparer le comportement d'un corps pur et d'un composé défini vis-à-vis de la fusion.

23. Dans le cas du cuivre et de l'argent, le diagramme binaire isobare solide-liquide est donné ci-dessous en fraction molaire de cuivre. Commenter ce diagramme. Déterminer la composition des 6 domaines. Définir le solidus, le liquidus et l'eutectique. Quelles sont les températures de fusion respectives de l'argent et du cuivre ? Quelles sont les solubilités maximales respectives du cuivre dans l'argent (en g pour 100 g d'Ag) et de l'argent dans le cuivre (en g pour 100 g de Cu) et pour quelle(s) température(s) sont-elles obtenues ? $M_{Ag} = 107,9$; $M_{Cu} = 63,5$ (g.mol⁻¹).



Conseils à suivre □ Erreurs à éviter

- Pour déterminer des enthalpies de réactions il est souvent utile de tracer des cycles thermodynamiques en utilisant le fait que l'enthalpie est indépendante du chemin suivi (car H est une fonction d'état). Il est alors possible de se ramener, par combinaisons linéaires, à des réactions dont la valeur de l'enthalpie de réaction est connue.
- Pour une réaction $0 = \sum_{i=1}^N \nu_i A_i$ à la température T , la loi de Hess donne :
$$\Delta_r H^\circ(T) = \sum_{i=1}^N \nu_i \Delta_f H^\circ(A_i)$$
. Attention les ν_i représentent les coefficients stœchiométriques algébrisés, soit $\nu_{\text{réactif}} < 0$ et $\nu_{\text{produit}} > 0$.
- Le calcul d'une température de flamme est délicat. Lors de l'étude de l'enthalpie d'échauffement des produits, restes ou composés inertes (cf. diazote présent à 80 % dans l'air), il ne faut oublier aucun des composés. Il faut également faire attention aux unités : généralement $\Delta_f H^\circ$ en **k**J.mol⁻¹ et C_p en **J**.mol⁻¹K⁻¹.
- La composition (en nombre de molécules) de l'air est généralement prise égale à 4/5^{ème} de diazote et 1/5^{ème} de dioxygène.
- Lors de l'étude des diagrammes binaires, la phase vapeur est toujours homogène (mélange idéal de gaz parfaits). Les systèmes liquides et solides peuvent être homogènes (une phase solution) ou hétérogènes (phases non miscibles). Le cas des systèmes hétérogènes correspond aux diagrammes à hétéroazéotrope ou à eutectique.
- Dans l'attribution des « zones » d'un diagramme binaire, il est recommandé de préciser le nombre de phases en présence. Par exemple préciser qu'un système est liquide est insuffisant puisqu'il peut s'agir d'une solution (1 phase si les liquides sont miscibles) ou de deux liquides non miscibles (2 phases).
- Pour calculer la variance dans une zone d'un diagramme binaire, il faut tenir compte de deux constituants sans réaction chimique les liants (sauf s'il apparaît un composé défini). Après avoir calculé la variance et énoncé les paramètres intensifs imposés (diagramme isobare ou isotherme), il faut déterminer le nombre de degrés de liberté du système.
- Dans un diagramme binaire liquide vapeur avec azéotrope, la nature des systèmes est identique (liquide + vapeur ; liquide signifiant solution homogène) à l'intérieur des deux fuseaux.

- Le composé le plus volatil est celui de température d'ébullition la plus basse ou de pression de vapeur saturante la plus élevée.
- Le théorème de l'horizontale suffit à déterminer la composition d'une phase (fraction molaire ou massique). Le théorème des moments est nécessaire pour déterminer la quantité d'une phase.
- Le théorème des moments s'applique aussi bien sur un diagramme gradué en fraction massique (rapport de masses) qu'en fraction molaire (rapport de quantités de matière).
- Lors de l'utilisation du théorème des moments, il faut repérer soigneusement les compositions des phases en équilibre. Un faible écart sur le relevé d'une fraction molaire peut conduire à un écart important sur les quantités de chaque phase.
- L'utilisation du théorème des moments est peu recommandée dans une zone du diagramme où existe un composé défini. Il est alors préférable de raisonner sur un bilan de matière de la réaction de formation du composé défini.
- Lors du calcul de la variance, il ne faut pas oublier les relations particulières rencontrées en certains points particuliers d'un diagramme binaire. Par exemple au niveau d'un azéotrope la composition de la vapeur est égale à celle du liquide, au niveau d'un composé défini le rapport des fractions molaires correspond à la stœchiométrie du composé,...

Applications directes du cours

■ Enthalpie standard de formation

24. Parmi les réactions suivantes, quelles sont celles qui correspondent à des réactions de formation à 298 K ? Justifier.

- | | |
|--|--|
| a) $C_{(diamant)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)}$; | b) $C_{(graphite)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{2(l)}$; |
| c) $C_{(graphite)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)}$; | d) $C_{(graphite)} + \frac{2}{3} O_{3(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)}$; |
| e) $2Ca_{(s)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2CaO_{(s)}$; | f) $Hg_{(s)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightleftharpoons HgO_{(s)}$; |
| g) $\frac{1}{2} H_{2(g)} + \frac{1}{2} Cl_{2(g)} \rightleftharpoons HCl_{(l)}$; | h) $\frac{1}{2} H_{2(g)} + \frac{1}{2} Br_{2(g)} \rightleftharpoons HBr_{(g)}$. |

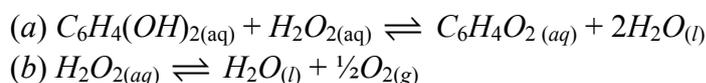
25. Calculer les enthalpies standard des réactions suivantes à 298 K (après avoir attribué les bons coefficients stœchiométriques).

- | | |
|---|--|
| a) $C_2H_6(g) + O_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + H_2O_{(g)}$ | b) $C_2H_6(g) + O_{2(g)} \rightleftharpoons C_2H_6O_{(g)}$ |
| c) $C_2H_6O_{(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + H_2O_{(g)}$ | d) $C_2H_6(g) + O_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + H_2(g)$ |

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

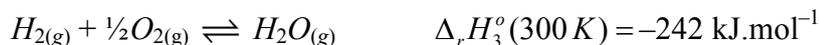
$C_2H_6(g)$	$C_2H_6O(g)$	$CO_2(g)$	$H_2O(g)$	$CO(g)$
-84,7	-235,3	-393,5	-241,8	-110,5

26. Le coléoptère bombardier est capable de projeter une solution aqueuse bouillante de quinone à partir des réactions suivantes :



Déterminer l'enthalpie standard des réactions (a) et (b) à 300 K.

Données : $C_6H_4(OH)_{2(aq)} \rightleftharpoons C_6H_4O_{2(aq)} + H_2(g)$ $\Delta_r H_1^\circ(300 K) = -178 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$



■ Enthalpie standard de dissociation d'énergie

27. Calculer l'énergie de la liaison $C \equiv O$. On donne les énergies des liaisons ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) de $C-H$: 412 ; $C-O$: 357 ; $O-H$: 462 ; $H-H$: 436 et les enthalpies de formation de $\Delta_f H^\circ(CH_3OH_{(g)}) = -201,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\Delta_f H^\circ(CO_{(g)}) = -110,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

28. À partir des enthalpies standard de formation, à 298 K ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$): $CH_4(g)$: -74,80 ; $C_2H_6(g)$: -84,70 ; $C_{(gaz)}$: 716,7 ; $H_{(g)}$: 218,0 ; calculer les enthalpies de liaison de $C-H$ et $C-C$.

29. Dans l'échelle de Pauling, l'électronégativité d'un élément se calcule à partir de la formule suivante : $|\Delta\chi| = |\chi_A - \chi_B| = \sqrt{D_{AB} - \sqrt{D_{AA}D_{BB}}}$ où D_{AB} correspond à l'énergie de la liaison $A-B$ (en eV). Sachant que l'élément le plus électronégatif est le fluor avec $\chi_F = 3,98$, déterminer l'électronégativité du chlore de deux façons différentes.

Énergie de liaison ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) : $H-H$: 436,0 ; $H-F$: 563,2 ; $F-F$: 158,1 ; $H-Cl$: 431,8 ; $F-Cl$: 253,5 ; $Cl-Cl$: 242,7.

30. Les enthalpies standard d'hydrogénation totale du cyclohexène $C_6H_{10(l)}$, du 1,3-cyclohexadiène $C_6H_{8(l)}$ et du benzène $C_6H_{6(l)}$, sont respectivement de : -120, -230 et -205 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Calculer l'enthalpie molaire standard de formation de ces composés. Évaluer l'enthalpie molaire standard de formation du benzène à partir des valeurs des énergies de liaison. Définir et estimer l'énergie de résonance du benzène.

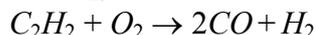
$\Delta_f H^\circ(C_6H_{12(l)}) = -125 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta_{sub} H^\circ(C_{gr}) = 719 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;

$\Delta_{vap} H^\circ(C_6H_{6(l)}) = 30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Énergies de liaison ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) : $C-C$: 347 ; $C-H$: 414 ; $C=C$: 612 ; $H-H$: 432.

■ Variation de température

31. La flamme d'un chalumeau oxy-acétylénique résulte de la combustion de l'acétylène C_2H_2 par du dioxygène pur. Cette réaction permet d'atteindre des températures très élevées et trouve son application dans les opérations de soudage et d'oxycoupage. L'exothermicité de la réaction est telle que les produits de combustion CO_2 et H_2O sont totalement dissociés en CO et H_2 , la réaction à considérer est alors la suivante :



Déterminer la température maximale atteinte, les gaz initialement en proportions stœchiométriques étant à 298 K.

$$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)} : C_2H_{2(g)} : 226,7 \text{ et } CO_{(g)} : -110,5.$$

$$C_p \text{ (J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}\text{)} : CO_{(g)} 29,14 ; H_{2(g)} 28,82 ; C_2H_{2(g)} 43,93 ; O_{2(g)} : 29,36.$$

32. Lors d'un accident de voiture, 52 g d'azoture de sodium ($NaN_3(s)$) se décompose totalement en sodium $Na(s)$ et diazote $N_2(g)$, gaz nécessaire au remplissage des 50 L de l'airbag. Déterminer la pression des gaz lorsque l'airbag est gonflé.

$$\Delta_f H^\circ (NaN_3(s)) = 21,7 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ à } 298 \text{ K} ; M_N = 14 \text{ g.mol}^{-1} \text{ et } M_{Na} = 23 \text{ g.mol}^{-1}.$$

$$C_p \text{ (J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}\text{)} : Na(s) 28,4 ; N_2(g) 29,1.$$

■ Changements d'état du corps pur

33. Quelle est l'allure de la courbe d'évolution de la température en fonction du temps lors du chauffage isobare d'une masse m de solide pur de capacité thermique massique c_P qui va changer d'état ? Relier la puissance thermique de chauffe P_{th} (transfert thermique fourni au corps pur par unité de temps supposé constant) à la pente des portions de diagramme tracées et aux durées des phases de changement d'état.

34. Quelle est l'allure de la courbe d'évolution de la température en fonction du temps lors d'un refroidissement isobare d'une masse m de liquide pur (de l'aluminium par exemple) de capacité thermique massique c_P ($c_{Al,solide} = 0,92 \text{ J.kg}^{-1}\text{.K}^{-1}$ et $c_{Al,liquide} = 1,1 \text{ J.kg}^{-1}\text{.K}^{-1}$) qui change d'état ($T_{Al,fus} = 660 \text{ K}$) ? La puissance thermique des pertes d'énergie par chaleur P_{th} est modélisée par une expression de la forme $P_{th} = -(T_{système} - T_{extérieur}) / R_{th}$.

35. Commenter la courbe de refroidissement du fer.

