

Correction TD : TM_1 Application du premier principe de la thermodynamique

Exercice 1 : Caractériser un système physico-chimique en transformation (*)

1. Pour chacun des cas suivants :

- Décrire le système étudié (Ouvert/fermé/isolé)
- Caractériser la transformation (Quasistatique/Réversible/Isobare/Isotherme...)
- Donner le signe du transfert thermique Q.

1.1. On dissout dans un bécher rempli d'eau à l'air libre des pastilles de soude. La dissolution est exothermique.

Le système est fermé pendant la transformation car il n'y a pas d'échange de matière.

La transformation est monotherme, monobare, irréversible.

La transformation est exothermique donc $Q < 0$.

1.2. Même question que précédemment mais cette fois la réaction se passe dans un calorimètre refermé par un bouchon non étanche mais calorifugé.

Le système est isolé. Il n'y a pas d'échange de matière au cours de la transformation et, comme le bouchon est calorifugé, il n'y a pas de transfert de matière vers l'extérieur.

Comme le système est calorifugé, $Q=0$.

La transformation est monotherme, monobare, irréversible, adiabatique donc $Q = 0$.

1.3. On réalise la combustion de l'hexane dans un réacteur métallique scellé, indéformable et non calorifugé. La combustion prend 1 minute.

Le système en transformation est fermé (il n'est pas isolé car le système n'est pas calorifugé).

La transformation est isochore, irréversible et pourrait être considérée comme adiabatique ($Q = 0$), puisque très rapide. (Après transformation, on a $Q < 0$)

1.4. Une grenade explose (combustion très rapide). On étudie le système "matière contenue initialement dans la grenade" pendant la phase d'expansion rapide de l'explosion.

Il n'y a pas d'échange de matière avec la "matière contenue initialement dans la grenade" pendant l'explosion compte tenu de sa rapidité.

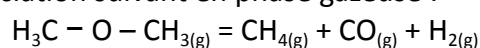
Compte tenu de la rapidité de la réaction, le système physico-chimique en transformation n'a pas réalisé de transfert thermique ou négligeable. On a donc $Q=0$.

On pourrait donc approximer le système lors de la transformation qui est de l'ordre de la seconde comme étant isolé.

Après transformation, le système a néanmoins réalisé un transfert thermique $Q < 0$. Le système a apporté de l'énergie au milieu extérieur et un échange de matière a eu lieu. Il peut donc être considéré comme ouvert si on ne considère pas uniquement la transformation.

La transformation est irréversible et monobare.

2. On considère l'équilibre de dissociation suivant en phase gazeuse :



Dans un réacteur indilatable de volume $V = 100 \text{ mL}$, à une température $T = 150^\circ\text{C}$ maintenue constante, on introduit du méthoxyméthane à la pression $P_0 = 3,80 \times 10^4 \text{ Pa}$. Au bout de 510 s, $P_0 = 7,71 \times 10^4 \text{ Pa}$.

2.1. Parmi les variables d'état mentionnées, quelles sont les variables intensives ? extensives ? Justifier.

- Variable intensive : T et P
- Variable extensive : volume V

2.2. Calculer la quantité de matière de méthoxyméthane en début de réaction.

Initialement, la pression vaut $P_0 = 3,80 \times 10^4 \text{ Pa}$. D'après la loi des gaz parfaits :

$$P_0 V = n_0 RT \Rightarrow n_0 = \frac{P_0 V}{RT} = \frac{3,80 \times 10^4 \times 100 \times 10^{-6}}{8,314 \times 423} = 1,08 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

2.3. Calculer le taux de dissociation τ du méthoxyméthane à $t = 510 \text{ s}$.

Faisons un tableau d'avancement :

	$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$	$=$	CH_4	$+$	CO	$+$	H_2	n_{tot}^g
E. Initiale	n_0		0		0		0	n_0
Etat à t1	$n_0 - \xi$		ξ		ξ		ξ	$n_0 + 2\xi$

Le taux de dissociation est en réalité ici un taux de conversion. Il est défini comme : $\tau = \frac{\xi}{\xi_{\text{max}}} = \frac{\xi}{n_0}$.

Ainsi $n_{\text{tot}}^g = n_0(1 + 2\tau)$ et $n_{\text{tot}}^g = \frac{pV}{RT}$

$$1 + 2\tau = \frac{pV}{n_0 RT} \Rightarrow \tau = 0,52$$

Le taux de conversion du méthoxyméthane est de 52 % à $t = 510 \text{ s}$.

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

Exercice 2 : Réactions de formation (*)

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

- | | |
|-------------------------------|---------------------------------|
| 1. $\text{CO}_{2(s)}$ | 4. $\text{CO}_{(g)}$ |
| 2. $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ | 5. $\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}$ |
| 3. $\text{NH}_3(l)$ | 6. $\text{NO}_{(g)}$ |

1. $\text{C}_{(gr)} + \text{O}_{2(g)} = \text{CO}_{2(s)}$
2. $\text{H}_{2(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} = \text{H}_2\text{O}_{(g)}$
3. $\frac{1}{2} \text{N}_{2(g)} + \frac{3}{2} \text{H}_{2(g)} = \text{NH}_3(l)$
4. $\text{C}_{(gr)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} = \text{CO}_{(g)}$
5. $\text{C}_{(gr)} + 2 \text{H}_{2(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} = \text{CH}_3\text{OH}_{(l)}$
6. $\frac{1}{2} \text{N}_{2(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} = \text{NO}_{(g)}$

Exercice 3 : Loi de Hess (*)

Déterminer l'enthalpie standard des réactions suivantes à partir des enthalpies standards de formation des différents constituants à 298 K. Commenter les valeurs trouvées.

1. $\text{NH}_3(g) + \text{HCl}_{(g)} = \text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$
2. $\text{N}_{2(g)} + 3 \text{H}_{2(g)} = 2 \text{NH}_3(g)$
3. $\text{CH}_4(g) + \text{N}_{2(g)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(g)} = 2 \text{NH}_3(g) + \text{H}_2(g) + \text{CO}_{2(g)}$

Données : A 298 K,

Constituant	$\text{NH}_3(g)$	$\text{HCl}_{(g)}$	$\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$	$\text{CH}_4(g)$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{CO}_{2(g)}$
$\Delta_f H^\circ \text{ en kJ.mol}^{-1}$	-46,0	-314	-92,0	-74,9	-242	-393

Dans tous les cas, on applique la loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ$$

$$1. \Delta_r H^\circ_1 = \Delta_f H^\circ_{NH_4Cl(s)} - \Delta_f H^\circ_{HCl(g)} - \Delta_f H^\circ_{NH_3(g)} = 268 \text{ kJ/mol}$$

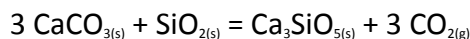
$$2. \Delta_r H^\circ_2 = 2\Delta_f H^\circ_{NH_3(g)} - \Delta_f H^\circ_{N_2(g)} - 3\Delta_f H^\circ_{H_2(g)} = 2\Delta_f H^\circ_{NH_3(g)} = -92,0 \text{ kJ/mol}$$

Les enthalpies standard de formation pour le diazote gazeux et le dihydrogène gazeux sont nulles puisque l'azote et l'hydrogène y sont dans leur état standard de référence à 298 K.

$$3. \Delta_r H^\circ_3 = 2\Delta_f H^\circ_{NH_3(g)} + \Delta_f H^\circ_{H_2(g)} + \Delta_f H^\circ_{CO_2(g)} - 2\Delta_f H^\circ_{H_2O(g)} - \Delta_f H^\circ_{N_2(g)} - \Delta_f H^\circ_{CH_4(g)} = 73,9 \text{ kJ/mol}$$

Exercice 4 : Transfert thermique associé à une transformation chimique ()**

Le ciment Portland (catégorie la plus utilisée) est élaboré par réaction, dans un four chauffé à 1 700 K, d'un mélange de calcaire ($CaCO_3$) et d'argile (constitué de silice SiO_2 et d'alumine Al_2O_3). Le constituant principal de ce ciment non hydraté est le silicate de calcium Ca_3SiO_5 formé selon la réaction totale d'équation :



1. Calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ de cette réaction à 298 K.

D'après la loi de Hess,

$$\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) = \Delta_f H^\circ_{Ca_3SiO_{5(s)}} + 3\Delta_f H^\circ_{CO_{2(g)}} - \Delta_f H^\circ_{SiO_{2(s)}} - 3 * \Delta_f H^\circ_{CaCO_{3(s)}} = 419 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

2. On souhaite évaluer le transfert thermique Q_p à fournir pour transformer une tonne de calcaire selon la réaction précédente effectuée à 1700 K sous la pression P° : 1 bar.

2.1. Énoncer l'approximation d'Ellingham. Dans ce cadre, que vaut l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ à 1700 K ?

L'enthalpie standard de réaction est indépendante de la température, sur des intervalles de température où les constituants ne changent pas d'état.

Ainsi :

$$\Delta_r H^\circ(1700 \text{ K}) = \Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) = 419 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

2.2. Donner la relation liant le transfert thermique Q_p et l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$.

Pour une transformation monobare, monotherme, et en l'absence de travaux utiles, le premier principe s'écrit :

$$\Delta H_{chim} = Q_p \Rightarrow \Delta_r H^\circ \xi = Q_p$$

2.3. Calculer le transfert thermique Q_p à fournir pour transformer une tonne de calcaire.

On en déduit le transfert thermique à fournir pour transformer une tonne de calcaire :

$$Q_p = \Delta_r H^\circ \xi = \Delta_r H^\circ \frac{n_{CaCO_3}}{3} = \Delta_r H^\circ \frac{m_{CaCO_3}}{3M_{CaCO_3}} = 1,40 \times 10^6 \text{ kJ}$$

Données :

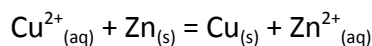
Données thermodynamiques à 298 K :

	$CaCO_{3(s)}$	$SiO_{2(s)}$	$Ca_3SiO_{5(s)}$	$CO_{2(g)}$
$\Delta_f H^\circ$ en kJ.mol^{-1}	-1206	-910	-2930	-393

Masses molaires atomiques : C : 12 g.mol^{-1} ; O : 16 g.mol^{-1} ; Ca : 40 g.mol^{-1} .

Exercice 5 : Calorimétrie (**)

On souhaite déterminer l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ de la réaction rédox d'équation :



Pour cela on suit le protocole suivant :

Expérience 1 :

- On place 50 mL d'eau à 20,0°C dans le calorimètre et on attend que l'équilibre thermique soit atteint, à $\theta_i = 20^\circ\text{C}$.
- On ajoute ensuite 50 mL d'eau à 30,0°C et on attend que l'équilibre thermique soit atteint. On mesure alors $\theta_f = 23,1^\circ\text{C}$.

Expérience 2 :

- On place 150 mL d'une solution de sulfate de cuivre (Cu^{2+} , SO_4^{2-}) à la concentration $C = 0,200 \text{ mol.L}^{-1}$ dans le calorimètre, à température ambiante. On attend que l'équilibre thermique soit atteint et on mesure une température initiale $\theta_0 = 22,8^\circ\text{C}$.
- On ajoute ensuite, par un orifice, 20,0 mmol de zinc solide à la température ambiante θ_0 dans le calorimètre. En fin de réaction, quantitative, on mesure $\theta_1 = 27,4^\circ\text{C}$.

1. A partir des résultats de l'expérience 1, déterminer la valeur en eau du calorimètre, notée μ .

Appliquons le premier principe de la thermodynamique, au système (eau+calorimètre) :

$$\Delta H = Q = 0 \text{ puisque la transformation est adiabatique}$$

L'enthalpie est une fonction d'état donc il est possible de décomposer la variation d'enthalpie comme une variation pour chacun des constituants du système :

$$\Delta H_{\text{eau},1} + \Delta H_{\text{eau},2} + \Delta H_{\text{calorimètre}} = 0$$

Chacune de ces variations d'enthalpie est liée à une variation de température (il n'y a pas de réaction chimique dans cette première expérience) d'où :

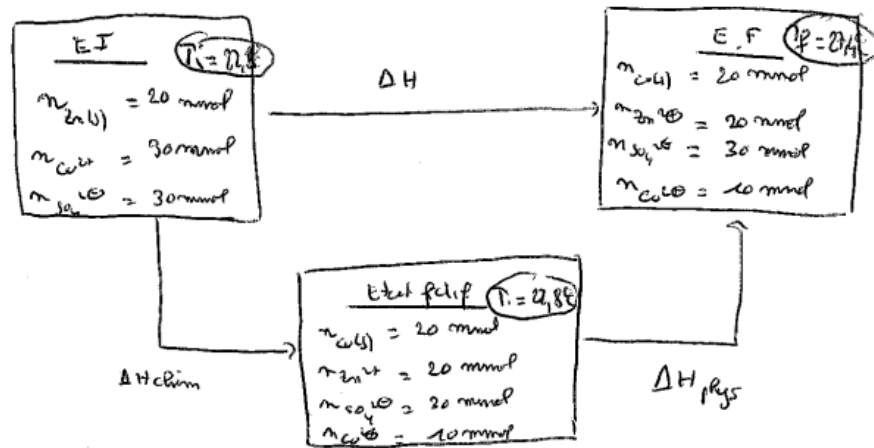
$$m_{\text{eau},1} c_{p,\text{eau}} (\theta_f - \theta_1) + m_{\text{eau},2} c_{p,\text{eau}} (\theta_f - \theta_2) + \mu c_{p,\text{eau}} (\theta_f - \theta_1) = 0$$
$$\mu = - \frac{m_{\text{eau},1} (\theta_f - \theta_1) + m_{\text{eau},2} (\theta_f - \theta_2)}{\theta_f - \theta_1} = 61,3 \text{ g}$$

2. A partir des résultats de l'expérience 2, déterminer l'enthalpie standard de la réaction, notée $\Delta_r H^\circ$.

Le premier principe de la thermodynamique au système {mélange réactionnel+calorimètre}, pour une transformation monobare, adiabatique, donne :

$$\Delta H = Q = 0$$

L'enthalpie est une fonction d'état. Il est donc possible d'imaginer un chemin fictif permettant de calculer



plus facilement ΔH .

$$\text{Ainsi : } \Delta H = \Delta H_{\text{chim}} + \Delta H_{\text{phys}} = 0$$

La variation d'enthalpie liée à la transformation chimique s'écrit : $\Delta H_{\text{chim}} = \xi \Delta_r H^\circ$

Avec $\xi = 20 \text{ mmol}$ en supposant la réaction étudiée totale.

La variation d'enthalpie liée à l'échauffement du système s'écrit :

$$\Delta H_{\text{phys}} = \sum_k n_k C_{p,m,k}^\circ \Delta T$$

Il est possible de négliger la capacité thermique des solides (du cuivre en l'occurrence) :

$$\Delta H_{\text{phys}} = (m_{\text{eau}} + \mu) c_{p,\text{eau}} (T_f - T_i)$$

A l'aide du bilan enthalpique, il est possible de trouver la température finale du système :

$$\Delta H_{\text{chim}} + \Delta H_{\text{phys}} = 0 = \xi \Delta_r H^\circ + (m_{\text{eau}} + \mu) c_{p,\text{eau}} \times (T_f - T_i)$$

$$\Delta_r H^\circ = - \frac{(m_{\text{eau}} + \mu) c_{p,\text{eau}} \times (T_f - T_i)}{\xi} = - 203 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

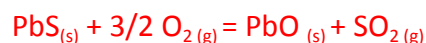
Données :

On considèrera que la capacité massique à pression constante d'une solution aqueuse est environ égale à celle de l'eau pure, soit $c_p(\text{eau}) = 4,18 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$. La densité des solutions aqueuses sera prise égale à 1.

Exercice 6 : Température de flamme (**)

On étudie dans cet exercice la réaction de grillage du sulfure de plomb $\text{PbS}_{(s)}$. Il s'agit de la réaction de combustion de $\text{PbS}_{(s)}$ en présence de dioxygène $\text{O}_{2(g)}$ qui fournit $\text{PbO}_{(s)}$ et $\text{SO}_{2(g)}$. La réaction sera supposée totale.

1. Écrire l'équation bilan de cette réaction avec un coefficient stœchiométrique algébrique égal à -1 pour $\text{PbS}_{(s)}$.



2. Calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ à 298 K pour la réaction écrite à la question 1.

D'après la loi de Hess,

$$\Delta_r H^\circ(298\text{ K}) = \Delta_f H^\circ_{\text{PbO}_{(s)}} + \Delta_f H^\circ_{\text{SO}_{2(g)}} - \frac{3}{2} \Delta_f H^\circ_{\text{O}_{2(g)}} - \Delta_f H^\circ_{\text{PbS}_{(s)}} = -414,4\text{ kJ.mol}^{-1}$$

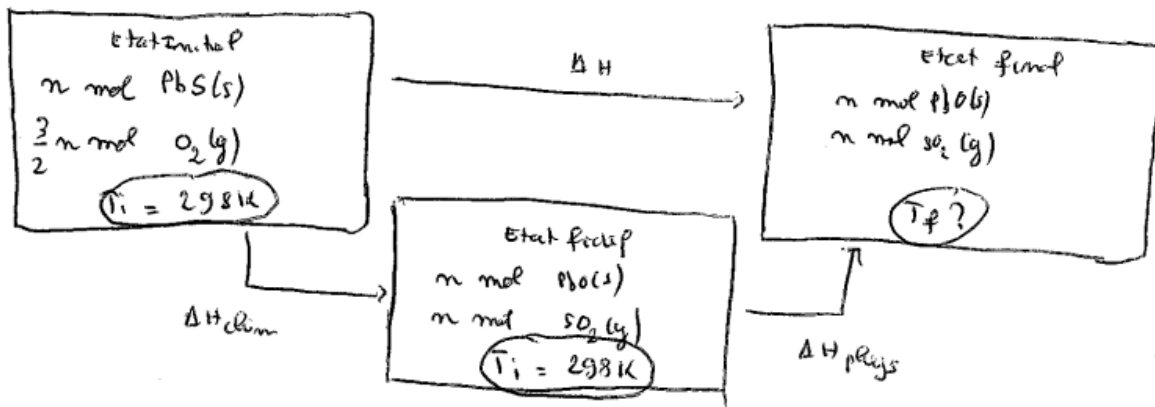
L'enthalpie standard de formation du dioxygène est nulle puisque cet état correspond à l'état standard de référence de l'oxygène à toute température.

3. On part d'un mélange $\text{PbS}_{(s)} / \text{O}_{2(g)}$ dans les proportions stœchiométriques, à la température initiale $T_i = 298\text{ K}$. La réaction est menée de façon isobare adiabatique. Calculer la température de flamme.

Le premier principe de la thermodynamique au système {mélange réactionnel}, pour une transformation monobare, adiabatique, donne :

$$\Delta H = Q = 0$$

L'enthalpie est une fonction d'état. Il est donc possible d'imaginer un chemin fictif permettant de calculer plus facilement ΔH .



$$\text{Ainsi : } \Delta H = \Delta H_{\text{chim}} + \Delta H_{\text{phys}} = 0$$

La variation d'enthalpie liée à la transformation chimique s'écrit : $\Delta H_{\text{chim}} = \xi \Delta_r H^\circ$

La réaction est supposée totale : $\xi = n$ car on les réactifs ont été introduits en quantités stœchiométriques et que la réaction est totale.

$$\text{donc } \Delta H_{\text{chim}} = n \Delta_r H^\circ$$

La variation d'enthalpie liée à l'échauffement du système s'écrit :

$$\Delta H_{\text{phys}} = \sum_k n_k C_{p,m,k}^\circ \Delta T = \left(n \times C_{p,m,\text{PbO}}^\circ + n \times C_{p,m,\text{SO}_2}^\circ \right) \times (T_f - T_i)$$

A l'aide du bilan enthalpique, il est possible de trouver la température finale du système :

$$\Delta H_{\text{chim}} + \Delta H_{\text{phys}} = 0 = \xi \Delta_r H^\circ + \left(n \times C_{p,m,\text{PbO}}^\circ + n \times C_{p,m,\text{SO}_2}^\circ \right) \times (T_f - T_i)$$

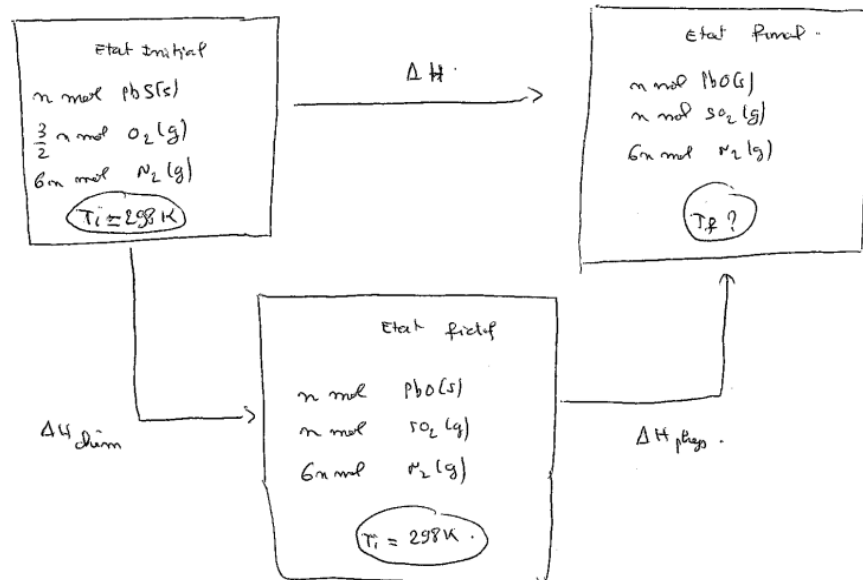
$$T_f = T_i - \frac{n \Delta_r H^\circ}{\left(n \times C_{p,m,\text{PbO}}^\circ + n \times C_{p,m,\text{SO}_2}^\circ \right)} = T_i - \frac{\Delta_r H^\circ}{\left(C_{p,m,\text{PbO}}^\circ + C_{p,m,\text{SO}_2}^\circ \right)} = 5772\text{ K}$$

Cette valeur est extrêmement élevée...

4. Reprendre le calcul de la question précédente, en supposant que le mélange initial est constitué d'air (80% de diazote, 20% de dioxygène). La quantité d'air ajoutée est juste suffisante pour provoquer la disparition de la totalité de $PbS_{(s)}$.

Reprenons le résultat précédent, mais en considérant cette fois la présence de diazote.

Dans l'air, il y a 4 fois plus de diazote que de dioxygène. S'il y a $3/2 n$ moles de dioxygène, il a 6 moles de diazote.



$$\Delta H = Q = 0 = \Delta H_{chim} + \Delta H_{phys}$$

A l'aide du bilan enthalpique, il est possible de trouver la température finale du système :

$$\Delta H_{chim} + \Delta H_{phys} = 0 = \xi \Delta_r H^\circ + \left(n \times C_{p,m,PbO}^\circ + n \times C_{p,m,SO_2}^\circ + 6n \times C_{p,m,N_2}^\circ \right) \times (T_f - T_i)$$

$$T_f = T_i - \frac{\Delta_r H^\circ}{\left(C_{p,m,PbO}^\circ + C_{p,m,SO_2}^\circ + 6C_{p,m,N_2}^\circ \right)} = 1952 K$$

Cette température reste élevée mais est plus raisonnable.

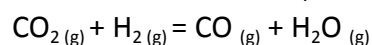
Données : A 298 K :

	$PbS_{(s)}$	$O_{2(g)}$	$N_{2(g)}$	$PbO_{(s)}$	$SO_{2(g)}$
$\Delta_f H^\circ$ en $kJ.mol^{-1}$	-100,4	0	0	-217,9	-296,9
$C_{p,m}^\circ$ en $J.K^{-1}.mol^{-1}$	49,5	29,4	29,1	45,8	29,9

On supposera que les capacités thermiques massiques à pression constante sont indépendantes de la température.

Exercice 7 : Cycles thermodynamiques (***)

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

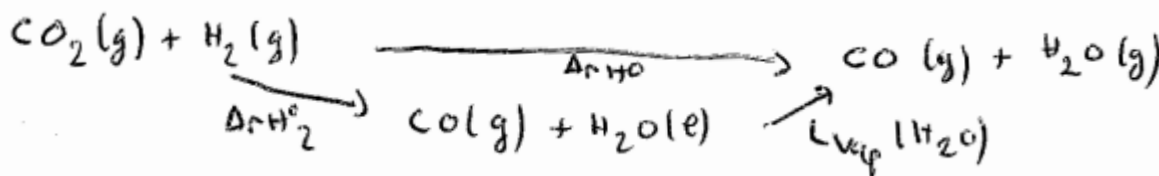


L'enthalpie standard de vaporisation de l'eau à 298 K vaut $L_{vap} = 44,27 kJ.mol^{-1}$. Calculer l'enthalpie standard de formation de $CO_{(g)}$.

Données : A 298 K,

Constituant	$H_2O_{(l)}$	$CO_{2(g)}$
$\Delta_r H^\circ$ en $kJ.mol^{-1}$	-286	-393

Il est possible d'imaginer le cycle thermodynamique suivant :



H est une fonction d'état donc : $\Delta_r H^\circ = \Delta_r H^\circ_2 + L_{vap}(H_2O)$

D'après la loi de Hess, $\Delta_r H^\circ_2 = \Delta_f H^\circ_{CO(g)} + \Delta_f H^\circ_{H_2O(l)} - \Delta_f H^\circ_{CO_{2(g)}} - \Delta_f H^\circ_{H_{2(g)}}$

Ainsi : $\Delta_f H^\circ_{CO(g)} = \Delta_r H^\circ - L_{vap}(H_2O) - \Delta_f H^\circ_{H_2O(l)} + \Delta_f H^\circ_{CO_{2(g)}} = -155 kJ.mol^{-1}$

2. L'acide sulfurique est un constituant chimique de formule H_2SO_4 . Calculer l'enthalpie standard de formation de l'acide sulfurique en solution aqueuse $H_2SO_{4(aq)}$ à partir des enthalpies standards de réaction suivantes :

- | | | |
|-----|--|---|
| (1) | $\frac{1}{2} S_{2(g)} + O_{2(g)} = SO_{2(g)}$ | $\Delta_r H^\circ_1 = -297,0 kJ.mol^{-1}$ |
| (2) | $SO_{2(aq)} = SO_{2(g)}$ | $\Delta_r H^\circ_2 = +32,2 kJ.mol^{-1}$ |
| (3) | $SO_{2(aq)} + Cl_{2(g)} + 2 H_2O_{(l)} = H_2SO_{4(aq)} + 2 HCl_{(aq)}$ | $\Delta_r H^\circ_3 = -308,9 kJ.mol^{-1}$ |
| (4) | $\frac{1}{2} Cl_{2(g)} + \frac{1}{2} H_{2(g)} = HCl_{(g)}$ | $\Delta_r H^\circ_4 = -91,9 kJ.mol^{-1}$ |
| (5) | $HCl_{(g)} = HCl_{(aq)}$ | $\Delta_r H^\circ_5 = -72,3 kJ.mol^{-1}$ |
| (6) | $2 H_{2(g)} + O_{2(g)} = 2 H_2O_{(l)}$ | $\Delta_r H^\circ_6 = -285,6 kJ.mol^{-1}$ |

L'enthalpie standard de formation de l'acide sulfurique en solution aqueuse $H_2SO_{4(aq)}$ est l'enthalpie standard de la réaction suivante :



On remarque que cette réaction correspond à $(1) - (2) + (3) - 2x(4) - 2x(5) + (6)$.

Ainsi,

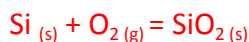
$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r H^\circ_1 - \Delta_r H^\circ_2 + \Delta_r H^\circ_3 - 2 \Delta_r H^\circ_4 - 2 \Delta_r H^\circ_5 + \Delta_r H^\circ_6 = -595 kJ.mol^{-1}$$

3. La silice est un oxyde de silicium ayant pour formule SiO_2 . C'est un minéral dur, que l'on trouve dans les roches sédimentaires, métamorphiques et magmatiques.

3.1. Pourquoi les enthalpies standard de formation de $Si_{(s)}$ et $O_{2(g)}$ sont-elles nulles à 298 K ?

$Si_{(s)}$ et $O_{2(g)}$ sont les états standards de référence des éléments silicium et oxygène à 298 K. Leur enthalpie standard de formation sont donc nulles.

3.2. Écrire l'équation de la réaction de formation de la silice solide à 298 K.

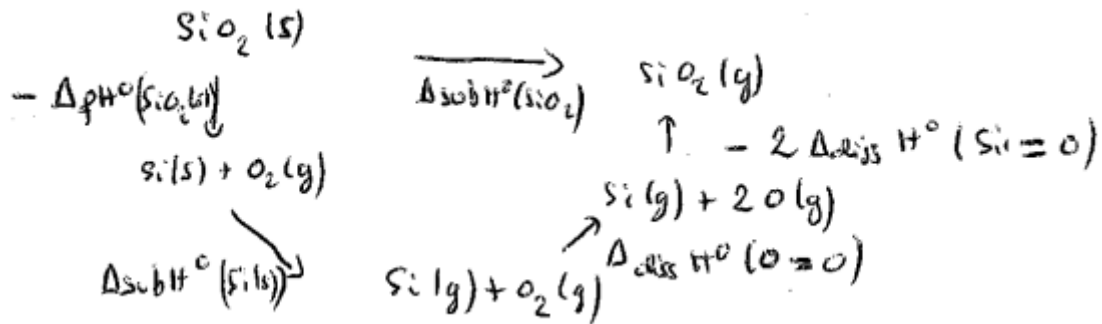


3.3. Rappeler ce qu'est l'énergie d'une liaison. Écrire la réaction associée pour la liaison Si=O.

L'énergie de liaison (ou enthalpie standard de dissociation entre 2 atomes A et B) est l'enthalpie standard de dissociation $\Delta_{diss}^{\circ} H^{\circ}(A - B)$ entre 2 atomes A et B : $A-B(g) = A(g) + B(g)$. Les constituants sont en phase gaz pour exclure toute autre forme d'interaction et pour se concentrer sur la force de la liaison entre deux atomes. gv



3.4. A l'aide d'un cycle thermodynamique, donner l'expression littérale et la valeur numérique de l'enthalpie de sublimation de la silice.



Ainsi :

$$\Delta_{sub}^{\circ} H^{\circ}(SiO_2) = -\Delta_f^{\circ} H^{\circ}(SiO_{2(s)}) + \Delta_{sub}^{\circ} H^{\circ}(Si) + \Delta_{diss}^{\circ} H^{\circ}(O = O) - 2\Delta_{diss}^{\circ} H^{\circ}(Si = O) = 216 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Données : A 298 K,

- Enthalpie standard de formation de $SiO_{2(s)}$: - 911 kJ/mol
- Enthalpie standard de sublimation du silicium : 399 kJ/mol
- Enthalpie standard de dissociation de liaison :

Liaison	Si=O	O=O
$\Delta_{diss}^{\circ} H^{\circ}$ en kJ.mol ⁻¹	796	498