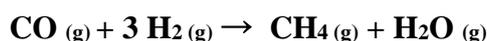




Série N° 03 : Application du 1^{er} principe à la chimie (Thermochimie)

Exercice n° I.

Calculer l'enthalpie standard $\Delta H^\circ_r(298K)$ de la réaction suivante :



a) En déduire la valeur de l'énergie interne $\Delta U^\circ_r(298K)$ de la même réaction.

b) Cette réaction est-elle endothermique ou exothermique ?

On donne les enthalpies standards des réactions de combustion $\Delta H^\circ_r(298K)$ de CO, de H₂ et de CH₄ :



Exercice n° II.

Calculer la différence entre la chaleur de réaction à volume constant et la chaleur de réaction à pression constante dans les deux cas suivants :

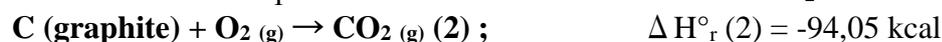


Exercice n° III.

Considérant la combustion de l'éthane C₂H₆ (g) à 25°C et sous une atmosphère :



Connaissant l'enthalpie molaire standard de formation du CO₂ et de l'eau liquide :

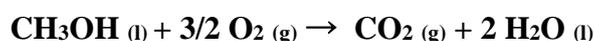


1) Déduire la chaleur molaire standard de formation de l'éthane $\Delta H^\circ_f(298K)$ (C₂H₆, g).

2) En utilisant un cycle, déterminer la chaleur de formation de la liaison simple C-C, sachant que $\Delta H^\circ_{\text{sublimation}} \text{C(s)} = 171,2 \text{ kcal/mol}$; $\Delta H^\circ_{298K}(\text{H-H}) = -104 \text{ kcal/mol}$; $\Delta H^\circ_{298K}(\text{C-H}) = -99,5 \text{ kcal/mol}$.

Exercice n° IV.

La combustion totale d'une mole de méthanol liquide dans les conditions standards de pression et de température, libère 725,2 kJ selon la réaction suivante :



1. Calculer l'enthalpie molaire standard de formation du méthanol liquide.

On donne les enthalpies molaires standards de formations de $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ et de $\text{CO}_2(\text{g})$.

$$\Delta h_{\text{f},298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}; \Delta h_{\text{f},298}^{\circ}(\text{CO}_2, \text{g}) = -393,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

2. Calculer l'enthalpie de cette réaction à 60°C .

3. Calculer la chaleur de cette réaction à 127°C et à pression d'une atmosphère sachant qu'à cette pression, le méthanol bout à $64,5^{\circ}\text{C}$ et l'eau à 100°C et que les chaleurs de vaporisations sont : $\Delta h_{\text{vap}}^{\circ}, 373(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta h_{\text{vap}}^{\circ}, 337,5(\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}) = 35,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

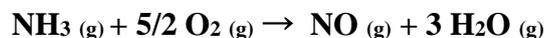
On donne les chaleurs molaires à pression constante:

$C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 75,2 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$; $C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 38,2 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$; $C_p(\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}) = 81,6 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$, $C_p(\text{CH}_3\text{OH}, \text{g}) = 53,5 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$; $C_p(\text{O}_2, \text{g}) = 34,7 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$; $C_p(\text{CO}_2, \text{g}) = 36,4 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$.

Exercices supplémentaires:

Exercice n° 01 :

On considère la réaction de l'oxydation en phase gazeuse de l'ammoniac en monoxyde de l'azote par l'oxygène selon :



- Calculer l'enthalpie standard de la réaction à 298 K. L'enthalpie standard de réaction est donnée en kJ/mol à 298 K :

$$\Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{NH}_3, \text{g}) = -49,16; \Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -241,83; \Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{NO}, \text{g}) = 90,3.$$

Exercice n° 02 : Combustion du méthane

L'enthalpie de combustion du méthane (CH_4) à 25°C est $\Delta H_{298}^{\circ} = -980,38 \text{ kJ}$.

- Déterminer l'enthalpie de la réaction à 100°C dans le cas l'eau formée est toujours liquide, et dans le cas où elle gazeuse.

Données: $\Delta H_{\text{vap}}^{\circ} = 43,89 \text{ kJ/mol}$; $C_p(\text{CH}_4) = 35,31 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$; $C_p(\text{CO}_2) = 37,12 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$; $C_p(\text{O}_2) = 24,9 \text{ kJ/mol}\cdot\text{K}$; $C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{liq}) = 75,28 \text{ kJ/mol}\cdot\text{K}$.

Exercice n° 03 : Production du plâtre

Le plâtre de construction $\text{CaSO}_4, 1/2 \text{H}_2\text{O}$ est produit dans un four par déshydratation du gypse $\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ à 400°C . A partir des données :

1. Calculer l'enthalpie standard de la réaction de formation du plâtre à 25°C puis à 400°C . Cette réaction donne de l'eau à l'état de vapeur.

2. Le gypse est introduit dans le four à 25°C . Quelle est l'énergie nécessaire pour produire un sac de plâtre de 40 kg ?

3. L'énergie nécessaire pour effectuer la réaction est apportée par la combustion à 400°C de charbon $\text{C}(\text{s})$ dans l'air, l'air et le charbon sont introduits dans le foyer à la température de 25°C . On utilise le double de la quantité d'air nécessaire et les gaz sont évacués à la température du four. Sachant que le rendement thermique du four est de 80 %, quelle quantité de charbon faut-il brûler pour produire un sac de plâtre de 40 kg ?

Données : $\Delta H_{\text{f}}^{\circ}$ à 25°C en kJ/mol : $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) : -241,83$; $\text{CO}_2(\text{g}) : -393,51$; gypse(s) : -2021 ; plâtre(s) : -1575 .

C_p en J/mol.K : $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) : 29,59 + 11,38 \cdot 10^{-3}T$; $\text{N}_2(\text{g}) : 27,17 + 4,18 \cdot 10^{-3}T$; $\text{CO}_2(\text{g}) : 34,11 + 20,40 \cdot 10^{-3}T$; $\text{O}_2(\text{g}) : 34,58 + 1,09 \cdot 10^{-3}T$; gypse (s) : 186 ; plâtre (s) : 120 ; C (s) : 8,6.

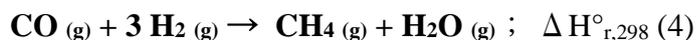
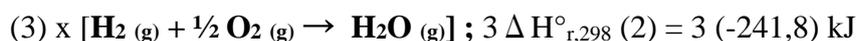
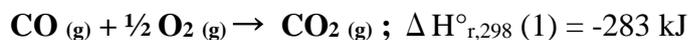
L'air est considéré comme un mélange idéal de 20% de O_2 et de 80% de N_2 en mol.

Corrigé de la série 3

Exercice I.

L'enthalpie $\Delta H^\circ_{r,298}$ de la réaction :

Méthode algébrique : Il faut combiner ces réactions et leurs équations respectives de façon à obtenir la réaction voulue.



$$\Delta H^\circ_{r,298} (4) = \Delta H^\circ_{r,298} (1) + 3 \Delta H^\circ_{r,298} (2) - \Delta H^\circ_{r,298} (3)$$

$$\Delta H^\circ_{r,298} (4) = -283 + 3 (-241,8) + 803,2 = -206,23 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^\circ_{r,298} (4) = -206,23 \text{ kJ}$$

a) L'énergie interne $\Delta H^\circ_{r,298}$ de la réaction :

$$\Delta H^\circ_{r,298} = \Delta U^\circ_{r,298} + RT \Delta n_g ;$$

Δn_g est la variation des coefficients stoechiométriques des composés des produits et celui des réactifs gazeux

$$\Delta n_g = \sum n_i \text{ (produits gazeux)} - \sum n_j \text{ (réactifs gazeux)}$$

$$\Delta n_g = 2 - 4 = -2$$

$$\Delta U^\circ_{r,298} = -206,23 - (8,31/1000) \cdot (298) \cdot (-2) = -201,28 \text{ kJ}$$

$$\Delta U^\circ_{r,298} = -201,28 \text{ kJ}$$

b) La réaction est exothermique car $\Delta H^\circ_{r,298} (4) < 0$

Exercice II.

La différence entre l'enthalpie et l'énergie interne de la réaction est :

$$\Delta H = \Delta U + RT \Delta n_g \Rightarrow \Delta H - \Delta U = RT \Delta n_g$$

$$\Delta n_g = \sum n_i \text{ (produits gazeux)} - \sum n_j \text{ (réactifs gazeux)}$$

a) On suppose qu'à la température de 273K, l'eau est à l'état solide, donc $\Delta n_g = 2 - 3 = -1$

$$\Delta n_g (273\text{K}) = -1$$

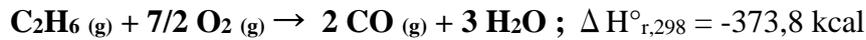
$$\Rightarrow \Delta H - \Delta U = -1 \cdot 8,31 \cdot 273 = -2268,63 \text{ J} = -2,268 \text{ kJ}$$

b) $\Delta n_g (298\text{K}) = 2 - 4 = -2$

$$\Rightarrow \Delta H - \Delta U = (-2) \cdot 8,31 \cdot 298 = -4952,76 \text{ J} = -4,952 \text{ kJ}$$

Les valeurs sont différentes pour la même réaction. C'est pourquoi il est toujours important de préciser l'état physique des corps des réactions chimiques.

Exercice III.



Appliquons la loi de Hess pour calculer la chaleur de formation de l'éthane C_2H_6 à pression constante :

$$\Delta H^\circ_{\text{r},298} = \sum n_i \Delta h^\circ_{\text{f},298} (\text{Produits}) + \sum n_j \Delta h^\circ_{\text{f},298} (\text{Réactifs})$$

$$\Delta H^\circ_{\text{r},298} = 2\Delta h^\circ_{\text{f},298} (\text{CO}, \text{g}) + 3\Delta h^\circ_{\text{f},298} (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta h^\circ_{\text{f},298} (\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}) - 7/2 \Delta h^\circ_{\text{f},298} (\text{O}_2, \text{g})$$

1) L'enthalpie molaire standard de formation d'un corps simple est nulle.

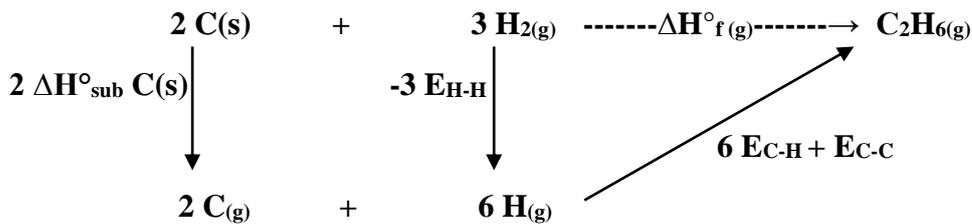
$$\Rightarrow \Delta h^\circ_{\text{f},298} (\text{O}_2, \text{g}) = 0$$

$$\Rightarrow \Delta h^\circ_{\text{f},298} (\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}) = 2\Delta h^\circ_{\text{f},298} (\text{CO}_2, \text{g}) + 3 \Delta h^\circ_{\text{f},298} (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta H^\circ_{\text{r},298}$$

$$\Delta h^\circ_{\text{f},298} (\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}) = 2(-94,05) + 3(-68,3) - (-373,8) = -19,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta h^\circ_{\text{f},298} (\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}) = -19,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

2) La chaleur de formation ou l'énergie de la liaison C-C

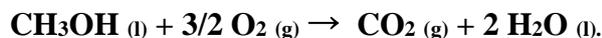


$$\Delta H^\circ_{\text{f}} \text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) = 2 \Delta H^\circ_{\text{sub}} \text{C}(\text{s}) - 3 E_{\text{H-H}} + 6 E_{\text{C-H}} + E_{\text{C-C}}$$

$$-19,2 = 2 \times 171,2 + 3 \times 104 - 6 \times 99,5 + E_{\text{C-C}}$$

$$E_{\text{C-C}} = -76,6 \text{ kcal/mol}$$

Exercice IV.



$$\Delta H^\circ_{\text{r},298} = -725,2 \text{ kJ car la chaleur est libérée } (\Delta H^\circ_{\text{r},298} < 0)$$

$$1. \Delta H^\circ_{\text{r},298} = \sum n_i \Delta h^\circ_{\text{f},298} (\text{Produits}) + \sum n_j \Delta h^\circ_{\text{f},298} (\text{Réactifs})$$

$$\Delta H^\circ_{\text{r},298} = \Delta h^\circ_{\text{f},298} (\text{CO}_2, \text{g}) + 2 \Delta h^\circ_{\text{f},298} (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta h^\circ_{\text{f},298} (\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}) - 3/2 \Delta h^\circ_{\text{f},298} (\text{O}_2, \text{g})$$

L'enthalpie molaire standard de formation du méthanol liquide est :

$$\Delta h^\circ_{\text{f},298} (\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}) = \Delta h^\circ_{\text{f},298} (\text{CO}_2, \text{g}) + 2 \Delta h^\circ_{\text{f},298} (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta H^\circ_{\text{r},298}$$

$$\Delta h^\circ_{\text{f},298} (\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}) = -238,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

2. On applique la loi de Kirchhoff pour calculer l'enthalpie de la réaction à 60°C.

Il n'y a pas de changement de phase dans cet intervalle de températures

$$\Delta H_{r,333}^{\circ} = \Delta H_{r,298}^{\circ} + \int_{298}^{333} \Delta C_p dT$$

Avec $\Delta C_p = \sum n_i C_p (\text{produits}) - \sum n_j C_p (\text{réactifs})$

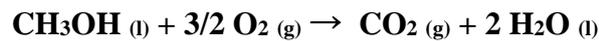
$$\Delta C_p = C_p (\text{CO}_2, \text{g}) + 2 C_p (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - C_p (\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}) - 3/2 C_p (\text{O}_2, \text{g})$$

On trouve $\Delta H_{r,333}^{\circ} = -723,34 \text{ kJ}$

On peut trouver le même résultat en utilisant la méthode du cycle thermodynamique.

3. L'enthalpie de la réaction à 127°C :

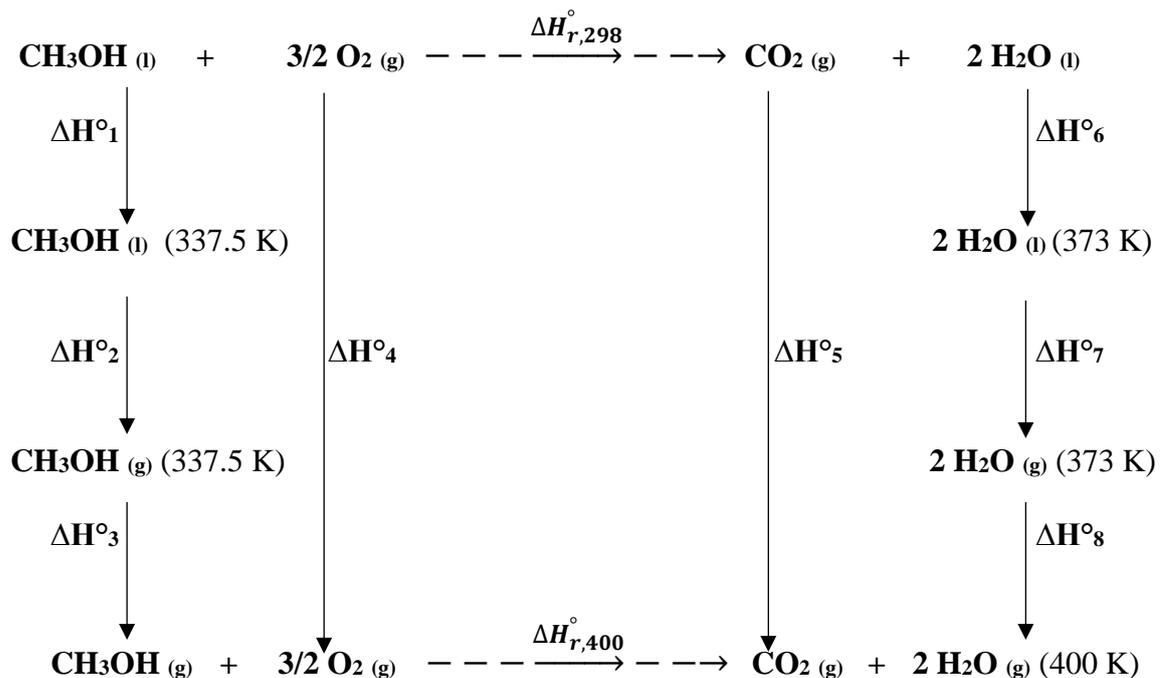
Connaissant $\Delta H_{r,298 \text{ K}}^{\circ}$ de la réaction :



On calcul $\Delta H_{r,400 \text{ K}}^{\circ}$.

A cette température, tous les produits sont à l'état gazeux. Le méthanol liquide et l'eau changent de phase dans cet intervalle de température.

On forme le cycle suivant :



$\Sigma \Delta H_i (\text{cycle}) = 0$ (en suit ici le sens inverse des aiguilles de montre)

$$\Delta H^{\circ}_1 + \Delta H^{\circ}_2 + \Delta H^{\circ}_3 + \Delta H^{\circ}_4 + \Delta H_{r,400 \text{ K}}^{\circ} - \Delta H_{r,298 \text{ K}}^{\circ} - \Delta H^{\circ}_5 - \Delta H^{\circ}_6 - \Delta H^{\circ}_7 - \Delta H^{\circ}_8 = 0$$

$$\Delta H_{r,400 \text{ K}}^{\circ} = \Delta H_{r,298}^{\circ} + \Delta H^{\circ}_5 + \Delta H^{\circ}_6 + \Delta H^{\circ}_7 + \Delta H^{\circ}_8 - \Delta H^{\circ}_1 - \Delta H^{\circ}_2 - \Delta H^{\circ}_3 - \Delta H^{\circ}_4$$

$$\Delta H^{\circ}_1 = \int_{298}^{337.5} C_p (\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}) dT ; \quad \Delta H^{\circ}_1 = 81,6 (337,5 - 298) = 3223.2 \text{ J}$$

$$\Delta H^{\circ}_2 = n \cdot \Delta h^{\circ}_{\text{vap},337,5} (\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}) ; \quad \Delta H^{\circ}_2 = 1.35,4.103 = 35400 \text{ J}$$

$$\Delta H^{\circ}_3 = \int_{337,5}^{400} C_p (CH_3OH, g) dT ;$$

$$\Delta H^{\circ}_3 = 53,5 (400-337,5) = \mathbf{3343,75 J}$$

$$\Delta H^{\circ}_4 = \int_{298}^{400} \frac{3}{2} C_p (O_2, g) dT ;$$

$$\Delta H^{\circ}_4 = 3/2(34,7)(400-298) = \mathbf{5309,1 J}$$

$$\Delta H^{\circ}_5 = \int_{298}^{400} C_p (CO_2, g) dT ;$$

$$\Delta H^{\circ}_5 = 36,4 (400-298) = \mathbf{3712,8 J}$$

$$\Delta H^{\circ}_6 = \int_{298}^{373} 2C_p (H_2O, l) dT ;$$

$$\Delta H^{\circ}_6 = 2.75,2 (373-298) = \mathbf{11280 J}$$

$$\Delta H^{\circ}_7 = 2 \Delta h^{\circ}_{\text{vap},373} (H_2O, l)$$

$$\Delta H^{\circ}_7 = 2 \cdot 44.103 = \mathbf{88000 J}$$

$$\Delta H^{\circ}_8 = \int_{298}^{400} 2C_p (H_2O, g) dT ;$$

$$\Delta H^{\circ}_8 = 2.38,2 (400 - 373) = \mathbf{2062,8 J}$$

On trouve alors $\Delta H^{\circ}_{r,400} = -667420,45 J = -667,42 kJ$