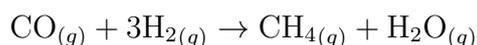

Corrigé de la série n° 3 :Thermochimie

Exercice n° 1

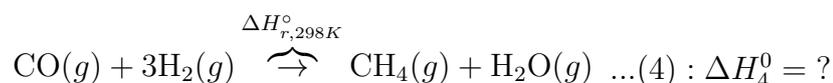
Rappels :

- On appelle enthalpie standard (molaire) $\Delta_f H_T^\circ$ d'une substance l'enthalpie de formation de cette substance dans son état standard, c. à d. sous sa forme stable à pression = 1 bar, et à T fixée, généralement T = 298 °K, à partir des éléments, pris dans leur état de référence.
- L'enthalpie standard de référence des éléments est nulle par convention.

Calculons l'enthalpie $\Delta_r H_{298K}^\circ$ de la réaction suivante :



Avec la méthode algébrique : il faut combiner ces réactions et leurs équations respectives de façon à obtenir la réaction voulue.



$$(4) = (1) + 3 \times (2) - (3)$$

d'où

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298K}^\circ &= \Delta H_4^0 = \Delta H_1^0 + 3\Delta H_2^0 - \Delta H_3^0 \\ &= -283 + 3 \times (-241.8) + 803.2 = -205.20 \text{ kJ} \end{aligned}$$

a- L'énergie interne $\Delta U_{r,298K}^\circ$ de la réaction

On a

$$\Delta_r H_{298K}^\circ = \Delta_r U_{298K}^\circ + RT \Delta n_g$$

Δn_g : est la variation des coefficients stoechiométriques des produits et des réactifs gazeux.

$$\begin{aligned} \Delta n_g &= \sum n_i(\text{Produits gazeux}) - \sum n_j(\text{Réactifs gazeux}) \\ &= (1 + 1) - (1 + 3) = -2 \end{aligned}$$

On a alors

$$\begin{aligned} \Delta_r U_{298K}^\circ &= \Delta_r H_{298K}^\circ - RT \Delta n_g \\ &= -205.20 - 8.31 \times 10^{-3} \times 298 \times -2 = -202.24 \text{ kJ} \end{aligned} \quad (0.1)$$

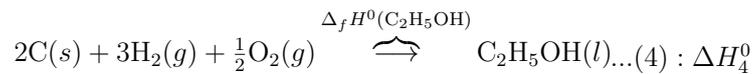
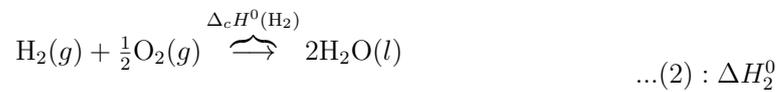
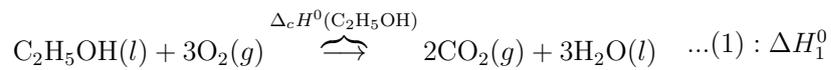
b-

La réaction est exothermique car $\Delta_r H_{298K}^\circ < 0$

Exercice n° 2

Il faut d'abord écrire les réactions de combustion de C_2H_5OH , de H_2 et C ainsi que les réactions de formation de C_2H_5OH

Calculons l'enthalpie de formation $\Delta_f H^0(C_2H_5OH)_{(liquide)}$, à 298 K



$$\Delta H_1^0 = \Delta_c H^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}), \quad \Delta H_2^0 = \Delta H_c^0(\text{H}_2), \quad \Delta H_3^0 = \Delta_c H^0(\text{C}), \quad \Delta H_4^0 = \Delta_f H^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$$

On a

$$(4) = (-1) + 3 \times (2) + 2 \times (3)$$

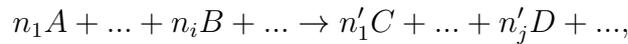
d'où

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) &= -\Delta_c H^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) + 3\Delta_c H^0(\text{H}_2) + 2\Delta_c H^0(\text{C}) \\ &= 1366.8 + 3 \times (-285.8) + 2 \times (-393.5) = -277.6 \text{ kJmol}^{-1} \end{aligned}$$

Exercice n° 3

Rappel :

– L'enthalpie standard de $\Delta_r H_T^0$ de la réaction suivante :



peut être calculée avec la formule suivante (Loi de Hess) :

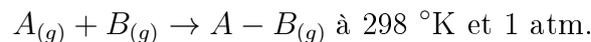
$$\Delta_r H_T^0 = \sum_i n_i \Delta_f H_T^0(\text{Produit } i) - \sum_j n'_j \Delta_f H_T^0(\text{Réactifs } j)$$

où $\Delta_f H_T^0$ est enthalpie standard (molaire) de formation.

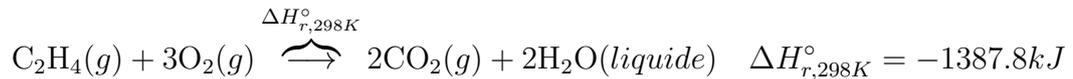
– Si une réaction peut se décomposer en N étapes numérotées $i=1, 2, 3, \dots, N$, alors

$$\Delta_r H = \sum_{i=1}^N \Delta H_i \quad \text{ou bien} \quad \sum_i \Delta H_i(\text{cycle}) = 0$$

– L'énergie d'une liaison covalente $A - B$ est l'énergie qui apparaît lors de la formation de cette liaison covalente à partir des atomes A et B supposés libres à l'état gazeux. Cette énergie est égale à la variation d'enthalpie $\Delta H_{298}^0(A - B)$ nécessaire pour effectuer la réaction :



1-



On applique la loi de Hess pour la réaction précédente :

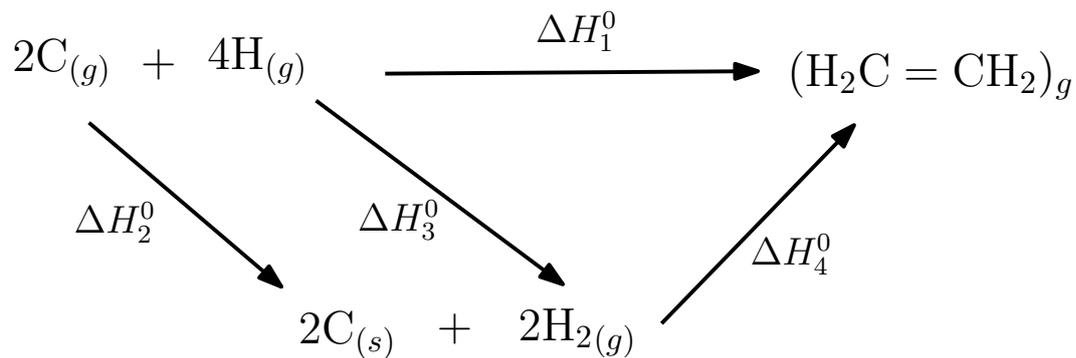
$$\Delta_r H_{298}^0 = 2\Delta_f H^0(CO_2) + 2\Delta_f H^0(H_2O) - \Delta_f H^0(C_2H_4) - \underbrace{3\Delta_f H^0(O_2)}_{=0}$$

⇒

$$\Delta_f H^0(C_2H_4) = 2\Delta_f H^0(CO_2) + 2\Delta_f H^0(H_2O) - \Delta_r H_{298}^0$$

$$\Delta_f H^0(C_2H_4) = 2 \times (-393.9) + 2 \times (-284.2) + 1387.8 = 31.6 \text{ kJmol}^{-1}$$

2- Calculons l'énergie de liaison $C = C$ dans $C_2H_4(g)$



Pour le cycle, nous avons :

$$\Delta H_2^0 + \Delta H_3^0 + \Delta H_4^0 - \Delta H_1^0 = 0$$

tel que

$$\Delta H_1^0 = \Delta H_{298}^0(\text{C} = \text{C}) + 4\Delta H_{298}^0(\text{C} - \text{H})$$

$$\Delta H_2^0 = -2\Delta H_{sub,298}^0(\text{C}, s)$$

$$\Delta H_3^0 = 2\Delta H_{298}^0(\text{H} - \text{H})$$

$$\Delta H_4^0 = \Delta H_{f,298}^0(\text{C}_2\text{H}_4, g)$$

\Rightarrow

$$-2\Delta_{sub}H_{298}^0(\text{C}, s) + 2\Delta H_{298}^0(\text{H} - \text{H}) + \Delta_f H_{298}^0(\text{C}_2\text{H}_4, g) - \Delta H_{298}^0(\text{C} = \text{C}) - 4\Delta H_{298}^0(\text{C} - \text{H}) = 0$$

$$\Delta H_{298}^0(\text{C} = \text{C}) = -2\Delta_{sub}H_{298}^0(\text{C}, s) + 2\Delta H_{298}^0(\text{H} - \text{H}) + \Delta_f H_{298}^0(\text{C}_2\text{H}_4, g) - 4\Delta H_{298}^0(\text{C} - \text{H})$$

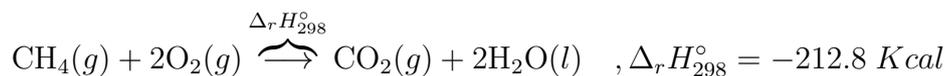
$$\Delta H_{298}^0(\text{C} = \text{C}) = -2 \times 171.2 \times 4.18 + 2 \times (-434.7) + 31.6 - 4 \times (-413.8)$$

Nous trouvons

$$\Delta H_{298}^0(\text{C} = \text{C}) = -613.8 \text{ KJmol}^{-1}$$

Exercice n° 4

a- Calculons l'enthalpie molaire standard de formation du méthane gazeux :



En appliquant la loi de Hess $\Delta_r H_{298}^\circ = \sum n_i \Delta_f H_{298}^\circ(\text{produit } i) - \sum n_j \Delta_f H_{298}^\circ(\text{réactif } j)$ à la réaction précédente, il vient

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \Delta_f H_{298}^\circ(\text{CO}_2(g)) + 2\Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}(l)) - \Delta_f H_{298}^\circ(\text{CH}_4(g)) - \underbrace{\Delta_f H_{298}^\circ(\text{O}_2(g))}_{=0}$$

→

$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CH}_4(g)) = \Delta_f H_{298}^\circ(\text{CO}_2(g)) + 2\Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}(l)) - \Delta_r H_{298}^\circ$$

En appliquant aussi la loi de Hess aux réactions 1 et 2 et en tenant compte du fait que les enthalpies molaires standards de formation des corps simples sont nulles, on trouve :

$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CO}_2, g) = \Delta_r H_{298}^\circ(1) = -94.05 \text{ Kcal}$$

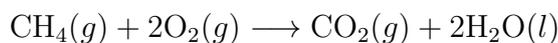
et

$$\Delta_f H_{f,298}^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) = \Delta_r H_{298}^\circ(2) = -68.3 \text{ Kcal}$$

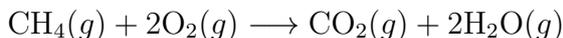
On trouve

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{298}^\circ(\text{CH}_4(g)) &= \Delta_f H_{298}^\circ(\text{CO}_2(g)) + 2\Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}(l)) - \Delta_r H_{298}^\circ \\ &= -94.05 + 2 \times (-68.3) + 212.8 = -17.85 \text{ Kcalmol}^{-1} \end{aligned}$$

b- Calculons l'enthalpie molaire de combustion du méthane sous une atmosphère et à la température de 1273°K, en utilisant la méthode du cycle et la loi de Kirchhoff.

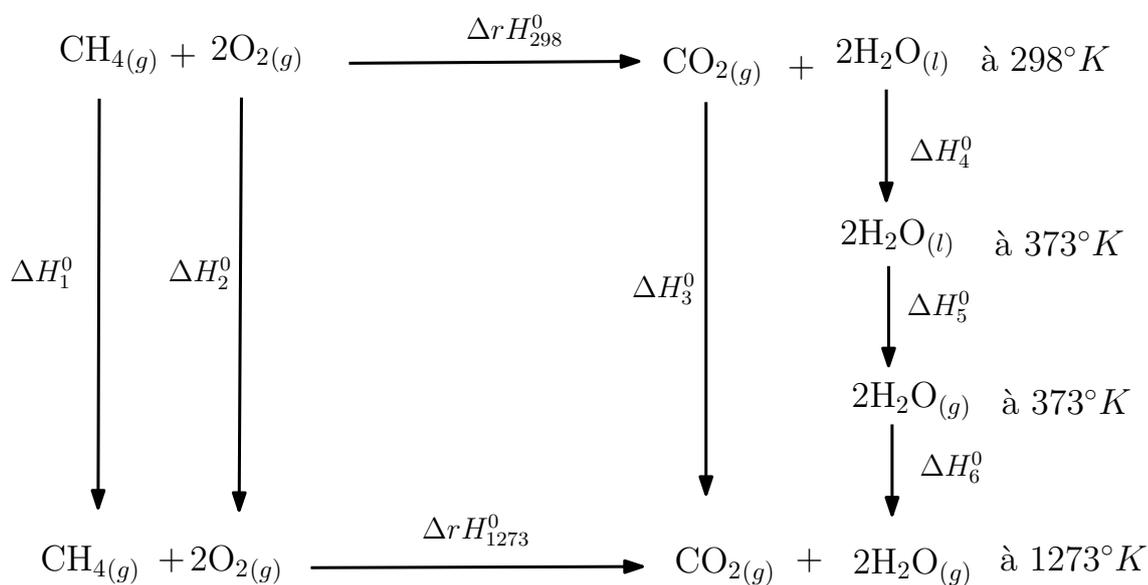


Connaissant l'enthalpie molaire standard de combustion sous une atmosphère et à la température de 298°K, on calcule l'enthalpie molaire de combustion sous une atmosphère et à une température de 1273 °K. A cette température tous les produits sont à l'état gazeux. Donc l'eau a changé de phase entre 298°K et 1273 °K.



Méthode du cycle :

On construit le cycle suivant :



$$\sum \Delta H_i^{\circ}(\text{cycle}) = 0$$

$$\Delta H_1^{\circ} + \Delta H_2^{\circ} + \Delta_r H_{1273}^{\circ} - \Delta H_3^{\circ} - \Delta H_4^{\circ} - \Delta H_5^{\circ} - \Delta H_6^{\circ} - \Delta_r H_{298}^{\circ} = 0$$

⇒

$$\Delta_r H_{1273}^{\circ} = -\Delta H_1^{\circ} - \Delta H_2^{\circ} + \Delta H_3^{\circ} + \Delta H_4^{\circ} + \Delta H_5^{\circ} + \Delta H_6^{\circ} + \Delta_r H_{298}^{\circ}$$

tq :

$$\begin{aligned} \Delta H_1^\circ &= \int_{298}^{1273} C_P(\text{CH}_4(g)) dT = 13.2 \times (1273 - 298) \times 10^{-3} = 12.87; \text{Kcal} \\ \Delta H_2^\circ &= \int_{298}^{1273} 2C_P(\text{O}_2(g)) dT = 2 \times 7.6 \times 10^{-3} (1273 - 298) = 14.82 \text{Kcal} \\ \Delta H_3^\circ &= \int_{298}^{1273} C_P(\text{CO}_2(g)) dT = 11.2 \times 10^{-3} \times (1273 - 298) = 10.92 \text{Kcal} \\ \Delta H_4^\circ &= \int_{298}^{373} 2C_P(\text{H}_2\text{O}(l)) dT = 2 \times 18 \times 10^{-3} \times (373 - 298) = 2.7 \text{Kcal} \\ \Delta H_5^\circ &= 2\Delta H_{vap}^\circ(\text{H}_2\text{O}(l)) = 2 \times 9.7 = 19.4 \text{Kcal} \\ \Delta H_6^\circ &= \int_{373}^{1273} 2C_P(\text{H}_2\text{O}(g)) dT = 2 \times 9.2 \times 10^{-3} \times (1273 - 373) = 16.56 \text{Kcal} \end{aligned}$$

On trouve alors : $\Delta_r H_{1273}^\circ = -190.91 \text{Kcal}$

Méthode de Kirchhoff :

La loi de Kirchhoff consiste à déterminer l'enthalpie de réaction à une température T différente de celle de l'état standard.

La loi de Kirchhoff utilise les enthalpies des différents constituants à l'état standard (298K) pour calculer la variation de l'enthalpie de la réaction à une température supérieure de l'état standard.

En appliquant la méthode de Kirchhoff avec changement de phase, on trouve :

$$\Delta_r H_{1273}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^{373} \Delta C_P dT + 2\Delta H_{vap}^\circ(\text{H}_2\text{O}(l)) + \int_{373}^{1273} \Delta C'_P dT$$

où

$$\Delta C_P = \sum n_i C_P(\text{produits } i) - \sum n'_j C_P(\text{réactifs } j)$$

$$\Delta C_P = C_P(\text{CO}_2(g)) + 2C_P(\text{H}_2\text{O}(l)) - C_P(\text{CH}_4(g)) - 2C_P(\text{O}_2(g))$$

$$\Delta C'_P = C_P(\text{CO}_2(g)) + 2C_P(\text{H}_2\text{O}(g)) - C_P(\text{CH}_4(g)) - 2C_P(\text{O}_2(g))$$

$$\Delta C_P = 11.2 + 2 \times 18 - 13.2 - 2 \times 7.6 = 18.8 \text{ cal.mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$\Delta C'_P = 11.2 + 2 \times 9.2 - 13.2 - 2 \times 7.6 = 1.199 \text{ cal.mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r H_{1273}^\circ = -212.8 + 18.8 \times (373 - 298) \times 10^{-3} + 2 \times 9.7 + 1.2 \times (1273 - 373) \times 10^{-3} = -190.91 \text{ Kcal}$$