

Série TD thermodynamique-thermochimie

U.S.T.H.B

Faculté de chimie

Série de T D

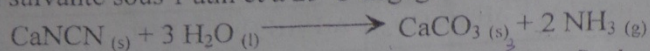
Thermodynamique

Année 2007-2008

S.N.V

Exercice I :

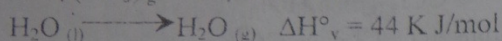
La réaction suivante sous 1 atm et à 25°C dégage 261,7 K J :

1- Calculer l'enthalpie standard de formation de $\text{CaNCN}_{(s)}$. Sachant que :

$$\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O})_g = -241,8 \text{ K J/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{CaCO}_3)_s = -1206,9 \text{ K J/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{NH}_3)_g = -46,2 \text{ K J/mol}$$

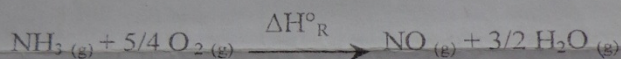
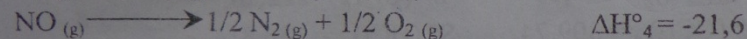
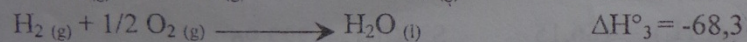
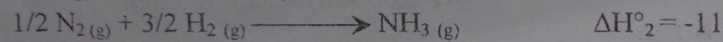
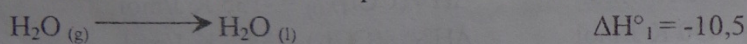
2- Déduire la quantité de chaleur à volume constant de cette réaction.

$$R = 8,32 \text{ J/mol. K}$$

Exercice II :

1- Calculer la chaleur de la réaction à pression constante (1 atm), à 298 K.

(Méthode du cycle ou des combinaisons linéaires)

Les données suivantes sont exprimées en K cal. mol⁻¹ :

2- Calculer l'enthalpie de cette réaction à la température 600 K.

$$\text{Cp} (\text{NH}_3)_g = 8,5 \text{ cal. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

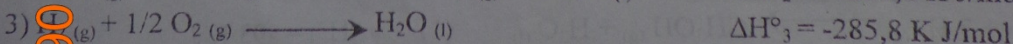
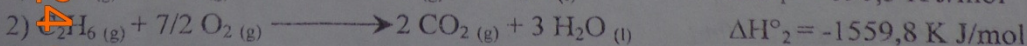
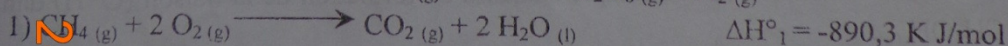
$$\text{Cp} (\text{O}_2)_g = 7,01 \text{ cal. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\text{Cp} (\text{NO})_g = 7,14 \text{ cal. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\text{Cp} (\text{H}_2\text{O})_g = 8,02 \text{ cal. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Exercice III :

1- Calculer la variation d'enthalpie de la réaction, dans les conditions standard et à 298 K :



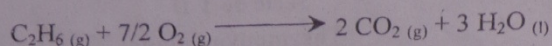
2- Calculer l'enthalpie libre standard de cette réaction. Est-elle possible dans ces conditions ?

Entropie absolue en J/mol. K :

$$S^\circ (\text{CH}_4)_g = 186,2 \quad S^\circ (\text{C}_2\text{H}_6)_g = 229,2 \quad S^\circ (\text{H}_2)_g = 130,4$$

Exercice IV :

La combustion de l'éthane se fait selon la réaction suivante à la température 298 K et 1 atm:



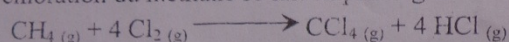
1- Calculer l'enthalpie de combustion $\Delta H^\circ_{\text{comb}}$ de cette réaction à la même température.

2- Calculer l'enthalpie de la liaison C-C dans la molécule $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$.

	$\Delta H^\circ_f(\text{C}_2\text{H}_6)_\text{g}$	$\Delta H^\circ_f(\text{CO}_2)_\text{g}$	$\Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O})_\text{l}$	$\Delta H^\circ(\text{C-H})$	$\Delta H^\circ_{\text{sub}}(\text{C})_\text{g}$	$\Delta H^\circ(\text{H-H})$
K J/mol	-83	-393,5	-285,8	-411	715	-432

Exercice V :

La réaction de chloration du méthane se fait en phase gazeuse à 298 K :



1- Calculer l'enthalpie de formation de la liaison C-Cl dans $\text{CCl}_4(\text{g})$.

2- Déduire la variation d'enthalpie de la réaction. Est-elle endothermique ou exothermique ?

3- Calculer la variation de l'énergie interne de la réaction.

4- Calculer ΔG° de cette réaction. Est-elle spontanée dans les conditions standard à 298 K ?

Données :

$$\Delta H^\circ(\text{Cl-Cl}) = -242 \text{ K J/mol}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{sub}}(\text{C}) = 715 \text{ K J/mol}$$

$$\Delta H^\circ(\text{C-H}) = -410 \text{ K J/mol}$$

$$\Delta H^\circ_f(\text{CCl}_4)_\text{l} = -135 \text{ K J/mol}$$

$$\Delta H^\circ(\text{H-Cl}) = -430 \text{ K J/mol}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{vap}}(\text{CCl}_4) = 32,6 \text{ K J/mol}$$

Entropies absolues en J/mol. K :

$$S^\circ(\text{CH}_4)_\text{g} = 186,15$$

$$S^\circ(\text{Cl}_2)_\text{g} = 222,96$$

$$S^\circ(\text{CCl}_4)_\text{g} = 309,74$$

$$S^\circ(\text{HCl})_\text{g} = 186,81$$

$$R = 8,32 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Exercice VI : (à faire en cours)

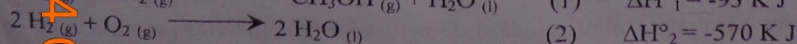
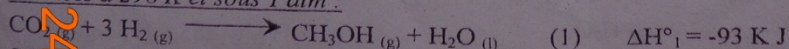
1- Écrire la réaction de combustion totale du méthanol $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ à 298 K.

2- Calculer la variation d'enthalpie standard $\Delta H^\circ_{\text{Comb}}$ de cette réaction.

3- Déduire la quantité de chaleur à volume constant de cette réaction.

4- Calculer l'enthalpie standard de formation de $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$.

5- Déterminer la valeur de l'enthalpie standard de formation de la liaison (O-H) dans $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$.

Données à 298 K et sous 1 atm :

$$\Delta H^\circ_f(\text{CO}_2)_\text{g} = -394,51 \text{ K J/mol}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{sub}}(\text{C})_\text{s} = 715 \text{ K J/mol}$$

$$\Delta H^\circ(\text{C-H}) = -414 \text{ K J}$$

$$\Delta H^\circ(\text{H-H}) = -436 \text{ K J}$$

$$\Delta H^\circ(\text{O=O}) = -498 \text{ K J}$$

$$\Delta H^\circ(\text{C-O}) = -351 \text{ K J}$$

Quelques corrigés de la série

S.T.H.B.
S.N.V.

Thermodynamique.

Corrigé de l'exercice VI

1- La réaction de combustion totale du méthanol $\text{CH}_3\text{OH}(g)$ à 298 K :

$$\text{CH}_3\text{OH}(g) + \frac{3}{2} \text{O}_2(g) \xrightarrow{\Delta H_{\text{com}}} \text{CO}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$$

2- la variation d'enthalpie standard $\Delta H^{\circ}_{\text{com}}$ de cette réaction :

$$\begin{array}{rcl}
 \text{CH}_3\text{OH}(g) + \text{H}_2\text{O}(l) & \longrightarrow & \text{CO}_2(g) + 3\text{H}_2(g) \quad -\Delta H^{\circ}_1 \\
 + \frac{3}{2} (2\text{H}_2(g) + \text{O}_2(g) & \longrightarrow & 2\text{H}_2\text{O}(l)) \quad \frac{3}{2} \Delta H^{\circ}_2 \\
 \hline
 \text{CH}_3\text{OH}(g) + \frac{3}{2} \text{O}_2(g) & \longrightarrow & \text{CO}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(l) \quad \Delta H^{\circ}_{\text{com}}
 \end{array}$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{com}} = \frac{3}{2} \Delta H^{\circ}_2 - \Delta H^{\circ}_1 = -762 \text{ kJ/mole}$$

3- la chaleur à volume constant :

$$\Delta H^{\circ}_{\text{com}} = \Delta U^{\circ}_{\text{com}} + RT \Delta n \quad \Delta n = -1,5 \quad R = 8,32 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/mol.K}$$

$$\Delta U^{\circ}_{\text{com}} = -758,28 \text{ kJ/mole}$$

4- loi de Hess appliquée à la réaction de combustion de $\text{CH}_3\text{OH}(g)$: on trouve

$$\Delta H^{\circ}_{\text{com}} = \Delta H^{\circ}_f \text{CO}_2 + 2\Delta H^{\circ}_f \text{H}_2\text{O}(l) - \Delta H^{\circ}_f \text{CH}_3\text{OH}(g)$$

$$\Delta H^{\circ}_f \text{CH}_3\text{OH}(g) = -202,51 \text{ kJ/mole}$$

5- la réaction de formation standard de $\text{CH}_3\text{OH}(g)$

$$\text{C}(s) + 2\text{H}_2(g) + \frac{1}{2} \text{O}_2(g) \xrightarrow{\Delta H^{\circ}_f \text{CH}_3\text{OH}(g)} \text{CH}_3\text{OH}(g)$$

24-06-2014

$$\begin{array}{c}
 \Delta H^{\circ}_{\text{sub}} \downarrow \quad -2\Delta H^{\circ}_{\text{H-H}} \downarrow \quad \left(-\frac{1}{2} \Delta H^{\circ}_{\text{O-O}} \right) \downarrow \\
 \text{C}(s) + 4\text{H}(g) + \text{O}(g) \xrightarrow{\quad} \text{CH}_3\text{OH}(g)
 \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 \xrightarrow{3\Delta H^{\circ}_{\text{C-H}} + \Delta H^{\circ}_{\text{C-O}} + \Delta H^{\circ}_{\text{O-H}}} \\
 \Delta H^{\circ}_f \text{CH}_3\text{OH}(g) = \Delta H^{\circ}_{\text{sub}} - 2\Delta H^{\circ}_{\text{H-H}} - \frac{1}{2} \Delta H^{\circ}_{\text{O-O}} + 3\Delta H^{\circ}_{\text{C-H}} + \Delta H^{\circ}_{\text{C-O}} + \Delta H^{\circ}_{\text{O-H}}
 \end{array}$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{O-H}} = -448,51 \text{ kJ/mole}$$

SNV Thermodynamique
Corrigé de l'exercice V

1) l'enthalpie standard de formation de la liaison C-Cl dans $\text{CCl}_4(\text{g})$

2 liaisons Cl-Cl
4 liaisons C-Cl

$$2\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) \xrightarrow{\Delta H_f^\circ(\text{CCl}_4(\text{g}))} \text{CCl}_4(\text{g})$$

$$\begin{array}{l} -2\Delta H^\circ_{\text{Cl-Cl}} \downarrow \\ \Delta H^\circ_{\text{sub}} \downarrow \end{array} \quad \nearrow 4\Delta H^\circ_{\text{C-Cl}}$$

4 Cl(g) + C(g)

On détermine $\Delta H_f^\circ(\text{CCl}_4(\text{g}))$: $\text{CCl}_2(\text{l}) \xrightarrow{\Delta H_v^\circ} \text{CCl}_2(\text{g})$

$$\Delta H_v^\circ(\text{CCl}_4) = \Delta H_f^\circ(\text{CCl}_4(\text{g})) - \Delta H_f^\circ(\text{CCl}_4(\text{l})) \quad \Delta H_f^\circ(\text{CCl}_4(\text{g})) = 32,6 - 135 = -102 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{CCl}_4(\text{g})) = -2\Delta H^\circ_{\text{Cl-Cl}} + \Delta H^\circ_{\text{sub}} + 4\Delta H^\circ_{\text{C-Cl}}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{C-Cl}} = \frac{(-102,4) + 2(-242) - 715}{4} = -325,35 \text{ kJ/mol}$$

2) Détermination de ΔH_R à l'aide des enthalpies de liaisons :

$$\text{CH}_4 + 4\text{Cl}_2 \xrightarrow{\Delta H_R^\circ} \text{CCl}_4 + 4\text{HCl}$$

$$\begin{array}{l} -4\Delta H^\circ_{\text{C-H}} \downarrow \\ -4\Delta H^\circ_{\text{Cl-Cl}} \downarrow \end{array} \quad \nearrow 4\Delta H^\circ_{\text{C-Cl}} + 4\Delta H^\circ_{\text{H-Cl}}$$

C + 4H + 8Cl

4 liaisons C-H
4 liaisons Cl-Cl
4 liaisons C-Cl
4 liaisons H-Cl

$$\Delta H_R^\circ = -4\Delta H^\circ_{\text{C-H}} - 4\Delta H^\circ_{\text{Cl-Cl}} + 4\Delta H^\circ_{\text{C-Cl}} + 4\Delta H^\circ_{\text{H-Cl}}$$

$$\Delta H_R^\circ = -4(-410) - 4(-242) + 4(-325,35) + 4(-930) = -413,4 \text{ kJ}$$

3) $\Delta U_R = \Delta H_R - \Delta nRT$ $\Delta n = 0$ $\Delta U_R = \Delta H_R = -413,4 \text{ kJ}$

4) $\Delta G_R^\circ = \Delta H_R^\circ - \Delta S_R^\circ T$

$$\Delta S_R^\circ = S^\circ(\text{CCl}_4(\text{g})) + 4S^\circ(\text{HCl}(\text{g})) - S^\circ(\text{CH}_4(\text{g})) - 4S^\circ(\text{Cl}_2(\text{g}))$$

$$\Delta S_R^\circ = 309,74 + 4(186,81) - 186,15 - 4(222,96) = -21 \text{ J/mol K}$$

$$\Delta G_R^\circ = -413,4 - (-21) \cdot 10^{-3} \cdot 298 = -407,1 \text{ kJ/mol}$$

$\Delta G_R^\circ < 0$ la réaction est spontanée dans les conditions standards à 298 K.

2406 2014

