

## THERMOCHIMIE

### Travaux dirigés - 2022

Tous les gaz sont assimilés au gaz parfait ;  $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  ;  $1 \text{ cal} = 4,185 \text{ J}$ .

#### E01 :

On donne à  $25^\circ\text{C}$  :

		$\Delta_r H^\circ / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
(1)	$\text{H}_{2(\text{g})} \rightarrow 2\text{H}_{(\text{g})}$	+435,0
(2)	$2\text{H}_{2(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	-483,6
(3)	$\text{C}_{(\text{graphite})} + \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{CO}_{2(\text{g})}$	-393,5
(4)	$\text{C}_{(\text{graphite})} \rightarrow \text{C}_{(\text{gaz})}$	+718,4

- 1) A partir des réactions ci-dessus quelles sont les enthalpies de formation que l'on peut déduire ?
- 2) A partir de l'enthalpie de réaction ci-dessous, calculer l'enthalpie standard de formation de  $\text{CH}_{4(\text{g})}$   

$$\text{CH}_{4(\text{g})} + 2\text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} + \text{CO}_{2(\text{g})} : \Delta H^\circ = -802 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
- 3) Calculer l'énergie de rupture de liaison  $E_{\text{C-H}}$  dans le méthane à partir d'un cycle faisant intervenir les données ci-dessus.

Réponses :  $+416,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $-75,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

#### E02 : Combustion des alcanes

Les premiers alcanes méthane  $\text{CH}_4$ , propane  $\text{C}_3\text{H}_8$ , n-butane  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  sont utilisés comme combustibles.

- 1) Ecrire pour chacun des combustibles l'équation bilan de la réaction de combustion dans une quantité suffisante de dioxygène donnant du dioxyde de carbone et de l'eau gazeux.
- 2) Exprimer l'énergie  $Q$  libérée et la masse de dioxyde de carbone rejeté par la combustion de 1 kg d'alcane. Compléter le tableau ci-dessous. Quel alcane présente les meilleures qualités ? pourquoi ?

	<i>combustion</i>	méthane	propane	n-butane
Chaleur $Q$ en kJ/kg alcane :				
Masse $\text{CO}_2$ en kg/kg alcane :				

à $25^\circ\text{C}$	CH <sub>4(g)</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8(g)</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10(g)</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	CO <sub>2(g)</sub>
$h^\circ_f / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-74,8	-103,8	-125,6	-241,8	-393,5

#### E03 : Pouvoir calorifique d'un combustible

On décide de comparer le pouvoir calorifique des combustibles dihydrogène et butane.

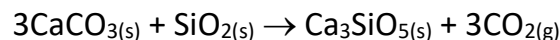
- a) Ecrire les équations bilan des deux réactions de combustion sachant que les gaz de combustion  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  sont gazeux.
- b) Calculer et comparer le pouvoir calorifique (l'énergie thermique libérée par la réaction de combustion d'un kilogramme de combustible)
- c) Le dihydrogène est utilisé comme vecteur d'énergie, notamment celui obtenu par hydrolyse de l'eau ; quel principal avantage présente sa combustion par rapport à celle du butane ?

	H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	CO <sub>2(g)</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10(g)</sub>
h <sub>f</sub> <sup>o</sup> /kJ.mol <sup>-1</sup>	-242	-393	-125,6

Rép. : dihydrogène : 121 MJ.kg<sup>-1</sup> ; méthane : 45,8 MJ.kg<sup>-1</sup> ;

#### E04 : Elaboration d'un ciment

Le ciment Portland est élaboré par réaction, dans un four chauffé à 1700 K, d'un mélange de calcaire (CaCO<sub>3</sub>) et d'argile (constitué de SiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Le constituant principal de ce ciment non hydraté est le silicate de calcium Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> formé selon la réaction totale :



- 1) Calculer l'enthalpie standard de cette réaction Δ<sub>r</sub>H<sup>o</sup> à 298 K.
- 2) Calculer lors de la transformation d'une tonne de CaCO<sub>3</sub> :
  - a- La quantité de CO<sub>2</sub> rejetée ;
  - b- L'énergie électrique nécessaire, en kWh, si c'est un four électrique qui est utilisé. On retiendra pour cela l'approximation d'Ellingham ;
  - c- Le coût en kWh par tonne de ciment produit.

à 25°C	CO <sub>2(g)</sub>	SiO <sub>2(s)</sub>	CaCO <sub>3(s)</sub>	Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5(s)</sub>
h <sub>f</sub> <sup>o</sup> /kJ.mol <sup>-1</sup>	- 393	- 910	- 1206	- 2930

	C	O	Si	Ca
M /g.mol <sup>-1</sup> :	12	16	28,1	40

Réponses : +419 kJ.mol<sup>-1</sup> ; 0,44 t ;  
(1,4 GJ, 388 kWh) ; (0,76 t, 510,5 kWh/t)

#### E05 : Centrale à gaz

Dans une centrale électrique à gaz, le combustible est le gaz naturel assimilé à du méthane pur.

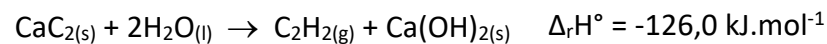
- 1) Écrire l'équation bilan de la combustion du méthane.
- 2) Déterminer la masse de méthane nécessaire pour produire 1 kWh d'énergie thermique. En déduire la masse de CO<sub>2</sub> libérée

à 25°C	CH <sub>4(g)</sub>	CO <sub>2(g)</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>
h <sub>f</sub> <sup>o</sup> /kJ.mol <sup>-1</sup>	-74,5	-393,5	-242

Rép. : 71,73 kg ; 197,3 kg

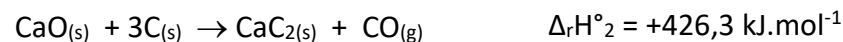
#### E06 :

L'éthyne C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> est obtenu par action de l'eau sur le carbure de calcium CaC<sub>2</sub> :



Calculer l'enthalpie standard de formation de l'éthyne.

Données :

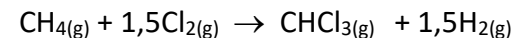


à 25°C	CO <sub>(g)</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub>
h <sub>f</sub> <sup>o</sup> /kJ.mol <sup>-1</sup> :	- 110,0	- 285,6

Réponses : x = Δ<sub>r</sub>H<sup>o</sup> - Δ<sub>r</sub>H<sup>o</sup><sub>1</sub> + Δ<sub>r</sub>H<sup>o</sup><sub>2</sub> + h(H<sub>2</sub>O) - h(CO)

#### E07 : synthèse du chloroforme CHCl<sub>3</sub>

On étudie la réaction de synthèse du chloroforme CHCl<sub>3</sub> à partir du méthane et du dichlore :



- 1) Calculer l'enthalpie standard de réaction de cette réaction.
- 2) En déduire son énergie interne standard de réaction.
- 3) On introduit dans un réacteur (volume constant) 9,6 g de méthane et un excès de dichlore. A un instant de date t, on détermine par pesée la masse de chloroforme obtenue, soit 19,6 g. Déterminer à cette date t :
  - a- L'avancement de réaction ;
  - b- Le taux de conversion du méthane ;
  - c- La chaleur libérée dans le réacteur par le système chimique.

Données :

à 25°C	CH <sub>4(g)</sub>	CHCl <sub>3(g)</sub>	M /g.mol <sup>-1</sup> :
h <sup>°</sup> <sub>f</sub> /kJ.mol <sup>-1</sup>	-74,8	-103,2	C : 12 ; H : 1 ; Cl : 35,5

Réponses : Q<sup>°</sup><sub>p</sub> = Q<sup>°</sup><sub>v</sub> = -28,4 kJ.mol<sup>-1</sup> ; 27,33 % ; 4,66 kJ.

### E08 :

Un composé solide X est constitué de C, H et O et a une masse molaire moléculaire M = 122 g.mol<sup>-1</sup>.

Une masse m = 0,6 de X est brûlée dans un grand excès de dioxygène dans une bombe calorimétrique ; la valeur en eau de tout le système est estimée à w = 1385 g. A la fin de la réaction on a produit 1,5144 g de CO<sub>2</sub> (gaz) et 0,2656 g de H<sub>2</sub>O (liquide) et on a observé une élévation de température, initialement à 30°C, de 2,75 °C.

- 1) Déterminer la formule brute de X et écrire l'équation bilan de la réaction de combustion de X.
- 2) Calculer la chaleur molaire de combustion de X à volume constant puis à pression constante.
- 3) Calculer l'enthalpie molaire de formation de X.

Données : c(H<sub>2</sub>O) = 4,18 J.g<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> ;

à 25°C	CO <sub>2(g)</sub>	H <sub>2</sub> O(l)	M /g.mol <sup>-1</sup> :
h <sup>°</sup> <sub>f</sub> /kJ.mol <sup>-1</sup>	-393,5	-285,8	C : 12 ; H : 1 ; O : 16

Réponses : C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> ; -3237 kJ.mol<sup>-1</sup> ; -378 kJ.mol<sup>-1</sup>

### E09 : sachet réfrigérant d'urgence

Sachant que l'enthalpie molaire standard de dissolution de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> vaut +28,9 kJ.mol<sup>-1</sup>, prévoir le signe de la variation de température et calculer ΔT quand on dissout 10 g de nitrate d'ammonium dans 50 g d'eau (sachet réfrigérant d'urgence).

*On négligera la variation de volume et on confondra la capacité calorifique de la solution obtenue à celle de l'eau.*

Données : C<sub>p</sub>(H<sub>2</sub>O(l)) = 4,18 J.K<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup> ; M(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) = 80,1 g.mol<sup>-1</sup>.

Réponses : +3,61 kJ ; -17,3 K.

### E10 : Chaleur d'ionisation d'un acide fort/faible

- a) Calculer l'enthalpie de neutralisation d'un acide fort par une base forte dans l'eau à 25 °C.
- b) Le dosage de 1 mole de HCN (acide faible) par NaOH libère 2,5 kcal. Calculer l'enthalpie d'ionisation de HCN dans l'eau à 25°C.

Donnée à 25°C	OH <sup>-</sup> (aq)	H <sub>2</sub> O(l)
h <sup>°</sup> <sub>f</sub> /kJ.mol <sup>-1</sup> :	-230,0	-285,8

Réponses : -55,8 kJ.mol<sup>-1</sup> ; +45,4 kJ.mol<sup>-1</sup>.

### E11 : reformage de l'heptane

La réaction de reformage de l'heptane gazeux fournit du toluène C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>3(g)</sub> et du dihydrogène.

- 1) Ecrire l'équation-bilan de cette réaction avec les nombres stœchiométriques entiers les plus petits possibles.
- 2) A 298 K, l'enthalpie standard de cette réaction est de +237,8 kJ.mol<sup>-1</sup>. Dans l'industrie, cette réaction est réalisée à température plus élevée. Donner l'expression de l'enthalpie standard  $\Delta_r H(T)$  en fonction de la température. Calculer sa valeur à 500 °C.

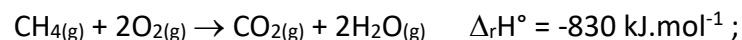
Données : capacités calorifiques molaires standard sous pression constante

	C <sub>7</sub> H <sub>16(g)</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>3(g)</sub>	H <sub>2(g)</sub>
c <sub>p</sub> /J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	166,0	103,7	28,8

Réponses :  $\Delta_r H(T) = 222,0 + 52,9 \cdot 10^{-3} T$

### E12 : Température de flamme

On s'intéresse à la combustion du méthane selon la réaction :



On supposera que la réaction est suffisamment rapide pour admettre une évolution adiabatique (pas d'échange de chaleur avec l'extérieur) ; les produits de la réaction sont alors portés à une température dite température maximale de flamme.

Calculer cette température lorsque le méthane brûle à 25°C sous P=P° dans l'air (O<sub>2</sub> + 4N<sub>2</sub>) .

à 25°C	CO <sub>2(g)</sub>	N <sub>2(g)</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>
c <sub>p</sub> /J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	37,1	29,1	36,7

Réponses :  $\approx 2\ 330$  °C.

### E13 : Énergie de liaison C..C dans des hydrocarbures

On considère que la liaison C-H est la même dans les composés étudiés.

- a) Calculer l'énergie de rupture de la liaison C-H : E<sub>C-H</sub> ;
- b) Calculer l'énergie de rupture de la liaison simple C-C : E<sub>1</sub> = E<sub>C-C</sub> ;
- c) Calculer l'énergie de rupture de la liaison double C=C : E<sub>2</sub> = E<sub>C=C</sub> ;
- d) Calculer l'énergie de rupture de la liaison C..C dans le benzène : E<sub>b</sub> ;
- e) Comparer la valeur de E<sub>b</sub> à celles de E<sub>1</sub> et de E<sub>2</sub> et conclure.

Données :

25 °C	Méthane <sub>(gaz)</sub>	Ethane <sub>(gaz)</sub>	Ethène <sub>(gaz)</sub>	benzène <sub>(gaz)</sub>
h <sub>f</sub> /kJ.mol <sup>-1</sup> :	-74,8	-84,7	+52,3	+82,9

Energie de rupture de la liaison H-H : E<sub>H-H</sub> = +436 kJ.mol<sup>-1</sup>

Chaleur latente de sublimation du carbone graphite : L<sub>s</sub> = +719 kJ.mol<sup>-1</sup>

Réponses : (+416,45 ; 332 ; 592 ; +506,73) KJ.mol<sup>-1</sup> ;

Dans la molécule de benzène, les liaisons C...C ne sont ni « simple » ni « double » !

### E14 : Enthalpie standard de formation – énergie de dissociation

Calculer les enthalpies standard de formation de HCl, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et CCl<sub>4</sub> à partir des énergies de dissociation de : (en kJ.mol<sup>-1</sup>)

H-H	Cl-Cl	H-Cl	O-O	O=O	C-Cl	N≡N	N-H	O-H
436	242	431	157	496	338	944	388	436

### E15 : Le chalumeau oxyacétylène.

Calculer la température maximale de flamme T<sub>f</sub> du chalumeau oxyacétylène. Pour cela on suppose que la réaction de combustion est totale en CO<sub>2(g)</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>(g)</sub> et a lieu à 298 K sous 1 bar.

a) La combustion est réalisée avec du dioxygène pur ;

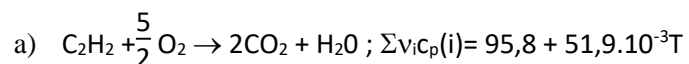
b) La combustion est réalisée avec de l'air.

Données :

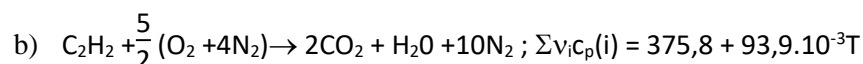
à 25 °C	C <sub>2</sub> H <sub>2(g)</sub>	CO <sub>2(g)</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>
h° <sub>f</sub> /kJ.mol <sup>-1</sup>	+227	-393,5	-242

	CO <sub>2(g)</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	N <sub>2(g)</sub>
C <sub>p</sub> /J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	32,2 + 22,2.10 <sup>-3</sup> T	31,4 + 7,5.10 <sup>-3</sup> T	28,0 + 4,2.10 <sup>-3</sup> T

Réponses :  $0 = \Delta_r H^\circ + \int_{T_i}^{T_f} \sum \nu_i \cdot c_p(i \text{ produit}) dT$  avec  $\Delta_r H^\circ = -1256 \text{ kJ.mol}^{-1}$  ;



$$-1256 \cdot 10^3 + \frac{1}{2} \cdot 51,9 \cdot 10^{-3} (T^2 - 298^2) + 95,8(T - 298) = 0 \Rightarrow T \approx 5160 \text{ °C}$$



$$-1256 \cdot 10^3 + \frac{1}{2} \cdot 93,9 \cdot 10^{-3} (T^2 - 298^2) + 375,8(T - 298) = 0 \Rightarrow T \approx 2450 \text{ °C}$$

**E16 :** *Énergie réticulaire du chlorure de potassium*

Calculer l'énergie réticulaire du chlorure de potassium à partir des données suivantes :

	kJ.mol <sup>-1</sup>
Energie d'ionisation de K <sub>(g)</sub> :	+418
Affinité électronique du chlore :	+349
Energie de rupture de liaison E <sub>Cl-Cl</sub> :	+242
Chaleur latente de sublimation de K <sub>(s)</sub> :	+89
Enthalpie standard de formation de KCl :	-437

**E17 :** *Energie de liaison C-Cl ; extension de la définition de h<sub>f</sub><sup>0</sup>*

A 25 °C l'enthalpie standard de formation du trichlorométhane CHCl<sub>3</sub>(liquide) est h°<sub>f</sub>(liq) = -131,83 kJ.mol<sup>-1</sup>. ; et la chaleur latente massique de vaporisation du liquide est L<sub>v</sub> = +257 J.g<sup>-1</sup>.

- 1) Calculer à 25 °C l'enthalpie standard de formation de CHCl<sub>3(gaz)</sub>.
- 2) On donne les enthalpies standard de formation de Cl<sub>(g)</sub>, H<sub>(g)</sub> et C<sub>(g)</sub> respectivement (kJ.mol<sup>-1</sup>) : 121,3 ; 218 et 716,7. Déduire de ces valeurs les énergies de rupture de liaison E<sub>Cl-Cl</sub>, E<sub>H-H</sub> et l'enthalpie de sublimation de C<sub>(graphite)</sub>.
- 3) Sachant l'énergie de rupture de liaison C-H est +415 kJ.mol<sup>-1</sup>, calculer l'énergie de rupture de liaison C-Cl.
- 4) Calculer l'enthalpie standard de formation de CCl<sub>4(gaz)</sub>.

Réponses : (kJ.mol<sup>-1</sup>) L<sub>v</sub> = 30,71 ⇒ h°<sub>f</sub>(gaz) = -101,12 ; 328 ; -110,8.