

Thermochimie 1

Enthalpie libre - Potentiel chimique

Grandeurs de réaction et de formation

Thch11 Enthalpies de liaison et de combustion

Connaissant les enthalpies standard de formation en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ des composés suivants :

méthane : $\text{CH}_4(\text{g})$: -74,60	acétylène $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$: 227,40	eau $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$: -285,83
éthane $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$: -84,67	carbone $\text{C}(\text{g})$: 716,68	dioxyde de carbone $\text{CO}_2(\text{g})$: -393,51
éthylène $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$: 52,40	hydrogène $\text{H}_2(\text{g})$: 218,0	

1°) Calculer les enthalpies de liaison C-H, C-C, C=C, C=C

2°) En déduire $\Delta_f H^\circ = f(n)$ de l'alcane $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$

3°) Calculer $\Delta_r H^\circ = f(n)$ pour la réaction de combustion de l'alcane $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

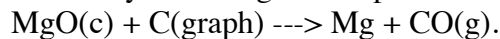
Thch12 Détermination d'une énergie réticulaire

Déterminer l'énergie réticulaire de cristal de chlorure d'argent grâce aux données fournies en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et à 298K :

$$\Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{Ag}) = 284,9 ; D_{\text{Cl-Cl}} = 243 ; \Delta_f H^\circ(\text{AgCl}, \text{c}) = -127,1 ; \Delta_{\text{ion}} H^\circ(\text{Ag}) = 727 ; E_{\text{ac}}(\text{Cl}) = 350.$$

Thch13 Changement d'état et chaleur de réaction

On considère la réaction de réduction de l'oxyde de magnésium par le carbone :



Selon la température, le métal obtenu est solide, liquide ou gazeux.

Sous la pression de 101,3 kPa, le magnésium fond à 651°C et bout à 1107°C ; les variations d'enthalpie de fusion et de vaporisation sont respectivement 8,96 et $136,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Déterminer la chaleur de réaction à pression constante en fonction de la température.

$\Delta_f H^\circ(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ et $C_p^\circ(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$:

$$\text{CO}(\text{g}) : \Delta_f H^\circ = -110,52 ; C_p^\circ = 29,31 + 3,07 \cdot 10^{-3} T$$

$$\text{MgO}(\text{c}) : \Delta_f H^\circ = -601,83 ; C_p^\circ = 37,42 + 0,37 \cdot 10^{-3} T$$

$$\text{C}(\text{graph}) : C_p^\circ = 11,29 + 10,87 \cdot 10^{-3} T$$

$$\text{Mg} : C_p^\circ(\text{c}) = 23,89 ; C_p^\circ(\text{l}) = 32,51 ; C_p^\circ(\text{g}) = 20,95.$$

Thch14 Détermination expérimentale d'une enthalpie de réaction

On réalise, dans un calorimètre adiabatique, la combustion d'un échantillon de méthanol liquide de masse m égale à 0,4867g. En présence d'un excès de dioxygène, la réaction est totale et fournit exclusivement du dioxyde de carbone gazeux et de l'eau liquide.

La valeur initiale de la capacité calorifique à volume constant du système (c'est à dire du mélange réactionnel avant réaction et du calorimètre) est notée C_v supposée constante : $C_v = 5,58 \cdot 10^3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$.

Au cours de la réaction, la température de l'ensemble passe de $23,56^\circ\text{C}$ à $25,54^\circ\text{C}$.

Etablir l'équation-bilan de la réaction et déterminer l'enthalpie standard de combustion correspondante.

Donnée : $M(\text{CH}_3\text{OH}) = 32,04 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

ThCh15 Equilibre liquide-vapeur de l'eau

1°) Ecrire les expressions des potentiels chimiques de l'eau vapeur et de l'eau liquide à la température T et à la pression P .

2°) Déterminer la pression de l'eau vapeur en équilibre avec l'eau liquide à 25°C :

- en négligeant l'influence de la pression sur le potentiel chimique de l'eau liquide
- en ne la négligeant pas.

On considèrera le volume molaire de l'eau liquide négligeable face à celui de l'eau vapeur.

On donne à 25°C : $\mu^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - \mu^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{v})) = -8,57 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Réponses :

Ex1 : 1°) $D_{C-H} = 415,82 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $D_{C-C} = 331,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $D_{C=C} = 589,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $D_{C\equiv C} = 816,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$
2°) $\Delta_f H^\circ(C_n H_{2n+2}) = - 9,96 n - 64,54 \text{ kJ.mol}^{-1}$
3°) $\Delta_f H^\circ = - 669,38n - 221,29 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Ex2 : $\Delta_{ret}(AgCl) = 910,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Ex3 : $T < T_f$: $\Delta_f H^\circ(T) = 490,3 \cdot 10^3 + 4,49T - 4,09 \cdot 10^{-3} T^2 \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}$
 $T_f < T < T_e$: $\Delta_f H^\circ(T) = 491,32 \cdot 10^3 + 13,11T - 4,09 \cdot 10^{-3} T^2 \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}$
 $T > T_e$: $\Delta_f H^\circ(T) = 643,27 \cdot 10^3 + 1,55T - 4,09 \cdot 10^{-3} T^2 \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}$

Ex4 : $\Delta_f H^\circ = - 728,57 \text{ kJ.mol}^{-1}$