

Série de TD n°04 : Thermodynamique

Exercice 1 :

Calculer la variation d'enthalpie lorsqu'une mole d'iode passe de 300K à 500K sous la pression d'une atmosphère. On donne les chaleurs molaires des corps purs :

$$C_p (I_2, \text{solide}) = 5,4 \text{ cal. mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad C_p (I_2, \text{liquide}) = 19,5 \text{ cal. mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad C_p (I_2, \text{gaz}) = 9,5 \text{ cal. mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Les enthalpies molaires de changement de phases (chaleurs latentes) : $\Delta H^\circ_{\text{vaporisation, 475K}} = 6,10 \text{ kcal. mol}^{-1}$

$$\Delta H^\circ_{\text{fusion, 387K}} = 3,74 \text{ kcal. mol}^{-1}$$

Exercice 2:

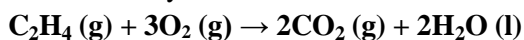
Calculer l'enthalpie standard de réduction de l'oxyde de fer (III) par l'aluminium à 25°C.



$$\Delta H^\circ_{f,298} (\text{Al}_2\text{O}_3, \text{s}) = -399,1 \text{ kcal. mol}^{-1}$$

Exercice3 :

La combustion d'une mole d'éthylène dans les conditions standards suivant l'équation fournit au milieu extérieur 1387,8 kJ.



En utilisant les enthalpies molaires standards de formation et les énergies des liaisons ainsi que l'enthalpie de sublimation du carbone $\text{C(s)} \rightarrow \text{C(g)}$

$$\Delta H^\circ_{\text{sub}} (\text{C, s}) = 171,2 \text{ kcal mol}^{-1}, \quad \Delta H^\circ_{f,298} (\text{CO}_2, \text{g}) = -393 \text{ kJ. mol}^{-1} \text{ et}$$

$$\Delta H^\circ_{f,298} (\text{H}_2\text{O, l}) = -284,2 \text{ kJ. mol}^{-1}.$$

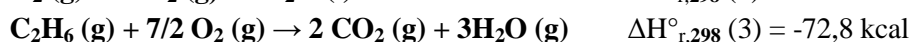
1. Calculer l'enthalpie molaire standard de formation de $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$.

2. Calculer l'énergie de liaison C = C dans $\text{C}_2\text{H}_4 (\text{g})$

Liaison	H-H	C-H	C-C
$\Delta H^\circ_{298, \text{liaison}} (\text{kJ. mol}^{-1})$	- 434,7	- 413,8	- 263,3

Exercice 4 :

On donne dans les conditions standards les réactions de combustion suivantes :



1. Déterminer la chaleur standard $\Delta H^\circ_{r,298} (4)$ de la réaction suivante : $\text{C}_2\text{H}_4 \text{ (g)} + \text{H}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 \text{ (g)}$

2. Calculer la chaleur de la formation de $\text{C}_2\text{H}_6 \text{ (g)}$. On donne : $\Delta H^\circ_{f,298} (\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) = 8,04 \text{ kcal mol}^{-1}$

3. En utilisant le cycle de Hess, déterminer la chaleur de formation de la liaison C-C. On donne:

$$\Delta H^\circ_{\text{sublimation}} (\text{C, s}) = 171,2 \text{ kcal mol}^{-1}, \quad \Delta H^\circ_{298} (\text{H-H}) = -104 \text{ kcal mol}^{-1}, \quad \Delta H^\circ_{298} (\text{C-H}) = -99,5 \text{ kcal mol}^{-1}$$

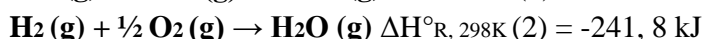
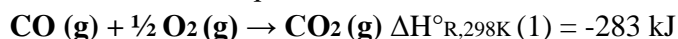
Exercice 5 :

Calculer l'enthalpie standard $\Delta H^\circ_{R, 298K}$ de la réaction suivante : $\text{CO (g)} + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O (g)}$

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 6.

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 : $\text{CH}_3\text{OH (l)} + \frac{3}{2}\text{O}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{CO}_2 \text{ (g)} + 2\text{H}_2\text{O (l)}$.

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

On donne les enthalpies molaires standards de formations de H₂O(l) et de CO₂(g).

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

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°C et l'eau à 100°C et que les chaleurs de vaporisations sont :

$$\Delta h_{\text{vap},373}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \Delta h_{\text{vap},337,5}^{\circ}(\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}) = 35,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

On donne les chaleurs molaires à pression constante :

$$C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 75,2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}, C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 38,2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}, C_p(\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}) = 81,6 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$C_p(\text{CH}_3\text{OH}, \text{g}) = 53,5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}, C_p(\text{O}_2, \text{g}) = 34,7 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}, C_p(\text{CO}_2, \text{g}) = 36,4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

Exercice 7.

Calculer l'enthalpie standard de la réaction suivante : $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g})$

a) à partir des enthalpies molaires standards de formation.

b) à partir des énergies de liaisons.

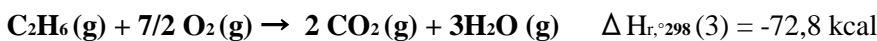
c) donner une explication aux résultats trouvés.

On donne : $\Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) = 33,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ $\Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{g}) = -275,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ $\Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -242,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Liaison	H-H	C-H	C-C	O-H	C-O	C=C
$\Delta h_{298}^{\circ}(\text{liaison}) \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	- 434,7	- 413,8	- 263,3	- 459,8	- 313,5	- 611,8

Exercice 8.

On donne dans les conditions standards les réactions de combustion suivantes :



1. Déterminer la chaleur standard $\Delta H_{f,298}^{\circ}(4)$ de la réaction suivante : $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$

2. Calculer la chaleur de la formation de $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$. On donne : $\Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) = 8,04 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$

3. En utilisant le cycle de Hess, déterminer la chaleur de formation de la liaison C-C

On donne : $\Delta h_{\text{sublimation}}^{\circ}(\text{C}, \text{s}) = 171,2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ $\Delta h_{298}^{\circ}(\text{H-H}) = -104 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ $\Delta h_{298}^{\circ}(\text{C-H}) = -99,5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$

Exercice 9.

Soit la réaction suivante à 298K : $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl}(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$

1. Calculer son enthalpie standard de réaction $\Delta H_{r,298}^{\circ}$

2. Calculer l'énergie de la liaison C-H à 298 K

3. Calculer l'enthalpie molaire standard de sublimation du carbone à 298K.

On donne : $\Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{CH}_4, \text{g}) = -17,9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{CH}_3\text{Cl}, \text{g}) = -20 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{HCl}, \text{g}) = -22 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $\Delta h_{298}^{\circ}(\text{Cl-Cl}) = -58 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta h_{298}^{\circ}(\text{C-Cl}) = -78 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta h_{298}^{\circ}(\text{H-Cl}) = -103 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$,
 $\Delta h_{298}^{\circ}(\text{H-H}) = -104 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$

TD series n°04: Thermodynamics

Exexercice 1:

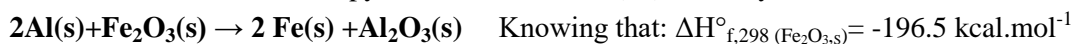
Calculate the change in enthalpy when a mole of iodine goes from 300k to 500K under the pressure of one atmosphere. We give the molar heats of pure bodies:

$$C_p (\text{I}_2, \text{solid})=5.4 \text{ cal. mol}^{-1}\text{K}^{-1} \quad C_p (\text{I}_2, \text{liquid})=19.5 \text{ cal. mol}^{-1}\text{K}^{-1} \quad C_p (\text{I}_2, \text{gas})=9.5 \text{ cal. mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Molar enthalpies of phase change (latent heats): $\Delta H^\circ_{\text{vaporization}, 475\text{K}}=6.10 \text{ kcal.mol}^{-1}$ $\Delta H^\circ_{\text{fuse}, 387\text{K}}=3.74 \text{ kcal.mol}^{-1}$

Exercise 2:

Calculate the standard enthalpy of reduction of iron(III) oxide by aluminum at 25°C.



$$\Delta H^\circ_{\text{f}, 298}(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{s}) = -399.1 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Exercise 3:

The combustion of one mole of ethylene under standard conditions following the equation provides the external environment with 1387.8 kJ. $\text{C}_2\text{H}_4\text{(g)} + 3\text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 2\text{CO}_2\text{(g)} + 2\text{H}_2\text{O(l)}$

Using standard molar enthalpies of formation and bond energies as well as the enthalpy of sublimation of carbon $\text{C(s)} \rightarrow \text{C(g)}$

$$\Delta H^\circ_{\text{sub}(\text{C}, \text{s})} = 171.2 \text{ kcal mol}^{-1}, \quad \Delta H^\circ_{\text{f}, 298}(\text{CO}_2, \text{g}) = -393 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ And}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{f}, 298}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -284.2 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

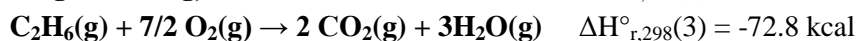
1. Calculate the standard molar enthalpy of formation of $\text{C}_2\text{H}_4\text{(g)}$.

2. Calculate the bond energy C = C in $\text{C}_2\text{H}_4\text{(g)}$

bond	H-H	C-H	C-C
$\Delta H^\circ_{298, \text{connection}}(\text{kJ.mol}^{-1})$	- 434.7	- 413.8	- 263.3

Exercise 4:

Under standard conditions, the following combustion reactions are given:



1. Determine the standard heat $\Delta H^\circ_{\text{r}, 298}(4)$ of the following reaction: $\text{C}_2\text{H}_4\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6\text{(g)}$

2. Calculate the heat of formation of $\text{C}_2\text{H}_6\text{(g)}$. We give: $\Delta H^\circ_{\text{f}, 298}(\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}) = 8.04 \text{ kcal mol}^{-1}$

3. Using the Hess cycle, determine the heat of formation of the DC bond. We give:

$$\Delta H^\circ_{\text{sublimation}(\text{C}, \text{s})} = 171.2 \text{ kcal mol}^{-1}, \quad \Delta H^\circ_{298}(\text{HH}) = -104 \text{ kcal mol}^{-1}, \quad \Delta H^\circ_{298}(\text{CH}) = -99.5 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Exercise 5:

Calculate the standard enthalpy $\Delta H^\circ_{\text{R}, 298\text{K}}$ of the following reaction: $\text{CO(g)} + 3\text{H}_2\text{(g)} \rightarrow \text{CH}_4\text{(g)} + \text{H}_2\text{O(g)}$

a) Deduce the value of the internal energy $\Delta U^\circ_{\text{R}, 298\text{K}}$ of the same reaction.

b) Is this reaction endothermic or exothermic?

We give the standard enthalpies of combustion reactions $\Delta H^\circ_{\text{R}, 298\text{K}}$ of CO, of H₂ and CH₄:



Exercise 6.

The total combustion of one mole of liquid methanol under standard conditions of pressure and temperature releases 725.2 kJ according to the following reaction: $\text{CH}_3\text{OH(l)} + \frac{3}{2}\text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{CO}_2\text{(g)} + 2\text{H}_2\text{O(l)}$.

1. Calculate the standard molar enthalpy of formation of liquid methanol.

We give the standard molar enthalpies of formations of H₂O(l) and CO₂(g).

$$\Delta h^\circ_{\text{f}, 298}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.2 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \Delta h^\circ_{\text{f}, 298}(\text{CO}_2, \text{g}) = -393.5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

2. Calculate the enthalpy of this reaction at 60°C.

3. Calculate the heat of this reaction at 127°C and at one atmosphere pressure knowing that at this pressure, methanol boils at 64.5°C and water at 100°C and that the heats of vaporization are :

$$\Delta h^{\circ}_{\text{steam, 373}}(\text{H}_2\text{O, l}) = 44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \Delta h^{\circ}_{\text{steam, 337.5}}(\text{CH}_3\text{OH, l}) = 35.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

We give the molar heats at constant pressure:

$$Cp_{(\text{H}_2\text{O, l})} = 75.2 \text{ J mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}, Cp_{(\text{H}_2\text{O, g})} = 38.2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}, Cp_{(\text{CH}_3\text{OH, l})} = 81.6 \text{ J mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$Cp_{(\text{CH}_3\text{OH, g})} = 53.5 \text{ J mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}, Cp_{(\text{O}_2, \text{g})} = 34.7 \text{ J mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}, Cp_{(\text{CO}_2, \text{g})} = 36.4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

Exercise 7.

Calculate the standard enthalpy of the following reaction: $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g})$

a) from standard molar enthalpies of formation.

b) from bond energies.

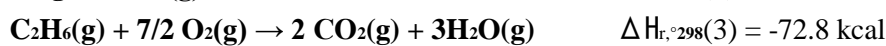
c) provide an explanation for the results found.

We give: $\Delta h^{\circ}_{f,298}(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) = 33.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ $\Delta h^{\circ}_{f,298}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH, g}) = -275.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ $\Delta h^{\circ}_{f,298}(\text{H}_2\text{O, g}) = -242.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

bond	H-H	C-H	C-C	O-H	C-O	C=C
$\Delta h^{\circ}_{298}(\text{bond}) (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	- 434.7	- 413.8	- 263.3	- 459.8	- 313.5	- 611.8

Exercise 8.

Under standard conditions, the following combustion reactions are given:



1. Determine the standard heat $\Delta H^{\circ}_{r,298}(4)$ of the following reaction: $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$

2. Calculate the heat of formation $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$. We give: $\Delta h^{\circ}_{f,298}(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) = 8.04 \text{ kcal mol}^{-1}$

3. Using the Hess cycle, determine the heat of formation of the C-C bond

We give: $\Delta h^{\circ}_{\text{sublimation}}(\text{C, s}) = 171.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ $\Delta h^{\circ}_{298}(\text{HH}) = -104 \text{ kcal mol}^{-1}$ $\Delta h^{\circ}_{298}(\text{CH}) = -99.5 \text{ kcal mol}^{-1}$

Exercise 9.

Consider the following reaction at 298K: $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl}(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$

1. Calculate its standard enthalpy of reaction $\Delta H^{\circ}_{r,298}$

2. Calculate the C-H bond energy at 298 K

3. Calculate the standard molar enthalpy of sublimation of carbon at 298K.

We give: $\Delta h^{\circ}_{f,298}(\text{CH}_4, \text{g}) = -17.9 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta h^{\circ}_{f,298}(\text{CH}_3\text{Cl, g}) = -20 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta h^{\circ}_{f,298}(\text{HCl, g}) = -22 \text{ kcal mol}^{-1}$

$\Delta h^{\circ}_{298}(\text{Cl-Cl}) = -58 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta h^{\circ}_{298}(\text{C-Cl}) = -78 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta h^{\circ}_{298}(\text{H-Cl}) = -103 \text{ kcal mol}^{-1}$,

$\Delta h^{\circ}_{298}(\text{HH}) = -104 \text{ kcal mol}^{-1}$