

Chaleurs de réaction chimique - corrigé

On trouve dans les tables de constantes thermodynamiques les chaleurs de réaction de combustion dans l'oxygène, à pression constante, des composés ci-dessous, mesurées à 25°C sous une pression $p^0 = 1 \text{ bar}$, les produits de combustion étant $\text{CO}_{2(\text{gaz})}$, $\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}$ et aussi $\text{Cl}_{2(\text{gaz})}$ dans le dernier cas.

méthane	CH_4	$\Delta_r H^0 = -889,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
éthane	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	$\Delta_r H^0 = -1558,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
éthylène	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$\Delta_r H^0 = -1409,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
dichloroéthane	$\text{ClH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$	$\Delta_r H^0 = -1548,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

1 - Calculer les enthalpies de formation du méthane, de l'éthane, de l'éthylène et du dichloroéthane connaissant les enthalpies standard de formation de $\text{CO}_{2(\text{gaz})}$ et $\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}$ mesurées à 25°C.

eau liquide	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}$	$\Delta_f H^0 = -285,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
gaz carbonique	$\text{CO}_{2(\text{gaz})}$	$\Delta_f H^0 = -393,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

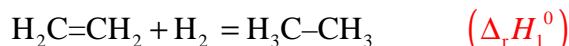
$$\Delta_f H^0 (\text{CH}_4) = 2\Delta_f H^0 (\text{H}_2\text{O}) + \Delta_f H^0 (\text{CO}_2) - \Delta_r H^0 (\text{CH}_4) = -74,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^0 (\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3) = 3\Delta_f H^0 (\text{H}_2\text{O}) + 2\Delta_f H^0 (\text{CO}_2) - \Delta_r H^0 (\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3) = -83,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^0 (\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2) = 2\Delta_f H^0 (\text{H}_2\text{O}) + 2\Delta_f H^0 (\text{CO}_2) - \Delta_r H^0 (\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2) = +52,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^0 (\text{ClH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}) = 2\Delta_f H^0 (\text{H}_2\text{O}) + 2\Delta_f H^0 (\text{CO}_2) - \Delta_r H^0 (\text{ClH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}) = +191,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2 - Calculer la chaleur des réactions à pression constante :



$$\Delta_r H_1^0 = \Delta_f H^0 (\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3) - \Delta_f H^0 (\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2) = -135,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_2^0 = \Delta_f H^0 (\text{ClH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}) - \Delta_f H^0 (\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2) = +139,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3 - A 25°C, on connaît l'enthalpie de sublimation du graphite ainsi que l'enthalpie de dissociation du dihydrogène :

$$\text{C}_{(\text{graph})} = \text{C}_{(\text{gaz})} \quad \Delta_{\text{sub}} H^0 = +710,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{H}_{2(\text{gaz})} = 2\text{H}_{(\text{gaz})} \quad \Delta_{\text{dis}} H^0 = +430,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Calculer les énergies molaires des liaisons C-H, C-C et de la double liaison éthylénique C=C.

Remarquons tout d'abord que l'enthalpie de sublimation du graphite correspond à l'enthalpie molaire de formation du carbone atomisé gazeux tandis que l'enthalpie de dissociation du dihydrogène correspond au double de l'enthalpie molaire de formation de l'hydrogène monoatomique. Dans un premier temps, nous exprimons les enthalpies de formation de l'ensemble des liaisons chimiques en considérant la réaction de formation de la molécule à partir des éléments atomisés. Ensuite, nous en déduisons l'énergie interne de formation de la molécule et nous écrivons que cette énergie interne est la somme des énergies de liaison.

• Pour la liaison C-H il nous suffit de considérer la formation du méthane :

$$\begin{aligned} \text{C}_{(\text{gaz})} + 4\text{H}_{(\text{gaz})} &= \text{CH}_{4(\text{gaz})} & \Delta_r H^0 &= \Delta_f H^0 (\text{CH}_4) - \Delta_f H^0 (\text{C}_{\text{gaz}}) - 4\Delta_f H^0 (\text{H}) \\ & & &= \Delta_f H^0 (\text{CH}_4) - \Delta_{\text{sub}} H^0 (\text{C}_{\text{graph}}) - 2\Delta_{\text{dis}} H^0 (\text{H}_2) \end{aligned}$$

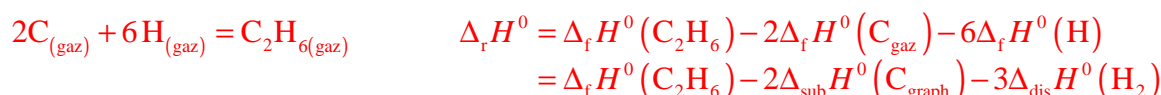
Tous les réactants étant gazeux, nous en déduisons, pour cette réaction :

$$\Delta_r U^0 = \Delta_r H^0 - \Delta_r n RT = \Delta_r H^0 - (1-1-4) RT = \Delta_r H^0 + 4 RT$$

Il reste à écrire que cette énergie molaire correspond à la formation de 4 moles de liaisons C-H toutes identiques, et donc :

$$U_m(\text{C-H}) = \frac{1}{4} (\Delta_f H^0(\text{CH}_4) - \Delta_{\text{sub}} H^0 - 2\Delta_{\text{dis}} H^0 + 4RT) = -409,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

• Pour la liaison C-C, faisons de même en considérant la formation d'une mole d'éthane à partir des éléments atomisés :



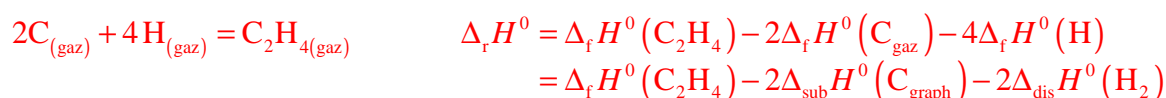
Tous les réactants étant gazeux, nous en déduisons, pour cette réaction :

$$\Delta_r U^0 = \Delta_r H^0 - \Delta_r n RT = \Delta_r H^0 - (1-2-6) RT = \Delta_r H^0 + 7 RT$$

Écrivons que cette énergie molaire correspond à la formation de 6 moles de liaisons C-H et d'une mole de liaisons C-C, et donc :

$$U_m(\text{C-C}) = (\Delta_f H^0(\text{C}_2\text{H}_6) - 2\Delta_{\text{sub}} H^0 - 3\Delta_{\text{dis}} H^0 + 7RT) - 6U_m(\text{C-H}) = -324,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

• Enfin, pour la double liaison C=C, considérons la formation d'une mole d'éthylène à partir des éléments atomisés :



Tous les réactants étant gazeux, nous en déduisons, pour cette réaction :

$$\Delta_r U^0 = \Delta_r H^0 - \Delta_r n RT = \Delta_r H^0 - (1-2-4) RT = \Delta_r H^0 + 5 RT$$

Cette énergie molaire correspond à la formation de 4 moles de liaisons C-H et d'une mole de liaisons C=C, et donc :

$$U_m(\text{C=C}) = (\Delta_f H^0(\text{C}_2\text{H}_4) - 2\Delta_{\text{sub}} H^0 - 2\Delta_{\text{dis}} H^0 + 5RT) - 4U_m(\text{C-H}) = -581,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Remarque : ces calculs sont faits dans l'approximation de considérer que l'énergie des liaisons C-H est la même dans toutes les molécules.