

# Chapitre 1

## ■ Thermochimie : premier principe ■

---

### Les ordres de grandeur utiles

#### Grandeurs standard

Enthalpie standard de changement d'état de l'eau	$\Delta_{\text{fus}}H^\circ = 6,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à $T_{\text{fus}} = 0^\circ\text{C}$ $\Delta_{\text{vap}}H^\circ = 40,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à $T_{\text{vap}} = 100^\circ\text{C}$
Enthalpie standard de formation à 298 K	$\Delta_f H^\circ \approx \pm 10 - 10^3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ $\Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}) \approx -242 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ $\Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}) \approx -286 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

#### Énergies de liaison

Énergie de liaison $\text{A-B}_{(\text{g})} \rightarrow \text{A}_{(\text{g})} + \text{B}_{(\text{g})} \quad \Delta_f H^\circ \approx D_{\text{A-B}} > 0$	$D_{\text{A-B}} = 100 \text{ à } 1000 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ $D_{\text{C-C}} = 348 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ $D_{\text{C-H}} = 413 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ $D_{\text{Cl-Cl}} = 243 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ $D_{\text{H-H}} = 436 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

#### Capacités thermiques molaires

Gaz monoatomiques $C_p \approx 5R/2$	$C_{(\text{g})} : 20,8 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ $H_{(\text{g})} : 20,8 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Gaz diatomiques $C_p \approx 7R/2$	$\text{O}_{2(\text{g})} : 29,4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ $\text{H}_{2(\text{g})} : 28,8 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ $\text{N}_{2(\text{g})} : 29,1 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
L'eau	solide : $37,1 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à $0^\circ\text{C}$ liquide : $75,3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à $25^\circ\text{C}$ vapeur ( $C_p$ ) : $33,6 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à $25^\circ\text{C}$

#### Grandeurs standard

Pression	$P^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Concentration	$C^0 = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

## Le cours d'abord

### ■ Définitions

---

1. Quelle est la différence entre un corps pur et un corps pur simple ? Donner des exemples.
2. Quelle est la différence entre l'état standard et l'état standard de référence d'un élément chimique ? Quel est l'état standard de référence de l'oxygène, du chlore, de l'hydrogène, de l'azote, du brome, de l'iode, du carbone et de l'aluminium à 25 °C ?
3. Comment évaluer la quantité d'énergie échangée par chaleur lors d'une transformation monobare ? Quelle est la signification du signe d'une enthalpie standard de réaction ?

### ■ Enthalpie standard

---

4. Donner la définition de l'enthalpie standard de formation d'un composé. Qu'en est-il pour  $CO_2$  gazeux à 25 °C et  $CO_2$  liquide à 25 °C ? Énoncer la loi de Hess.
5. Quelle est l'enthalpie standard de formation d'un corps pur simple dans son état standard de référence à une température donnée ?
6. Définir l'enthalpie standard de dissociation de liaison. Qu'appelle-t-on réaction d'atomisation ? Comment calculer son enthalpie standard ? Exprimer l'enthalpie standard de combustion du méthane à partir des enthalpies standard de liaison.

### ■ Changements d'état du corps pur

---

7. Définir les différents états de la matière : gaz, liquide, solide (cristallin, amorphe, variété allotropique), mésomorphe et plasma.
8. Donner le diagramme  $(P, T)$  d'équilibre de changement d'état de l'eau et le commenter. Définir la variance. Déterminer la variance dans le cas d'un corps pur monophasé, dans le cas de l'équilibre liquide-vapeur puis au point triple.
9. Donner la définition de l'enthalpie standard des six changements d'états possibles pour un corps pur. Quelles relations existe-il entre ces grandeurs ?

## Conseils à suivre □ Erreurs à éviter

□ Pour déterminer des enthalpies de réactions il est souvent utile de tracer des cycles thermodynamiques en utilisant le fait que l'enthalpie est indépendante du chemin suivi (car  $H$  est une fonction d'état). Il est alors possible de se ramener, par combinaisons linéaires, à des réactions dont la valeur de l'enthalpie de réaction est connue.

□ Pour une réaction  $0 = \sum_{i=1}^N \nu_i A_i$  à la température  $T$ , la loi de Hess donne :

$$\Delta_r H^\circ(T) = \sum_{i=1}^N \nu_i \Delta_f H^\circ(A_i). \text{ Attention les } \nu_i \text{ représentent les coefficients stœchiométriques algébrisés, soit } \nu_{\text{réactif}} < 0 \text{ et } \nu_{\text{produit}} > 0.$$

□ Le calcul d'une température de flamme est délicat. Lors de l'étude de l'enthalpie d'échauffement des produits, restes ou composés inertes (cf. diazote présent à 80 % dans l'air), il ne faut oublier aucun des composés. Il faut également faire attention aux unités : généralement  $\Delta_f H^\circ$  en kJ.mol<sup>-1</sup> et  $C_p$  en J.mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>.

□ La composition (en nombre de molécules) de l'air est généralement prise égale à 4/5<sup>ème</sup> de diazote et 1/5<sup>ème</sup> de dioxygène.

## Applications directes du cours

### ■ Enthalpie standard de formation

10. Parmi les réactions suivantes, quelles sont celles qui correspondent à des réactions de formation à 298 K ? Justifier.

- a)  $C_{(\text{diamant})} + O_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)}$  ;      b)  $C_{(\text{graphite})} + O_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{2(l)}$  ;  
c)  $C_{(\text{graphite})} + O_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)}$  ;      d)  $C_{(\text{graphite})} + \frac{2}{3} O_{3(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)}$  ;  
e)  $2Ca_{(s)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2CaO_{(s)}$  ;      f)  $Hg_{(s)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightleftharpoons HgO_{(s)}$  ;  
g)  $\frac{1}{2} H_{2(g)} + \frac{1}{2} Cl_{2(g)} \rightleftharpoons HCl_{(l)}$  ;      h)  $\frac{1}{2} H_{2(g)} + \frac{1}{2} Br_{2(g)} \rightleftharpoons HBr_{(g)}$ .

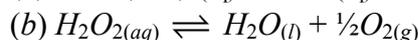
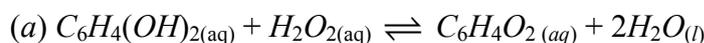
11. Calculer les enthalpies standard des réactions suivantes à 298 K (après avoir attribué les bons coefficients stœchiométriques).

- a)  $C_2H_{6(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + H_2O_{(g)}$       b)  $C_2H_{6(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons C_2H_6O_{(g)}$   
c)  $C_2H_6O_{(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + H_2O_{(g)}$       d)  $C_2H_{6(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + H_2(g)$

Données :  $\Delta_f H^\circ$  (kJ.mol<sup>-1</sup>) à 298 K.

$C_2H_6(g)$	$C_2H_6O(g)$	$CO_2(g)$	$H_2O(g)$	$CO(g)$
-84,7	-235,3	-393,5	-241,8	-110,5

12. Le coléoptère bombardier est capable de projeter une solution aqueuse bouillante de quinone à partir des réactions suivantes :



Déterminer l'enthalpie standard des réactions (a) et (b) à 300 K.

Données :  $C_6H_4(OH)_2(aq) \rightleftharpoons C_6H_4O_2(aq) + H_2(g)$   $\Delta_r H_1^\circ(300 K) = -178 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$



### ■ Enthalpie standard de dissociation d'énergie

13. Calculer l'énergie de la liaison  $C \equiv O$ . On donne les énergies des liaisons ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) de  $C-H$  : 412 ;  $C-O$  : 357 ;  $O-H$  : 462 ;  $H-H$  : 436 et les enthalpies de formation de  $\Delta_f H^\circ(CH_3OH_{(g)}) = -201,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $\Delta_f H^\circ(CO_{(g)}) = -110,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

14. À partir des enthalpies standard de formation, à 298 K ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ):  $CH_4(g)$  : -74,80 ;  $C_2H_6(g)$  : -84,70 ;  $C_{(gaz)}$  : 716,7 ;  $H_{(g)}$  : 218,0 ; calculer les enthalpies de liaison de  $C-H$  et  $C-C$ .

15. Dans l'échelle de Pauling, l'électronégativité d'un élément se calcule à partir de la formule suivante :  $|\Delta\chi| = |\chi_A - \chi_B| = \sqrt{D_{AB} - \sqrt{D_{AA}D_{BB}}}$  où  $D_{AB}$  correspond à l'énergie de la liaison  $A-B$  (en eV). Sachant que l'élément le plus électronégatif est le fluor avec  $\chi_F = 3,98$ , déterminer l'électronégativité du chlore de deux façons différentes.

Énergie de liaison ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) :  $H-H$  : 436,0 ;  $H-F$  : 563,2 ;  $F-F$  : 158,1 ;  $H-Cl$  : 431,8 ;  $F-Cl$  : 253,5 ;  $Cl-Cl$  : 242,7.

16. Les enthalpies standard d'hydrogénation totale du cyclohexène  $C_6H_{10(l)}$ , du 1,3-cyclohexadiène  $C_6H_8(l)$  et du benzène  $C_6H_6(l)$ , sont respectivement de : -120, -230 et -205  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Calculer l'enthalpie molaire standard de formation de ces composés. Évaluer l'enthalpie molaire standard de formation du benzène à partir des valeurs des énergies de liaison. Définir et estimer l'énergie de résonance du benzène.

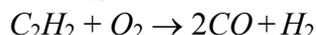
$\Delta_f H^\circ(C_6H_{12(l)}) = -125 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $\Delta_{sub} H^\circ(C_{gr}) = 719 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;

$\Delta_{vap} H^\circ(C_6H_6(l)) = 30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Énergies de liaison ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) :  $C-C$  : 347 ;  $C-H$  : 414 ;  $C=C$  : 612 ;  $H-H$  : 432.

## ■ Variation de température

17. La flamme d'un chalumeau oxy-acétylénique résulte de la combustion de l'acétylène  $C_2H_2$  par du dioxygène pur. Cette réaction permet d'atteindre des températures très élevées et trouve son application dans les opérations de soudage et d'oxycoupage. L'exothermicité de la réaction est telle que les produits de combustion  $CO_2$  et  $H_2O$  sont totalement dissociés en  $CO$  et  $H_2$ , la réaction à considérer est alors la suivante :



Déterminer la température maximale atteinte, les gaz initialement en proportions stœchiométriques étant à 298 K.

$$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)} : C_2H_{2(g)} : 226,7 \text{ et } CO_{(g)} : -110,5.$$

$$C_p \text{ (J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}\text{)} : CO_{(g)} 29,14 ; H_{2(g)} 28,82 ; C_2H_{2(g)} 43,93 ; O_{2(g)} : 29,36.$$

18. Lors d'un accident de voiture, 52 g d'azoture de sodium ( $NaN_{3(s)}$ ) se décompose totalement en sodium  $Na_{(s)}$  et diazote  $N_{2(g)}$ , gaz nécessaire au remplissage des 50 L de l'airbag. Déterminer la pression des gaz lorsque l'airbag est gonflé.

$$\Delta_f H^\circ (NaN_{3(s)}) = 21,7 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ à } 298 \text{ K} ; M_N = 14 \text{ g.mol}^{-1} \text{ et } M_{Na} = 23 \text{ g.mol}^{-1}.$$

$$C_p \text{ (J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}\text{)} : Na_{(s)} 28,4 ; N_{2(g)} 29,1.$$

## ■ Changements d'état du corps pur

19. Quelle est l'allure de la courbe d'évolution de la température en fonction du temps lors du chauffage isobare d'une masse  $m$  de solide pur de capacité thermique massique  $c_p$  qui va changer d'état ? Relier la puissance thermique de chauffe  $P_{th}$  (transfert thermique fourni au corps pur par unité de temps supposé constant) à la pente des portions de diagramme tracées et aux durées des phases de changement d'état.
20. Quelle est l'allure de la courbe d'évolution de la température en fonction du temps lors d'un refroidissement isobare d'une masse  $m$  de liquide pur (de l'aluminium par exemple) de capacité thermique massique  $c_p$  ( $c_{Al,solide} = 0,92 \text{ J.kg}^{-1}\text{.K}^{-1}$  et  $c_{Al,liquide} = 1,1 \text{ J.kg}^{-1}\text{.K}^{-1}$ ) qui change d'état ( $T_{Al,fus} = 660 \text{ K}$ ) ? La puissance thermique des pertes d'énergie par chaleur  $P_{th}$  est modélisée par une expression de la forme  $P_{th} = -(T_{système} - T_{extérieur}) / R_{th}$ .

## Questions de réflexion □ Chimie pratique

21. Le Soleil, principalement constitué d'hydrogène, a une masse de  $2.10^{30}$  kg et on estime qu'une fraction de 10 % de cette masse, située au cœur du Soleil, est à une température suffisamment élevée ( $T = 10.10^6 \text{ K}$ ) pour subir la fusion nucléaire :  $4 {}_1^1H \longrightarrow {}_2^4He + 2 {}_1^0e^+ + 2\gamma$ , libérant une puissance de  $4.10^{26}$  W. Estimer la durée de vie du Soleil.

On donne les masses molaires :  $M_H = 1,0078 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $M_{He} = 4,0026 \text{ g.mol}^{-1}$ . L'énergie libérée par la réaction de fusion est donnée par la relation d'Einstein  $E = \Delta m \cdot c^2$ , où  $\Delta m$  correspond à la perte de masse de la réaction et  $c$  est la vitesse de la lumière dans le vide.

22. Sachant qu'une bouteille de 6 kg de propane coûte environ 14 euros, quel est le prix du MJ par kg de propane ?

$$\Delta_f H^\circ(\text{propane}_{(g)}) = -103,8 \text{ kJ.mol}^{-1} ; \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) = -241,8 \text{ kJ.mol}^{-1} ;$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{CO}_{2(g)}) = -393,5 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

23. Une maison chauffe son eau au fuel pour les longs mois d'hiver. La capacité du réservoir est  $4 \text{ m}^3$  pour une puissance de chauffage de 11,6 kW. L'enthalpie standard massique de combustion du fuel (qui contient principalement des hydrocarbures saturés lourds de densité 0,73) est  $\Delta_r H_m^\circ = -43 \text{ MJ.kg}^{-1}$ . Combien de temps, ce fourneau peut-il fonctionner en continu ? Quelle quantité de  $\text{CO}_2$  est libérée par heure pendant la marche du fourneau ?

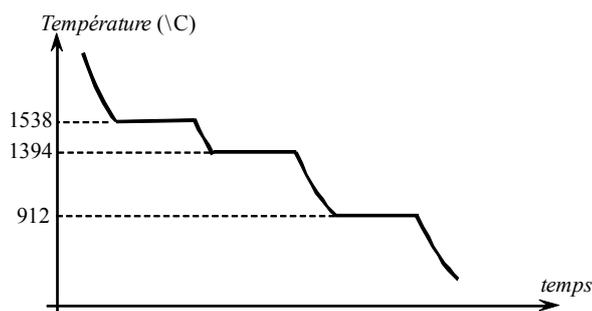
24. Un homme de 80 kg saute dans l'eau tout habillé, en sortant il pèse 1 kg de plus. Sa température corporelle est de  $37,2 \text{ }^\circ\text{C}$ , mais un vent frais souffle pour le sécher. Quelle est la quantité (en g) de glucose  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  qui doit être consommée par le corps pour compenser la perte d'énergie par transfert thermique qu'il doit supporter ?

$$\text{À } T = 37,2 \text{ }^\circ\text{C} : \Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = 44 \text{ kJ.mol}^{-1} ; \Delta_{\text{comb}} H^\circ(\text{glucose}) = -2,8 \text{ MJ.mol}^{-1}$$

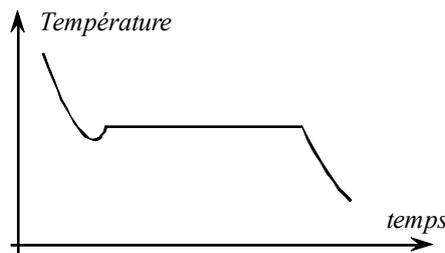
25. On fait réagir quantitativement sous pression  $P = 1 \text{ bar}$  constante 2 moles d'éthène et 7 moles de dioxygène prises initialement à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . On laisse le système revenir à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Écrire la réaction de combustion et calculer l'enthalpie standard de réaction à 298 K. Calculer la variation d'enthalpie du système entre les états initial et final. Commenter l'affirmation suivante : « les gaz étant supposés parfaits leur enthalpie ne dépend que de la température et la variation d'enthalpie du système entre les états initial et final est nulle ». Calculer la quantité d'énergie échangée par transfert thermique par le système avec l'extérieur sachant que :

	$\text{C}_2\text{H}_{4(g)}$	$\text{CO}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$
$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	52,30	- 110,53	- 285,82

26. Commenter la courbe de refroidissement du fer.



27. Commenter la courbe d'analyse thermique ci-contre.



## Exercices

### 28. Consommation automobile

- À partir des enthalpies standard de dissociation de liaison, calculer l'enthalpie standard de formation de l'octane liquide.
- Calculer le pouvoir calorifique massique de l'octane liquide  $q$  qui correspond à la quantité de chaleur que peut fournir la combustion (l'eau obtenue est gazeuse) monobare d'un gramme d'octane liquide.
- Dans un moteur automobile la combustion de l'octane correspond à la source chaude. Une automobile se déplace à  $130 \text{ km.h}^{-1}$  quand la puissance de son moteur est de  $55 \text{ ch}$  ( $1 \text{ ch} = 736 \text{ W}$ ). Le rendement du moteur est voisin de  $60 \%$ . Calculer la consommation de cette automobile en litres de carburant (octane liquide de masse volumique  $\rho = 720 \text{ kg.m}^{-3}$ ) par  $100 \text{ km}$  parcourus.

Données :  $D_{\text{H-H}} = 436 \text{ kJ.mol}^{-1}$  ;  $D_{\text{C-C}} = 345 \text{ kJ.mol}^{-1}$  ;  $D_{\text{C-H}} = 415 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$$\Delta_{\text{sub}} H^\circ (C_{\text{(graphite)}}) = 717 \text{ kJ.mol}^{-1} ; \Delta_{\text{vap}} H^\circ (C_8H_{18(l)}) = 42 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ (CO_{2(g)}) = -393,5 \text{ kJ.mol}^{-1} ; \Delta_f H^\circ (H_2O_{(g)}) = -242 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

### 29. Température de flamme

Soit la réaction totale :  $2NH_{3(g)} + \frac{5}{2}O_{2(g)} \rightarrow 2NO_{(g)} + 3H_2O_{(g)}$  à  $298 \text{ K}$  sous  $1 \text{ bar}$ .

- Calculer l'enthalpie standard de réaction à  $298 \text{ K}$ .
- On réalise cette réaction dans une enceinte adiabatique à la pression de  $10^5 \text{ Pa}$ . Les gaz étant introduits en proportions stœchiométriques à  $298 \text{ K}$ , calculer la température en fin de réaction.
- Afin de réduire la température finale, on introduit dans la même enceinte, l'ammoniac et l'oxygène en proportions stœchiométriques pour ensuite y ajouter  $x$  moles de vapeur d'eau par mol d'ammoniac. La température initiale restant de  $298 \text{ K}$ , déterminer  $x$  pour que la température finale soit de  $1000 \text{ K}$ .
- Toujours dans la même enceinte adiabatique et à une pression de  $10^5 \text{ Pa}$ , on introduit à  $298 \text{ K}$ ,  $2$  moles d'ammoniac et la quantité stœchiométrique d'air. Calculer la température en fin de réaction.

$$\text{À } 298 \text{ K} : \Delta_f H^\circ (H_2O_{(g)}) = -243 \text{ kJ.mol}^{-1} ; \Delta_f H^\circ (NO_{(g)}) = 87,9 \text{ kJ.mol}^{-1} ;$$

$$\Delta_f H^\circ (NH_{3(g)}) = -46,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Capacités calorifiques molaires :

$$\text{pour un gaz diatomique } C_p = 29,1 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} ;$$

$$\text{pour la vapeur d'eau } C_p = 33,6 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} ;$$

$$\text{pour l'ammoniac } C_p = 35,1 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}.$$

### 30. Grillage de la blende

Le grillage de la blende consiste à la brûler dans l'air pour la transformer en oxyde de zinc selon :  $ZnS_{(s)} + \frac{3}{2} O_{2(g)} \rightarrow ZnO_{(s)} + SO_{2(g)}$ . Cette réaction se fait à 1350 K et on cherche à déterminer si elle peut être auto entretenue, c'est-à-dire si l'énergie dégagée par chaleur au cours de la réaction est suffisante pour porter les réactifs de la température ambiante à la température de réaction. Dans l'hypothèse où le minerai n'est formé que de sulfure de zinc, à quelle température serait porté un mélange stœchiométrique formé d'une mole de  $ZnS$  et de la quantité d'air appropriée, initialement à 298 K, par la quantité de chaleur dégagée lors du grillage de la blende à 1350 K dans les conditions standard ? Conclure quant au caractère auto entretenue de la réaction.

	$O_{2(g)}$	$N_{2(g)}$	$SO_{2(g)}$	$ZnS_{(s)}$	$ZnO_{(s)}$
$\Delta_f H^\circ (1350 K)$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	-	-	-296,9	-202,9	-348,0
$C_p$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	34,24	30,65	51,10	58,05	51,64

### 31. Combustibles domestiques

On s'intéresse à la combustion des gaz utilisés couramment comme combustibles domestiques ; ce sont les premiers alcanes : méthane  $CH_4$ , propane  $C_3H_8$ , butane  $C_4H_{10}$ . À température ambiante, la combustion d'un alcane gazeux  $C_nH_{2n+2}$  dans une quantité suffisante de dioxygène conduit à la formation de  $CO_{2(g)}$  et de  $H_2O_{(l)}$ . Données (on travaille dans la suite à 25 °C sous 1 bar) :

Enthalpies standard de formation, notées  $\Delta_f H^\circ$  :

$$CO_{2(g)} : -393 \text{ kJ.mol}^{-1} ; H_2O_{(l)} : -286 \text{ kJ.mol}^{-1} ; C_{(g)} : 719 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

Enthalpies standard de liaison, notées  $D$  :

$$H-H : 435 \text{ kJ.mol}^{-1} ; C-C : 360 \text{ kJ.mol}^{-1} ; C-H : 418 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

- On appelle « réaction d'atomisation » la réaction au cours de laquelle une molécule gazeuse est entièrement décomposée en ses atomes à l'état gazeux. Pour un alcane  $C_nH_{2n+2}$ , écrire l'équation-bilan de sa réaction d'atomisation, et exprimer littéralement l'enthalpie standard de réaction correspondante, notée  $\Delta_{at} H^\circ$ , en fonction de  $n$  et des données.
- Écrire l'équation bilan de la combustion d'une mole d'alcane  $C_nH_{2n+2}$  ; à l'aide d'un cycle enthalpique, exprimer numériquement son enthalpie standard  $\Delta_r H^\circ$  en fonction de  $n$ , en kJ.mol<sup>-1</sup>.
- Exprimer l'énergie  $q(n)$  libérée par la combustion de 1 kg de  $C_nH_{2n+2}$ , en fonction de  $n$ , en MJ.kg<sup>-1</sup>. Comparer  $q(n)$  pour les trois alcanes présentés plus haut.
- La capacité thermique  $c$  de l'eau liquide étant prise égale à 4,2 kJ.kg<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> entre 20 et 100 °C, calculer pour chacun des trois combustibles la quantité minimale (en moles) de dioxyde de carbone produit lorsque 1 L d'eau est chauffé de 20 à 100 °C. Conclure quant aux qualités comparées des combustibles étudiés.

### 32. Essence de térébenthine

L'essence de térébenthine est constituée de pinène  $C_{10}H_{16}$  et de produits lourds moins volatils dont l'effet est négligé dans ce problème. Le pinène, selon la température  $T(K)$ , présente une tension de vapeur  $P(\text{hPa})$  donnée par la relation :