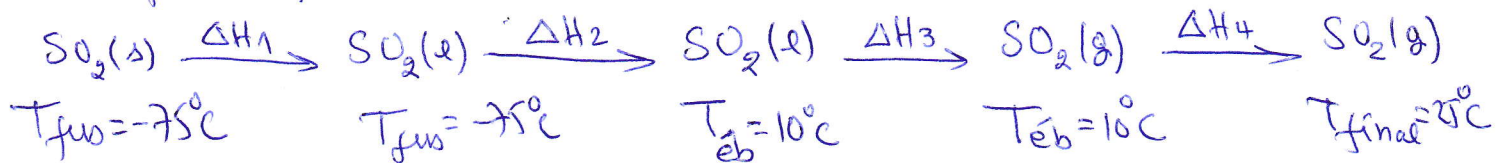


SERIE DE TD N°3EXERCICE 1:

- On calcule la variation de l'enthalpie qui correspond à la transformation de 2 moles de $\text{SO}_2(\text{s})$ à -75°C en $\text{SO}_2(\text{g})$ à 25°C :



$$\Delta H_{\text{TOT}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$$

$$= n \cdot \Delta H_{\text{fus}} + \int_{T_{\text{fus}}}^{T_{\text{éb}}} n C_{p\text{SO}_2(\text{l})} dT + n \Delta H_{\text{éb}} + \int_{T_{\text{éb}}}^{T_{\text{finale}}} n C_{p\text{SO}_2(\text{g})} dT$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta H_{\text{TOT}} = 20,74 \text{ K cal}}$$

- La variation de l'énergie interne ΔU_{TOT}

On a: $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$

$$\Rightarrow \Delta U = \Delta H - \Delta(PV)$$

$$= \Delta H - P \cdot \Delta V + V \cdot \Delta P$$

$$\Rightarrow \Delta U_{\text{TOT}} = \Delta H_{\text{TOT}} - P(V_g - V_s) \text{ avec: } V_s \gg V_g$$

$$= \Delta H_{\text{TOT}} - P \cdot V_g \text{ avec: } PV = nRT$$

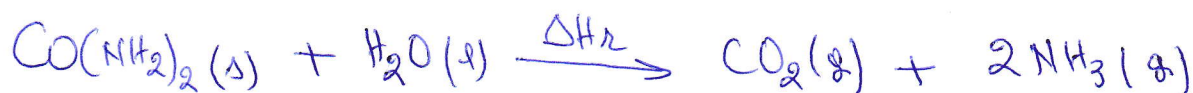
$$= \Delta H_{\text{TOT}} - nRT_{\text{finale}}$$

$$= 20,74 - 2 \cdot 2 \cdot 10^3 \cdot 298$$

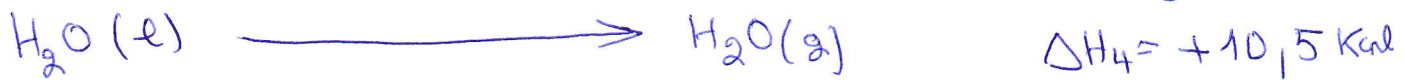
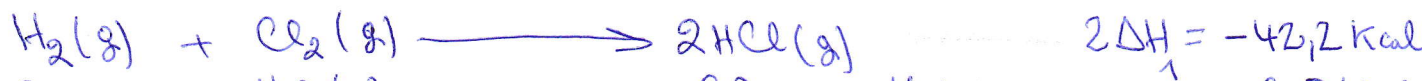
$$\boxed{\Delta U_{\text{TOT}} = 19,59 \text{ K cal}}$$

EXERCICE 2:

- Calculons la variation de l'enthalpie de cette réaction à 25°C



par l'emploi de la méthode de combinaison linéaire des équations suivantes:



$$\Rightarrow \Delta H_2 = 2\Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3 + \Delta H_4 - \Delta H_5$$

$$\Delta H_2 = 33,4 \text{ Kcal}$$

EXERCICE N°3

1^{ère} méthode = Selon la loi de "HESS"

$$\Delta H_{r_2}^\circ(298) = \sum n \Delta H_f^\circ(\text{Produits}) - \sum n \Delta H_f^\circ(\text{Réactifs})$$

$$\Rightarrow \Delta H_{r_1}^\circ(298) = \Delta H_f^\circ(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5)_\text{s} - 5\Delta H_f^\circ(\text{HCN})_\text{g}$$

$$\text{et } \Delta H_{r_2}^\circ(298) = [\Delta H_f^\circ(\text{HCN})_\text{g} + 3\Delta H_f^\circ(\text{H}_2)_\text{g}] - [\Delta H_f^\circ(\text{CH}_4)_\text{g} + \Delta H_f^\circ(\text{NH}_3)_\text{g}]$$

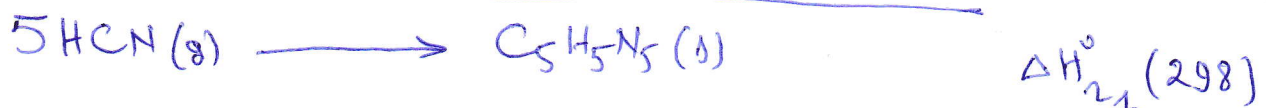
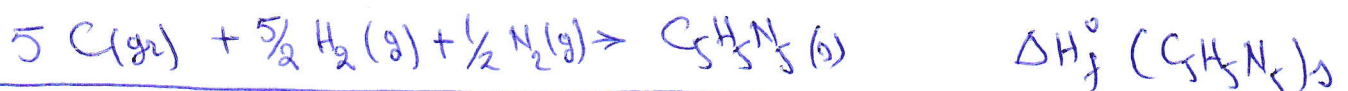
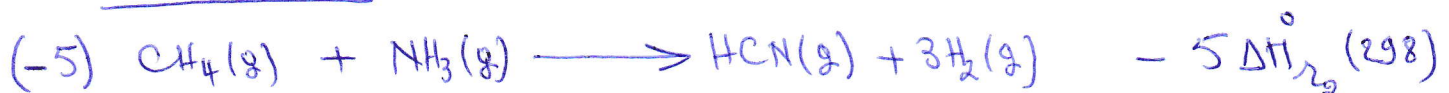
$$\Rightarrow \Delta H_f^\circ(\text{HCN})_\text{g} = \Delta H_{r_2}^\circ(298) + \Delta H_f^\circ(\text{CH}_4)_\text{g} + \Delta H_f^\circ(\text{NH}_3)_\text{g}$$

Alors:

$$\Delta H_{r_1}^\circ(298) = \Delta H_f^\circ(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5)_\text{s} - 5\Delta H_{r_2}^\circ(298) - 5\Delta H_f^\circ(\text{CH}_4)_\text{g} - 5\Delta H_f^\circ(\text{NH}_3)_\text{g}$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta H_{r_1}^\circ(298) = -560,9 \text{ KJ}}$$

2^{ème} méthode: Combinaison linéaire des équations:



$$\Rightarrow \Delta H_{r_1}^\circ(298) = -560,9 \text{ KJ}$$

EXERCICE 4:

- La quantité de chaleur à volume constant : $Q_V = \Delta U$

$$\text{On a: } \Delta H_R^\circ = \Delta U_R^\circ + \Delta n \cdot RT$$

$$\Delta n = \sum n(\text{produits gazeux}) - \sum n(\text{réactifs gazeux}) = \frac{1}{2}$$

$$\Rightarrow Q_V = \Delta U_R^\circ = -336,65 - \frac{1}{2} \cdot 2 \cdot 10^3 \cdot 298$$

$$\Delta U_R^\circ = -336,95 \text{ K cal.}$$

- Calcul de $\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_6)_g$:

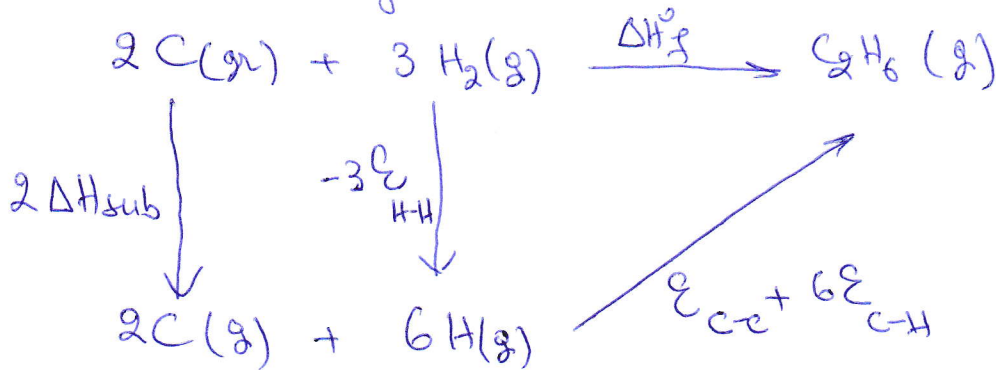
$$\Delta H_r^\circ = 2 \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2)_g + 3 \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})_g - \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_6)_g - \frac{7}{2} \Delta H_f^\circ(\text{O}_2)_g$$

$$\Rightarrow \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_6)_g = 2 \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2)_g + 3 \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})_g - \Delta H_r^\circ$$

$$= 2(-94,05) + 3(-57,9) - (-336,65)$$

$$\boxed{\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_6)_g = -25,15 \text{ K cal}}$$

- Calcul de l'énergie de la liaison C-C :



$$\Rightarrow \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_6)_g = 2 \Delta H_{\text{sub}}(\text{C}_{\text{gr}}) - 3 \epsilon_{\text{H-H}} + \epsilon_{\text{C-C}} + 6 \epsilon_{\text{C-H}}$$

$$\Rightarrow \epsilon_{\text{C-C}} = \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_6)_g - 2 \Delta H_{\text{sub}}(\text{C}_{\text{gr}}) + 3 \epsilon_{\text{H-H}} - 6 \epsilon_{\text{C-H}}$$

$$\boxed{\epsilon_{\text{C-C}} = -85,67 \text{ K cal/mol}}$$

- On calcul l'enthalpie de la réaction de combustion de C_2H_6 à 1000 K :

Selon la loi de Kirchoff : $\Delta H_r(1000) = \Delta H_r(298) + \int_{298}^{1000} \Delta(nC_p) dT$

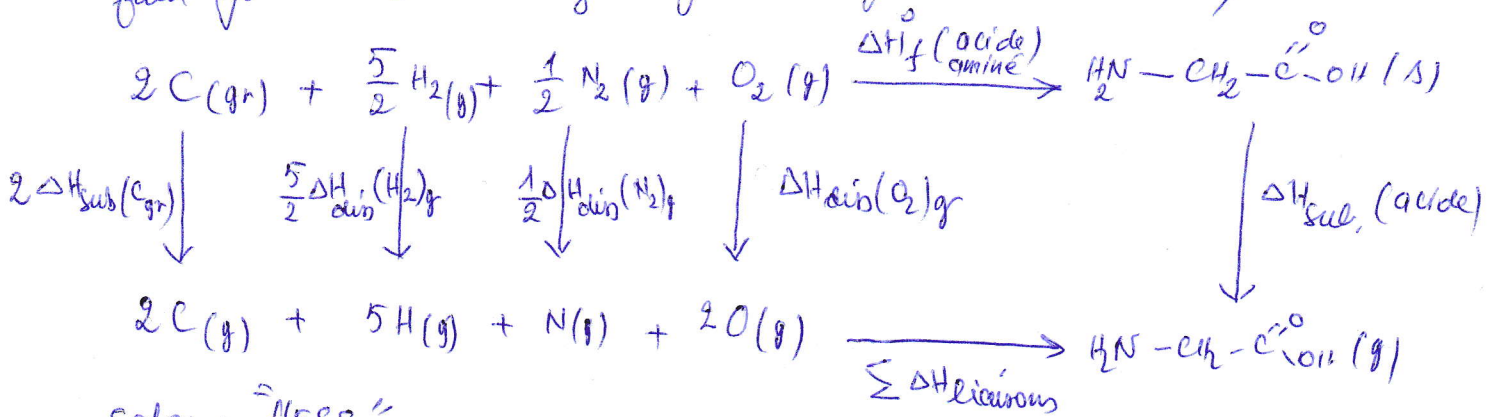
$$\Delta(nC_p) = 10,765 \text{ cal K}^{-1} \Rightarrow \boxed{\Delta H_r(1000) = -329,1 \text{ K cal.}}$$

EXERCICE 5:

- Calcul de l'énergie de la liaison C=O (dans l'acide aminoéthanique)

* L'énergie de liaison est l'énergie libérée lors de la formation de la liaison entre des atomes pris à l'état gazeux sous les conditions standards de 1 atm et 298K. L'énergie d'une liaison est toujours négative car son établissement correspond à une stabilité accrue du système donc à une perte d'énergie.

* L'énergie de dissociation correspond au processus inverse (elle est égale à la valeur absolue de l'énergie de liaison). (car il faut fournir de l'énergie pour rompre la liaison).



selon "HESS"

$$2 \Delta H_{\text{sub}}(\text{C}_{\text{gr}}) + \frac{5}{2} \Delta H_{\text{diss}}(\text{H}_2)_{\text{g}} + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{diss}}(\text{N}_2)_{\text{g}} + \Delta H_{\text{diss}}(\text{O}_2)_{\text{g}} + \sum \Delta H_{\text{liaisons}} - \Delta H_{\text{sub}}(\text{acide}) - \Delta H_f^\circ(\text{acide}) = 0$$

$$\begin{aligned}
 \Rightarrow \sum \Delta H_{\text{liaisons}} &= \Delta H_f^\circ(\text{acide}) + \Delta H_{\text{sub}}(\text{acide}) - 2 \Delta H_{\text{sub}}(\text{C}_{\text{gr}}) - \frac{5}{2} \Delta H_{\text{diss}}(\text{H}_2)_{\text{g}} - \frac{1}{2} \Delta H_{\text{diss}}(\text{N}_2)_{\text{g}} - \Delta H_{\text{diss}}(\text{O}_2)_{\text{g}} \\
 &= 536,7 + 175,9 - 2(717,7) - \frac{5}{2}(435,56) - \frac{1}{2}(943,84) - 497,84
 \end{aligned}$$

alors: $\boxed{\sum \Delta H_{\text{liaisons}} = -2781,46 \text{ kJ/mol}}$

d'autre part:

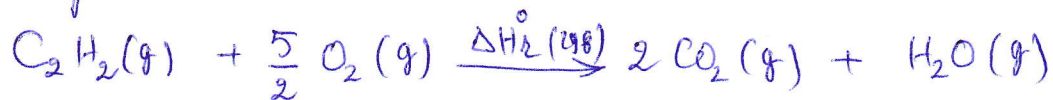
$$\sum \Delta H_{\text{liaisons}} = 2 \Delta H_{\text{N-H}} + \Delta H_{\text{C-N}} + 2 \Delta H_{\text{C-H}} + \Delta H_{\text{C-C}} + \Delta H_{\text{C=O}} + \Delta H_{\text{C-O}} + \Delta H_{\text{O-H}}$$

$$\begin{aligned}
 \Rightarrow \Delta H_{\text{C=O}} &= \sum \Delta H_{\text{liaisons}} - 2 \Delta H_{\text{N-H}} - \Delta H_{\text{C-N}} - 2 \Delta H_{\text{C-H}} - \Delta H_{\text{C-C}} - \Delta H_{\text{C-O}} - \Delta H_{\text{O-H}} \\
 &= -2781,46 - 2(-390,41) - (-304,3) - 2(-412,17) - (-345,27) - (-357,39) - (-462,31)
 \end{aligned}$$

alors: $\boxed{\Delta H_{\text{C=O}} = -311,77 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$

EXERCICE 6:

- On calcule la température de la flamme de la réaction de combustion de l'acétylène:



- calcul de l'enthalpie standard de la réaction:

Selon "Hess": $\Delta H_r^\circ = \sum n \Delta H_f^\circ(\text{produits}) - \sum n \Delta H_f^\circ(\text{réactifs})$

$$= [2 \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2)_\text{g} + \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})_\text{g}] - [\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})) + \frac{5}{2} \Delta H_f^\circ(\text{O}_2(\text{g}))]$$

AN: $\Delta H_r^\circ = [2 \cdot (-393,14) + (-241,6)] - [225,8 + 0] \text{ kJ/mol}$

$\Rightarrow \boxed{\Delta H_r^\circ(298) = -1253,68 \text{ kJ}}$ c'est la chaleur libérée lors de cette réaction, donc elle ne sera absorbée par les produits de la réaction.

$$\Delta H_r^\circ(298) = -\Delta H_r^\circ(298) = \int_{T_0}^{T_{\text{flamme}}} \sum m C_p(\text{produits}) dT$$

$$= (2 C_p(\text{CO}_2)_\text{g} + C_p(\text{H}_2\text{O})_\text{g}) (T_{\text{flamme}} - T_0)$$

$$\Rightarrow -\Delta H_r^\circ(298) = (2 \cdot (37,08 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) + (33,54 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})) (T_{\text{flamme}} - 298) \text{ K}$$

$$\Rightarrow T_{\text{flamme}} = \frac{-\Delta H_r^\circ(298)}{\sum m C_p(\text{produits})} + 298 \text{ K}$$

$$= \frac{1253,68 \text{ kJ}}{(2(37,08 \text{ kJ/mol}) + (33,54 \text{ kJ/mol}))} + 298$$

$$\Rightarrow \boxed{T_{\text{flamme}} = 11938,48 \text{ K}}$$