

السلسلة الرابعة

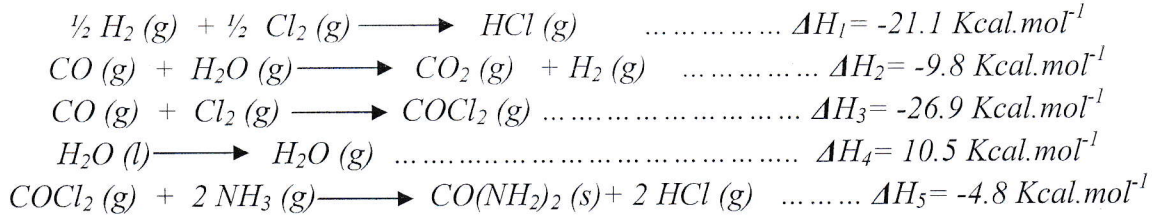
التمرين الأول: أحسب التغير في الأنتالبي ΔH المرافق لتحول 2 مول من ثنائي أكسيد الكبريت الصلب $SO_2(s)$ عند $75^\circ C$ إلى غاز $SO_2(g)$ عند $25^\circ C$ تحت الضغط الجوي. قبل ذلك مثل مختلف مراحل هذا التحول.
- احسب أيضا التغير في الطاقة الداخلية المصاحبة لهذا التحول.
يعطى:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{\text{fus.}}(SO_2) &= 2 \text{ Kcal.mol}^{-1} & \Delta H^\circ_{\text{éb.}}(SO_2) &= 6 \text{ Kcal.mol}^{-1} & T_{\text{éb.}}(SO_2) &= -10^\circ C \\ Cp(SO_2)_{\text{liquide}} &= 30 \text{ cal.K}^{-1} & Cp(SO_2)_{\text{gaz}} &= 12 \text{ cal.K}^{-1} & T_{\text{fus.}}(SO_2) &= -75^\circ C \end{aligned}$$

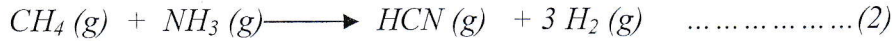
التمرين الثاني: أحسب التغير في الأنتالبي للتفاعل التالي عند $25^\circ C$:



وهذا باستعمال أنتالبي التفاعلات التالية عند $25^\circ C$:



التمرين الثالث: ليكن التفاعلين التاليين عند $25^\circ C$:



أحسب بطريقتين التغير في الأنتالبي للتفاعل (1) علما أنه عند $25^\circ C$ لدينا ما يلي:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_f(CH_4)_g &= -74.8 \text{ KJ.mol}^{-1} & \Delta H^\circ_f(C_5H_5N_5)_s &= 91.1 \text{ KJ.mol}^{-1} \\ \Delta H^\circ_{r_2} &= 251.2 \text{ KJ} & \Delta H^\circ_f(NH_3)_g &= -46 \text{ KJ.mol}^{-1} \end{aligned}$$

التمرين الرابع: احتراق الايثان يكون حسب التفاعل التالي:



- أحسب كمية الحرارة عند حجم ثابت لهذا التفاعل عند $298K$.

- أحسب أنتالبي التشكيل لـ $C_2H_6 (g)$ عند $298K$.

- أحسب طاقة الرابطة C-C في $C_2H_6 (g)$.

- أحسب أنتالبي نفس التفاعل عند $1000K$.

ΔH	$\Delta H_{\text{sub.}} C (s)$	ϵ_{C-H}	ϵ_{H-H}	$\Delta H^\circ_f H_2O (g)$	$\Delta H^\circ_f H_2O (g)$	$\Delta H^\circ_f H_2O (l)$	$\Delta H^\circ_f CO_2 (g)$	$\Delta H_{\text{comb.}} C_2H_6 (g)$
Kcal.mol ⁻¹	171.86	-98.8	-103.2	10.53	-57.9	-68.32	-94.05	-336.65

المركب	$O_2 (g)$	$H_2O (g)$	$CO_2 (g)$	$C_2H_6 (g)$
Cp (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	30	40	40	50

التمرين الخامس: الحمض الأميني H_2N-CH_2-COOH هو مركب صلب عند $25^\circ C$ و ضغط 1 atm .

- أحسب طاقة الرابطة الكيميائية C=O لهذا المركب علما أن:

$$\Delta H^{\circ}_{\text{diss.}}(\text{N}_2) = 943.84 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{sub.}}(\text{acide}) = 175.9 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{diss.}}(\text{O}_2) = 497.84 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{sub.}}(\text{graphite}) = 717.7 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{diss.}}(\text{H}_2) = 435.56 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H^{\circ}_f(\text{acide}) = -536.7 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

و كذا:

طاقة الرابطة (KJ.mol ⁻¹)	الرابطة	طاقة الرابطة (KJ.mol ⁻¹)	الرابطة
- 462.31	O-H	- 345.27	C-C
- 304.3	C-N	- 412.57	C-H
- 390.41	N-H	- 357.39	C-O

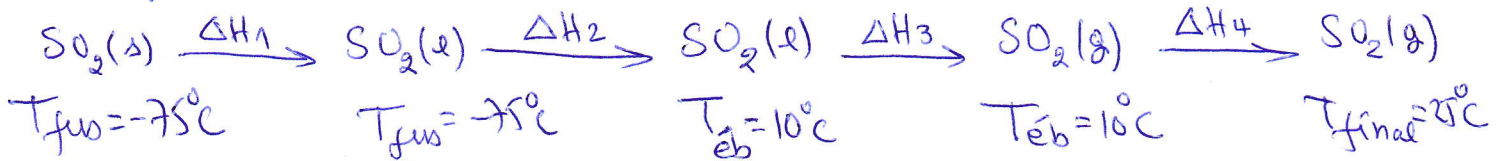
التمرين السادس:

ماهي درجة حرارة اللهب للتفاعل التالي: $C_2H_2(g) + 5/2 O_2(g) \longrightarrow 2 CO_2(g) + H_2O(g)$ علما أن:

ΔH°_f (KJ.mol ⁻¹)	Cp (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	المركب
225.8	-	C ₂ H ₂ (g)
-241.6	33.54	H ₂ O (g)
-393.14	37.08	CO ₂ (g)

SERIE DE TD N°4EXERCICE 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 :



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

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

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

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

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

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

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

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

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

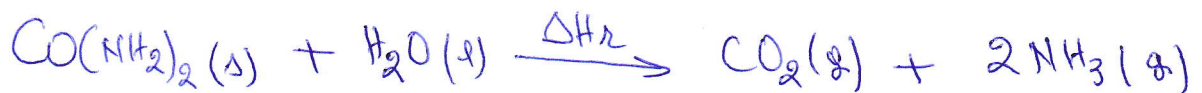
$$= \Delta H_{\text{TOT}} - nRT_{\text{finale}}$$

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

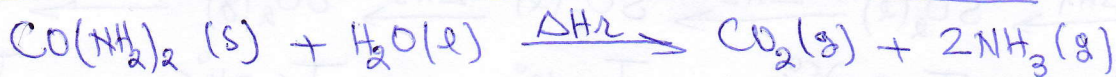
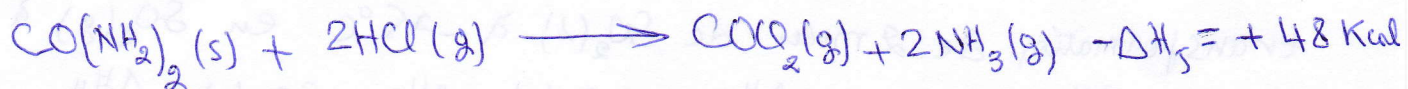
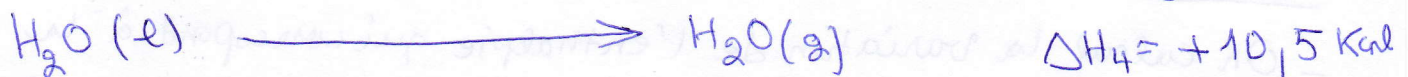
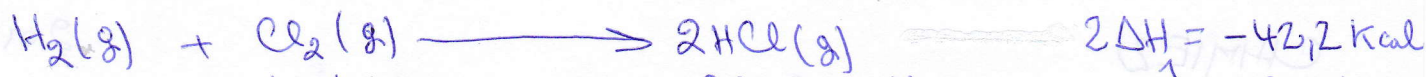
$$\boxed{\Delta U_{\text{TOT}} = 19,59 \text{ kcal}}$$

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"

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

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

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

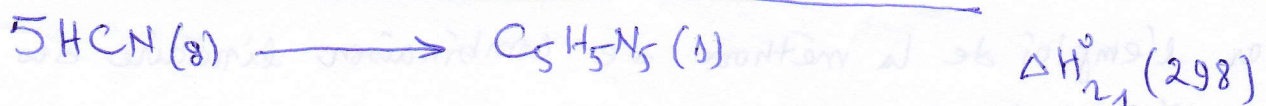
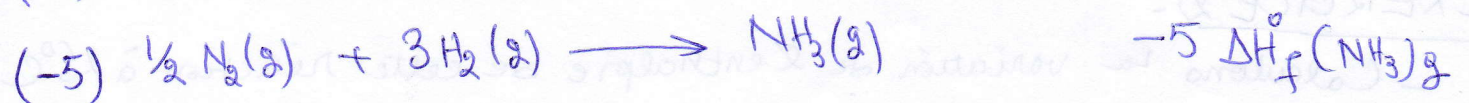
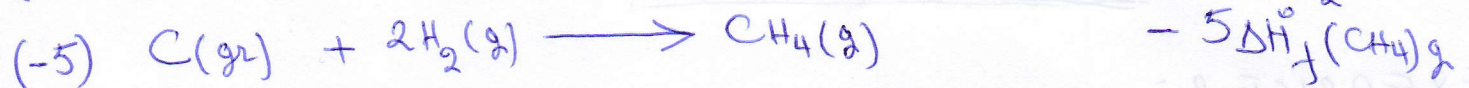
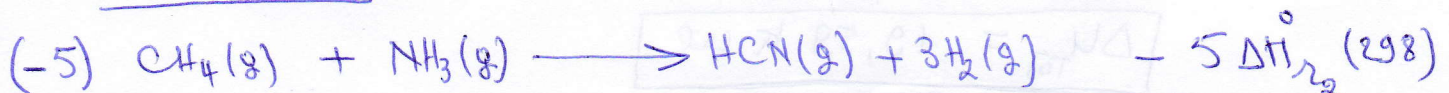
$$\Rightarrow \Delta H_f^\circ(\text{HCN})_\text{g} = \Delta H_{r_2}^\circ(298) + \Delta H_f^\circ(\text{CH}_4)_\text{g} + \Delta H_f^\circ(\text{NH}_3)_\text{g}$$

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

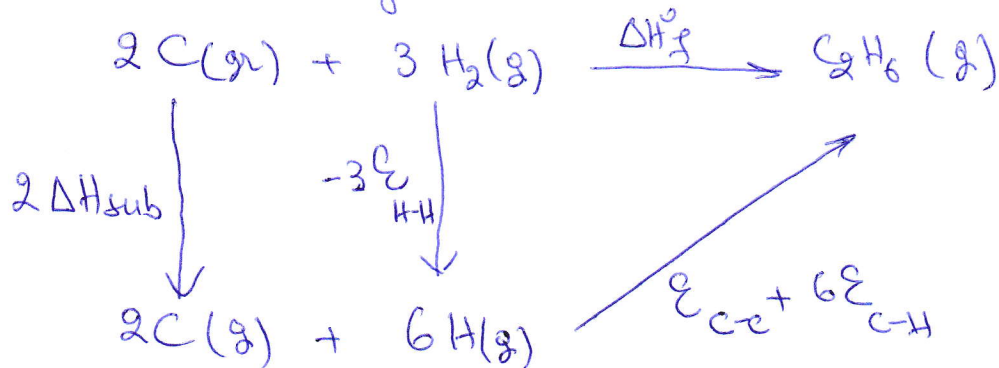
$$\Delta H_R^\circ = 2 \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2)_g + 3 \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})_g - \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_6)_g - \frac{7}{2} \Delta H_f^\circ(\text{O}_2)_g$$

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

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

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

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



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

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

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

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

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

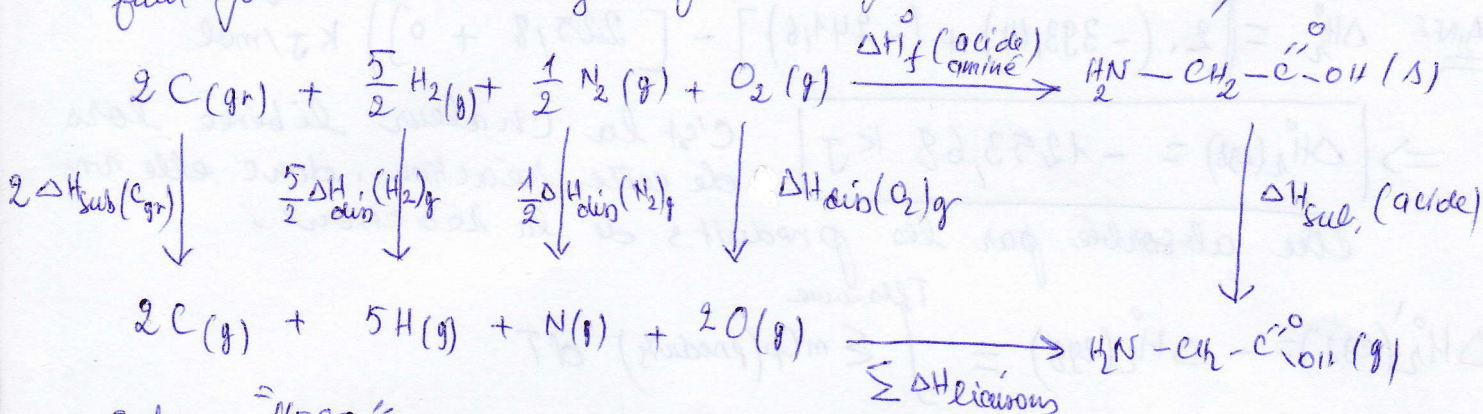
$$\Delta(nC_p) = 10,765 \text{ cal K}^{-1} \Rightarrow \boxed{\Delta H_R(1000) = -329,1 \text{ K cal.}}$$

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 ΔH 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"

$$2\Delta H_{\text{sub}}(C_{\text{gr}}) + \frac{5}{2}\Delta H_{\text{diss}}(H_2)_{\text{g}} + \frac{1}{2}\Delta H_{\text{diss}}(N_2)_{\text{g}} + \Delta H_{\text{diss}}(O_2)_{\text{g}} + \sum \Delta H_{\text{liaisons}} - \Delta H_{\text{sub}}(\text{acide}) - \Delta H_f^\circ(\text{acide}) = 0$$

$$\Rightarrow \sum \Delta H_{\text{liaisons}} = \Delta H_f^\circ(\text{acide}) + \Delta H_{\text{sub}}(\text{acide}) - 2\Delta H_{\text{sub}}(C)_{\text{gr}} - \frac{5}{2}\Delta H_{\text{diss}}(H_2)_{\text{g}} - \frac{1}{2}\Delta H_{\text{diss}}(N_2)_{\text{g}} - \Delta H_{\text{diss}}(O_2)_{\text{g}}$$

$$= 536,7 + 175,9 - 2(717,7) - \frac{5}{2}(435,56) - \frac{1}{2}(943,84) - 497,84$$

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

d'autre part:

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

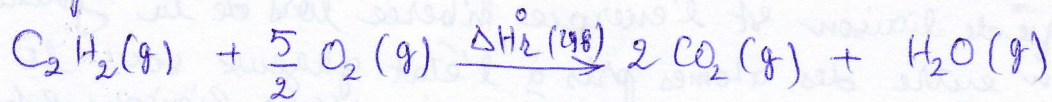
$$\Rightarrow \Delta H_{\text{C=O}} = \sum \Delta H_{\text{liaisons}} - 2\Delta H_{\text{N-H}} - \Delta H_{\text{C-N}} - 2\Delta H_{\text{C-H}} - \Delta H_{\text{C-C}} - \Delta H_{\text{C-O}} - \Delta H_{\text{O-H}}$$

$$= -2781,46 - 2(-390,41) - (-304,3) - 2(-412,18) - (-345,27) - (-357,39) - (-462,31)$$

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

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

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

$$\underline{\text{ANS:}} \quad \Delta H_r^\circ = [2 \cdot (-393,14) + (-241,6)] - [225,18 + 0] \text{ kJ/mol}$$

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

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

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

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

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

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

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