

La date : 15/05/2020

**TD N°03**

**Exercice 1**

**Application du premier principe de la thermodynamique aux corps purs:**

Calculer la variation d'enthalpie et de l'énergie interne de 10g de glace dont la température varie de -20°C à 100°C sous la pression d'une atmosphère. On donne les chaleurs massiques des corps purs et les volumes molaires:

$$C_p (\text{H}_2\text{O, solide}) = 0,5 \text{ cal. g}^{-1} \text{ K}^{-1}, V_m (\text{H}_2\text{O, solide}) = 19,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_p (\text{H}_2\text{O, liquide}) = 1 \text{ cal. g}^{-1} \text{ K}^{-1}, V_m (\text{H}_2\text{O, liquide}) = 18 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Les enthalpies massiques de changement de phases :

$$\Delta H^\circ_{\text{fusion, 273K}} (\text{H}_2\text{O, s}) = 80 \text{ cal. g}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{vaporisation, 373K}} (\text{H}_2\text{O, liquide}) = 539 \text{ cal. g}^{-1}.$$

**Exercice 2**

**Application du premier principe de la thermodynamique aux réactions chimiques:**

-Calculer la différence entre la chaleur de réaction à volume constant et la chaleur de réaction à pression constante dans les deux cas suivants :



**Exercice 3**

-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. Cette réaction est- elle exothermique ou endothermique?

c) donner une explication aux résultats trouvés.

On donne :  $\Delta_f H^\circ_{,298} (\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) = 33,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta_f H^\circ_{,298} (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{g}) = -275,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ_{,298} (\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -242,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

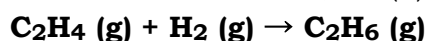
Liaison	H-H	C-H	C-C	O-H	C-O	C=C
$\Delta H^\circ_{298}(\text{liaison}) (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-434,7	-413,8	-263,3	-459,8	-313,5	-611,8

**Exercice 4**

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



1. Déterminer la chaleur standard  $\Delta_r H^\circ_{298} (4)$  de la réaction suivante :



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

3. En utilisant le cycle de Hess, déterminer la chaleur de formation de la liaison C-C On donne :  $\Delta H^\circ_{\text{sublimation}} (\text{C}, \text{s}) = 171,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $\Delta H^\circ_{298} (\text{H-H}) = -104 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $\Delta H^\circ_{298} (\text{C-H}) = -99,5 \text{ kcal mol}^{-1}$

**Exercice 5**

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 :



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

On donne les enthalpies molaires standards de formations de  $H_2O(l)$  et de  $CO_2(g)$ .

$$\Delta_f H^\circ_{298}(H_2O, l) = -285,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ_{298}(CO_2, g) = -393,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

2. Calculer l'enthalpie de cette réaction à  $60^\circ C$ .

3. Calculer la chaleur de cette réaction à  $127^\circ C$  et à pression d'une atmosphère sachant qu'à cette pression, le méthanol bout à  $64,5^\circ C$  et l'eau à  $100^\circ C$  et que les chaleurs de vaporisations sont :

$$\Delta H^\circ_{\text{vap}, 373}(H_2O, l) = 44 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{vap}, 337,5}(CH_3OH, l) = 35,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

On donne les chaleurs molaires à pression constante:

$$C_p(H_2O, l) = 75,2 \text{ J mol}^{-1}K^{-1}$$

$$C_p(H_2O, g) = 38,2 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$$

$$C_p(CH_3OH, l) = 81,6 \text{ J mol}^{-1}K^{-1}$$

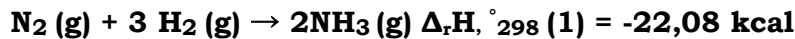
$$C_p(CH_3OH, g) = 53,5 \text{ J mol}^{-1}.K^{-1}$$

$$C_p(O_2, g) = 34,7 \text{ J mol}^{-1} K^{-1}$$

$$C_p(CO_2, g) = 36,4 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$$

### Exercice 6

A  $25^\circ C$  l'enthalpie de la réaction suivante est de  $-22,8 \text{ kcal}$ .



Calculer en fonction de la température l'enthalpie de la réaction sachant que les chaleurs molaires sont :

$$C_p(N_2, g) = 6,85 + 0,28 \cdot 10^{-3} T$$

$$C_p(NH_3, g) = 5,72 + 8,96 \cdot 10^{-3} T$$

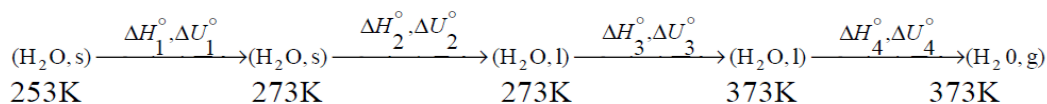
$$C_p(H_2, g) = 6,65 + 0,52 \cdot 10^{-3} T$$

Nous supposons qu'il n'y a pas de changement de phases dans cet intervalle de température.

DJ.TAHARCHAOUCHE

### LE CORRIGE TYPE DE LA SERIE DE TD N°03

#### Exercice 1



a) L'enthalpie d'échauffement de la glace est :

$$\Delta H_1^\circ = \int_{253}^{273} m C_p(H_2O, s) dT$$

On note que les chaleurs spécifiques à pression constante sont massiques.

$$\Delta H_1^\circ = 10 \cdot 0,5 \cdot (273-253) = 100 \text{ cal.}$$

b) L'enthalpie de fusion de la glace est :  $\Delta H_2^\circ = m \Delta H^\circ_{\text{fusion}}$

$$\Delta H_2^\circ = 10 \cdot 80 = 800 \text{ cal}$$

c) L'enthalpie d'échauffement de l'eau liquide est :

$$\Delta H_3^\circ = \int_{273}^{373} m C_p(H_2O, l) dt$$

$$\Delta H_3^\circ = 10 \cdot 1 \cdot (373-273) = 1000 \text{ cal.}$$

d) L'enthalpie de vaporisation de l'eau est :  $\Delta H^\circ_4 = m \Delta H^\circ_{\text{vap}}$

$$\Delta H^\circ_4 = 10.539 = 5390 \text{ cal}$$

La variation d'enthalpie de transformation de l'eau est :  $\Delta H^\circ = \sum \Delta H^\circ_i = 7290 \text{ cal}$ .

a)  $\Delta H^\circ = \Delta U^\circ + \Delta (PV) \Rightarrow \Delta U^\circ = \Delta H^\circ - \Delta (PV)$

$$\Delta (PV) = P \Delta V = 0 \quad \text{car à pression constante nous avons : } V(s)_{273} - V(s)_{253} = 0 \Rightarrow \Delta H^\circ_1 = \Delta U^\circ_1 = 100 \text{ cal.}$$

b)  $\Delta U^\circ_2 = \Delta H^\circ_2 - P [V(l)_{273} - V(s)_{273}]$

$$V(l)_{273} - V(s)_{273} = (18 - 19,6) = -1,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = -1,6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$\Delta U^\circ_2 = 800 - [1,013 \cdot 10^5 (-1,6 \cdot 10^{-6})] / 4,18 \cdot 18 = 800 - 2,15 \cdot 10^{-3} \approx \Delta H^\circ_2$$
$$\Delta U^\circ_2 \approx 800 \text{ cal.}$$

c)  $\Delta U^\circ_3 = \Delta H^\circ_3 = 1000 \text{ cal}$ .

On néglige  $\Delta (PV)$  pour les phases condensées (liquides et solides)

d)  $\Delta U^\circ_4 = \Delta H^\circ_4 - P (V_g - V_l)$

$$V_g = nRT/P = (10/18) \cdot 0,082 \cdot 373 = 16,99 \text{ L}$$

$$V_g - V_l \approx V_g = 16,99 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$\Delta U^\circ_4 = \Delta H^\circ_4 - P V_g$$

$$\Delta U^\circ_4 = 5390 - [(1,013 \cdot 10^5 \cdot 16,99 \cdot 10^{-3}) / 4,18] = 4979 \text{ cal.}$$

$$P V_g \text{ en calorie} \quad 1 \text{ cal.} = 4,18 \text{ J}$$

e) La variation d'énergie interne de transformation de l'eau  $\Delta U^\circ$  est

$$\Delta U^\circ = \sum \Delta U^\circ_i = 6879 \text{ cal.}$$

## Exercice 2

La différence entre l'enthalpie et l'énergie interne de la réaction est :  $\Delta H - \Delta U = RT \Delta n_g$

$\Delta n_g = \sum n_i (\text{produits gazeux}) - \sum n_j (\text{réactifs gazeux})$

a) On suppose qu'à la température de 273K, l'eau est à l'état solide, donc  $\Delta n_g = 2-3 = -1$  donc  $\Delta n_g(273\text{K}) = -1$

$$\Rightarrow \Delta H - \Delta U = -1 \cdot 8,31 \cdot 273 = -2268,63 \text{ J} = -2,268 \text{ kJ}$$

b)  $\Delta n_g(298\text{K}) = 2-4 = -2$

$$\Rightarrow \Delta H - \Delta U = (-2) \cdot 8,31 \cdot 298 = -4952,76 \text{ J} = -4,952 \text{ kJ}$$

Les valeurs sont différentes pour la même réaction. C'est pourquoi il est toujours important de préciser l'état physique des corps des réactions chimiques.

## Exercice 3

$$\Delta H_{r,298}^\circ = \sum n_i \Delta h_{298}^\circ (\text{liaisons des produits gazeux}) - \sum n_j \Delta h_{298}^\circ (\text{liaisons des réactifs gazeux})$$

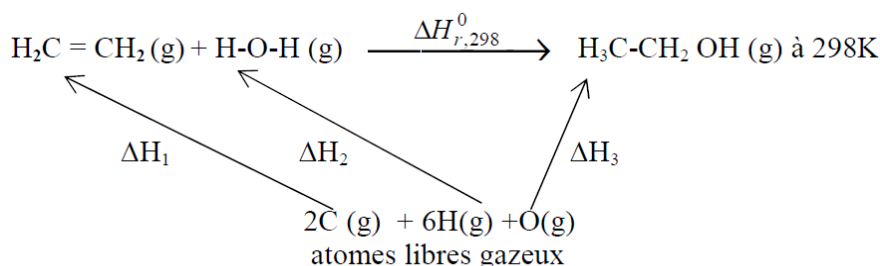


a) D'après la loi de Hess, l'enthalpie standard de la réaction est :

$$\Delta H_{r,298}^\circ = \Delta h_{f,298}^\circ (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{g}) - \Delta h_{f,298}^\circ (\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) - \Delta h_{f,298}^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{g})$$

$$\Delta H_{r,298}^\circ = -234,1 - (33,6) - (-242,4) = -25,3 \text{ kJ}$$

b) Tous les corps sont à l'état gazeux. Donc pour calculer l'enthalpie de réaction, on peut appliquer la loi de Hess en fonction des énergies de liaison ou la méthode du cycle.



La méthode du cycle

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = \Delta H_3^{\circ} - \Delta H_1^{\circ} - \Delta H_2^{\circ}$$

$$\Delta H_1^{\circ} = 4\Delta h_{298}^{\circ}(\text{C}-\text{H}) + \Delta h_{298}^{\circ}(\text{C}=\text{C})$$

$$\Delta H_1^{\circ} = [4(-413,8) - 611,8] = -2267 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_2^{\circ} = 2\Delta h_{298}^{\circ}(\text{O}-\text{H})$$

$$\Delta H_2^{\circ} = 2(-459,8) = -919,6 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_3^{\circ} = 5\Delta h_{298}^{\circ}(\text{C}-\text{H}) + \Delta h_{298}^{\circ}(\text{C}-\text{O}) + \Delta h_{298}^{\circ}(\text{C}-\text{C}) + \Delta h_{298}^{\circ}(\text{O}-\text{H})$$

$$\Delta H_3^{\circ} = -3105,6 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = \Delta H_3^{\circ} - \Delta H_1^{\circ} - \Delta H_2^{\circ} = 79 \text{ kJ}$$

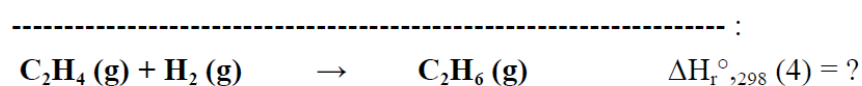
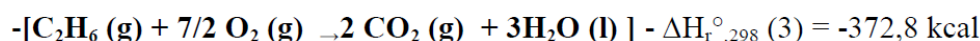
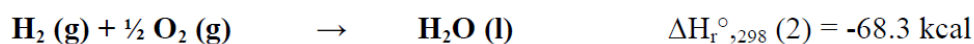
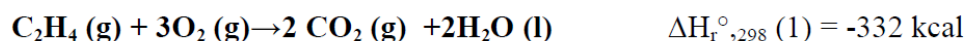
c) La valeur trouvée en (b) est différente de celle trouvée en (a) car les enthalpies des énergies des liaisons sont calculées à partir des méthodes approchées. On suppose que les liaisons sont identiques et ont la même valeur dans les différentes molécules. Ex (La valeur tabulée de C-H correspond à une énergie de liaison « moyenne » calculée à partir de plusieurs hydrocarbures. En général, il faut faire des corrections sur les structures pour trouver les valeurs des enthalpies de formation déterminées expérimentalement.

#### Exercice 4

1) Pour calculer l'enthalpie  $\Delta H_{r,298}^{\circ}$  de la réaction on applique :

La méthode algébrique : Il faut combiner ces réactions et leurs équations respectives de façon à obtenir la réaction voulue.

$$P = 1 \text{ atm et } T = 298\text{K}$$



$$\Delta H_{r,298}^{\circ} (4) = \Delta H_{r,298}^{\circ} (1) + \Delta H_{r,298}^{\circ} (2) - \Delta H_{r,298}^{\circ} (3)$$

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} (4) = -332,0 - 68,3 + 372,8 = -27,5 \text{ kcal}$$

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} (4) = -27,5 \text{ kcal}$$

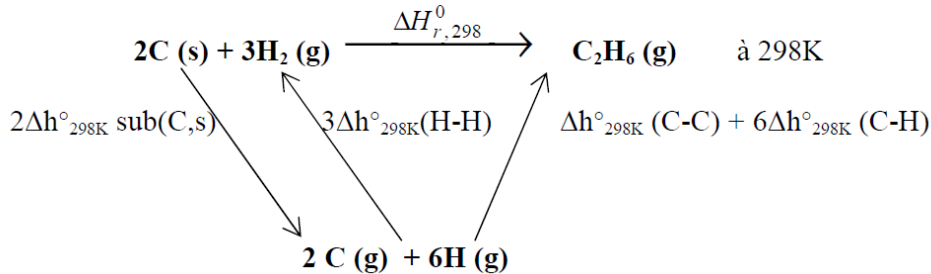
**2) La chaleur de formation de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (g) est :**

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} (4) = \Delta h_{f,298}^{\circ} (\text{C}_2\text{H}_6 (\text{g})) - \Delta h_{f,298}^{\circ} (\text{C}_2\text{H}_4 (\text{g}))$$

$$\Delta h_{f,298}^{\circ} (\text{C}_2\text{H}_6 (\text{g})) = \Delta H_{r,298}^{\circ} (4) + \Delta h_{f,298}^{\circ} (\text{C}_2\text{H}_4 (\text{g}))$$

$$\Delta h_{f,298}^{\circ} (\text{C}_2\text{H}_6 (\text{g})) = -19,46 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

**3) La chaleur de formation de la liaison C - C est :**

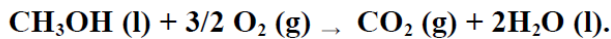


$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = \Delta h_{f,298}^{\circ} (\text{C}_2\text{H}_6, \text{g})$$

$$\Delta h_{f,298}^{\circ} (\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}) = 2\Delta h_{\text{sub},298}^{\circ} (\text{C}, \text{s}) - 3\Delta h_{298}^{\circ} (\text{H}-\text{H}) + \Delta h_{298}^{\circ} (\text{C}-\text{C}) + 6\Delta h_{298}^{\circ} (\text{C}-\text{H})$$

$$\Delta h_{298}^{\circ} (\text{C}-\text{C}) = -76,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

**Exercice 5**



$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = -725,2 \text{ kJ} \text{ car la chaleur est libérée } (\Delta H_{r,298}^{\circ} < 0)$$

$$1. \Delta H_{r,298K}^{\circ} = \sum n_i \Delta h_{f,298K}^{\circ} (\text{produits}) - \sum n_j \Delta h_{f,298K}^{\circ} (\text{réactifs})$$

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = \Delta h_{f,298}^{\circ} (\text{CO}_2, \text{g}) + 2 \Delta h_{f,298}^{\circ} (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta h_{f,298}^{\circ} (\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}) - 3/2 \Delta h_{f,298}^{\circ} (\text{O}_2, \text{g})$$

L'enthalpie molaire standard de formation du méthanol liquide est :

$$\Delta h_{f,298}^{\circ} (\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}) = \Delta h_{f,298}^{\circ} (\text{CO}_2, \text{g}) + 2 \Delta h_{f,298}^{\circ} (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta H_{r,298}^{\circ}$$

$$\Delta h_{f,298}^{\circ} (\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}) = -238,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

2. On appliqué la loi de Kirchhoff pour calculer l'enthalpie de la réaction à 60°C.

Il n'y a pas de changement de phase dans cet intervalle de températures

$$\Delta H_{r,333}^{\circ} = \Delta H_{r,298}^{\circ} + \int_{298}^{333} \Delta C_p dT$$

$$\text{Avec } \Delta C_p = \sum n_i C_p (\text{produits}) - \sum n_j C_p (\text{réactifs})$$

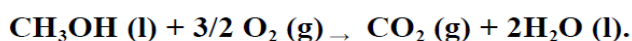
$$\Delta C_p = C_p (\text{CO}_2, \text{g}) + 2 C_p (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - C_p (\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}) - 3/2 C_p (\text{O}_2, \text{g})$$

$$\text{On trouve } \Delta H_{r,333}^{\circ} = -723,34 \text{ kJ}$$

On peut trouver le même résultat en utilisant la méthode du cycle thermodynamique

**3. L'enthalpie de la réaction à 127°C :**

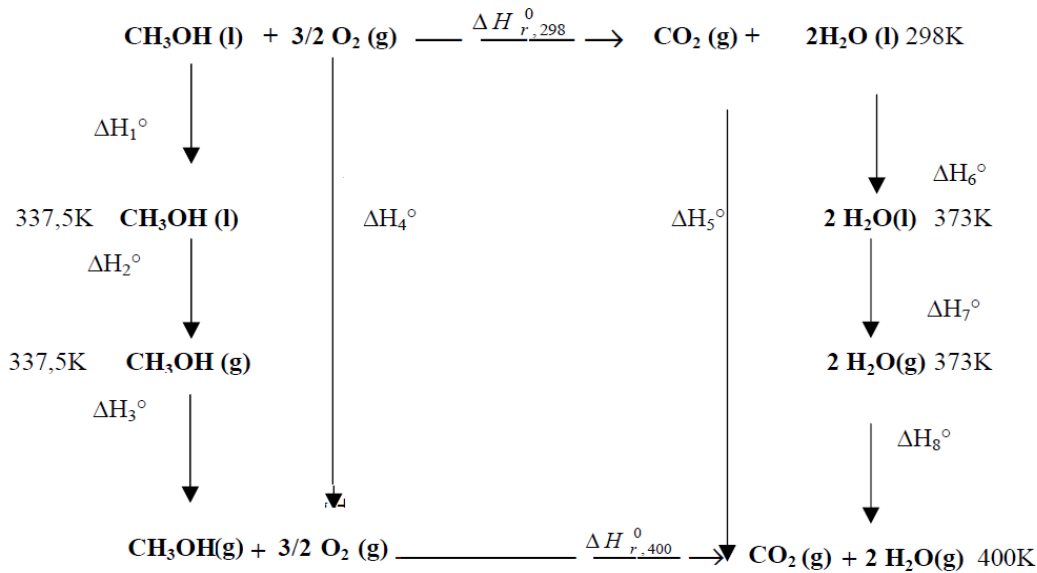
Connaissant  $\Delta H_{r,298K}^{\circ}$  de la réaction :



On calcul  $\Delta H_{r,400K}^{\circ}$ .

A cette température, tous les produits sont à l'état gazeux. Le méthanol liquide et l'eau changent de phase dans cet intervalle de température.

On forme le cycle suivant :



$\Sigma \Delta H_i$  (cycle) = 0

$$\Delta H_1^0 + \Delta H_2^0 + \Delta H_3^0 + \Delta H_4^0 + \Delta H_{r,400}^0 - \Delta H_{r,298}^0 - \Delta H_5^0 - \Delta H_6^0 - \Delta H_7^0 - \Delta H_8^0 = 0$$

$$\Delta H_{r,400}^0 = \Delta H_{r,298}^0 + \Delta H_5^0 + \Delta H_6^0 + \Delta H_7^0 + \Delta H_8^0 - \Delta H_1^0 - \Delta H_2^0 - \Delta H_3^0 - \Delta H_4^0$$

$$\Delta H_1^0 = \int_{298}^{337,5} C_p(\text{CH}_3\text{OH}, l) dT$$

$$\Delta H_1^0 = 81,6 (337,5 - 298) = 3223,2\text{J}$$

$$\Delta H_2^0 = n \cdot \Delta h_{\text{vap},337,5}(\text{CH}_3\text{OH}, 1)$$

$$\Delta H_2^0 = 1.35,4 \cdot 10^3 = 35400\text{J}$$

$$\Delta H_3^0 = \int_{337,5}^{400} C_p(\text{CH}_3\text{OH}, g) dT$$

$$\Delta H_3^0 = 53,5 (400 - 337,5) = 3343,75\text{J}$$

$$\Delta H_4^0 = \int_{298}^{400} \frac{3}{2} C_p(\text{O}_2, g) dT$$

$$\Delta H_4^0 = 3/2(34,7)(400 - 298) = 5309,1\text{J}$$

$$\Delta H_5^0 = \int_{298}^{400} C_p(\text{CO}_2, g) dT$$

$$\Delta H_5^0 = 36,4 (400 - 298) = 3712,8\text{J}$$

$$\Delta H_6^0 = \int_{298}^{373} 2 C_p(\text{H}_2\text{O}, l) dT$$

$$\Delta H_6^0 = 2.75,2 (373 - 298) = 11280\text{J}$$

$$\Delta H_7^0 = 2 \Delta h_{\text{vap},373}(\text{H}_2\text{O}, 1)$$

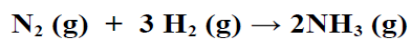
$$\Delta H_7^0 = 2 \cdot 44 \cdot 10^3 = 88000\text{J}$$

$$\Delta H_8^0 = \int_{373}^{400} 2 C_p(\text{H}_2\text{O}, g) dT$$

$$\Delta H_8^0 = 2.38,2 (400 - 373) = 2062,8\text{J}$$

On trouve alors  $\Delta H_{r,400}^0 = -667420,45\text{J} = -667,42\text{kJ}$

### Exercice 6



$$\Delta H_{r,298}^0 = -22,08 \text{ kcal}$$

On applique la loi de **Kirchhoff**

Il n'y a pas de changement de phases dans cet intervalle de températures

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{T_0}^0 + \int_{T_0}^T \Delta C_p dT$$

On trouve  $\Delta C_p = -15,36 + 16,08 \cdot 10^{-3} T$

$$\int_{T_0}^T \Delta C_p dT = \int_{T_0}^T (-15,36 + 16,08 \cdot 10^{-3} T) dT$$

$$\int_{T_0}^T \Delta C_p dT = -15,36 (T - T_0) + 8,04 \cdot 10^{-3} (T^2 - T_0^2) \text{ cal.}$$

$$\Delta H_T = -18,22 - 15,36 \cdot 10^{-3} T + 8,04 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ kcal.}$$