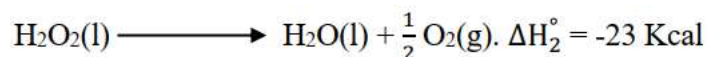


## Corrigé de la série N°3 (LMD)

### Exercice N°1:

I/ Calcul de l'enthalpie standard de formation de l'eau oxygénée (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>l</sub>,

On a :



D'après la loi de Hess on a :  $\Delta H^\circ_{\text{R}} = \sum v_i \Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{produits}) - \sum v_i \Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{réactifs})$

Donc :  $= \Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{H}_2\text{O})_{\text{l}} + \frac{1}{2} \Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{O}_2)_{\text{g}} - \Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{l}}$ . Avec :  $\Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{O}_2)_{\text{g}} = 0$

D'où :  $\Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{l}} = \Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{H}_2\text{O})_{\text{l}} - \Delta H_2^\circ \dots \dots \dots (1)$

-Calcul de  $\Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{H}_2\text{O})_{\text{l}}$  :

On a :



D'après la loi de Hess on a :  $\Delta H_1^\circ = 2\Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{H}_2\text{O})_{\text{l}} - \Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{O}_2)_{\text{g}} - 2\Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{H}_2)_{\text{g}}$ .

Avec :  $\Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{O}_2)_{\text{g}} = 2\Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{H}_2)_{\text{g}} = 0$  (corps purs simples).

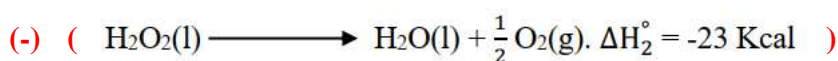
Alors,  $\Delta H_1^\circ = 2\Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{H}_2\text{O})_{\text{l}} \rightarrow \Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{H}_2\text{O})_{\text{l}} = \frac{1}{2} \Delta H_1^\circ \dots \dots \dots (2)$

A partir des équations (1) et (2) on peut écrire :  $\Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{l}} = \frac{1}{2} \Delta H_1^\circ - \Delta H_2^\circ$

$\Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{l}} = \frac{1}{2} (-136.5) - (-23) = -45.25$

**Donc :  $\Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{l}} = -45.25 \text{ Kcal}$**

Ou bien :

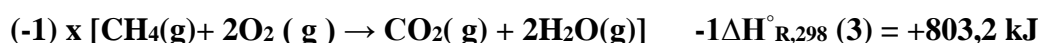
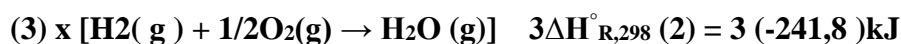
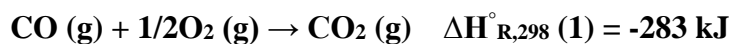


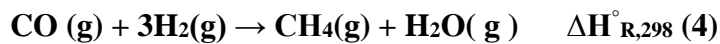
$\Delta H_1^\circ - 2 * \Delta H_2^\circ = \Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{l}}$

$(-136.5 * 1/2) - (-23) = 45,25 \text{ Kcal}$

II/ a) L'enthalpie  $\Delta H^\circ_{\text{R},298}$  de la réaction :

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





$$\Delta H^\circ_{\text{R},298} \text{ (4)} = \Delta H^\circ_{\text{R},298} \text{ (1)} + 3\Delta H^\circ_{\text{R},298} \text{ (2)} - \Delta H^\circ_{\text{R},298} \text{ (3)}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{R},298} \text{ (4)} = -283 + 3(-241,8) + 803,2 = -205,2 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{R},298} \text{ (4)} = -205,2 \text{ kJ}$$

b) L'énergie interne  $\Delta U^\circ_{\text{R},298}$  de la réaction :

$$\Delta H^\circ_{\text{R},298} = \Delta U^\circ_{\text{R},298} + RT \Delta n_{\text{(g)}} ;$$

$\Delta n_{\text{(g)}}$  est la variation des coefficients stœchiométriques des composés des produits et celui des réactifs gazeux

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

$$\Delta n_{\text{(g)}} = 2 - 4$$

$$\Delta n_{\text{(g)}} = -2$$

$$\Delta U^\circ_{\text{R},298} = -205,2 - ((8,31/1000) \cdot (298) \cdot (-2)) = -200,24 \text{ kJ}$$

$$\Delta U^\circ_{\text{R},298} = -200,24 \text{ kJ}$$

c) La réaction est exothermique car  $\Delta H^\circ_{\text{R},298} \text{ (4)} < 0$

### Exercice N°2:



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

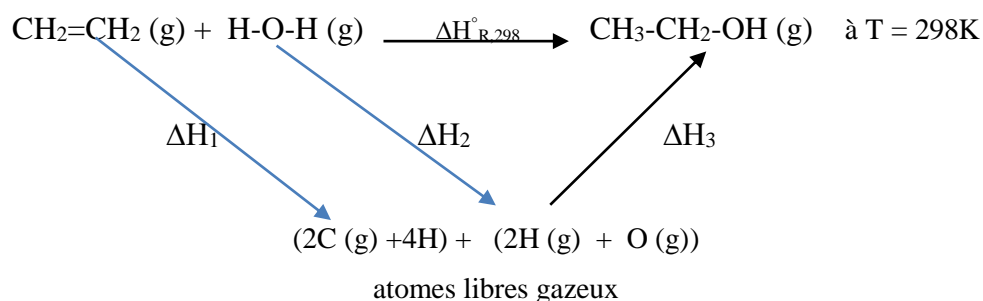
$$\Delta H^\circ_{\text{R},298} = \Delta H^\circ_{\text{f},298} \text{ (C}_2\text{H}_5\text{OH)}_{\text{g}} - \Delta H^\circ_{\text{f},298} \text{ (C}_2\text{H}_4)_{\text{g}} - \Delta H^\circ_{\text{f},298} \text{ (H}_2\text{O)}_{\text{g}}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{R},298} = -234,1 - (33,6) - (-242,4) = -25,3 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{R},298} = -25,3 \text{ kJ}$$

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.

$$\Delta H^\circ_{\text{R},298} = \sum n_i \Delta H^\circ_{298} \text{ (liaisons des produits gazeux)} - \sum n_j \Delta H^\circ_{298} \text{ (liaisons des réactifs gazeux)}$$



La méthode du cycle

$$\sum \Delta H_i \text{ (cycle)} = 0$$

$$-\Delta H^\circ_{\text{R},298} - \Delta H^\circ_1 - \Delta H^\circ_2 + \Delta H^\circ_3 = 0$$

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

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

$$\Delta H_1^{\circ} = 4(-413,6) - 611,88 = -2267 \text{ kJ}$$

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

$$\Delta H_2^{\circ} = 2(-463) = -926 \text{ kJ}$$

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

$$\Delta H_3^{\circ} = 5(-413,8) + (-360) + (-347) + (-463) = -3239 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_{R,298}^{\circ} = -3239 - (-2267) - (-926)$$

$$\Delta H_{R,298}^{\circ} = -46 \text{ kJ}$$

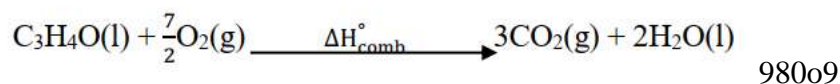
c) La valeur trouvée en (b) est différente de celle trouvée en (a) car les enthalpies des énergies des liaisons sont calculées à partir des méthodes approchées. On suppose que les liaisons sont identiques et ont la même valeur dans les différentes molécules.

En général, il faut faire des corrections sur les structures pour trouver les valeurs des enthalpies de formation déterminées expérimentalement.

La méthode des énergies de liaison est une estimation approximative, tandis que la méthode des enthalpies de formation est plus précise.

### Exercice N°3:

1- La réaction de combustion de C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O(l)



2- Calcul de l'enthalpie standard de formation de C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O(l) à partir de la réaction de combustion

On a :  $\Delta H_{R}^{\circ} = \Delta H_{\text{comb}}^{\circ} = \sum v_i \Delta H_f^{\circ}(\text{produits}) - \sum v_i \Delta H_f^{\circ}(\text{réactifs})$ .

$$\Delta H_{R}^{\circ} = \Delta H_{\text{comb}}^{\circ} = 3\Delta H_f^{\circ}(\text{CO}_2)_g + 2\Delta H_f^{\circ}(\text{H}_2\text{O})_l - (7/2)\Delta H_f^{\circ}(\text{O}_2)_g - \Delta H_f^{\circ}(\text{C}_3\text{H}_4\text{O})_l$$

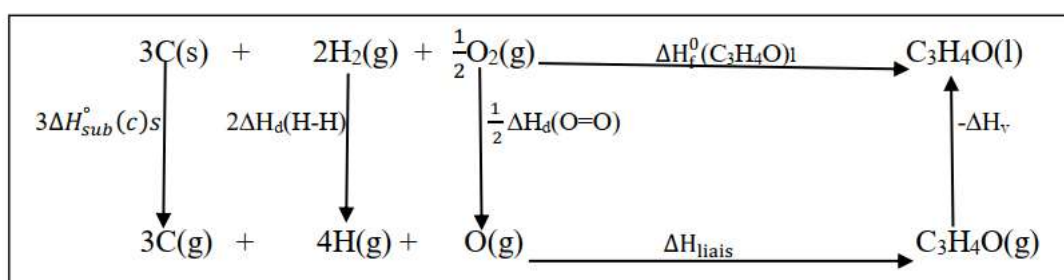
$$\text{Avec } \Delta H_f^{\circ}(\text{O}_2) = 0$$

$$\text{Donc : } \Delta H_f^{\circ}(\text{C}_3\text{H}_4\text{O})_l = 3\Delta H_f^{\circ}(\text{CO}_2)_g + 2\Delta H_f^{\circ}(\text{H}_2\text{O})_l - \Delta H_{\text{comb}}^{\circ}$$

$$\Delta H_f^{\circ}(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}(\text{l})) = 3(-392.92) + 2(-285.91) + 1628.53 = -122.05$$

$$\text{Donc : } \Delta H_f^{\circ}(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}(\text{l})) = -122.05 \text{ kJ/mol}$$

3- Calcul de l'énergie de la liaison C=O dans la molécule C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O(l)



D'après le cycle on a :

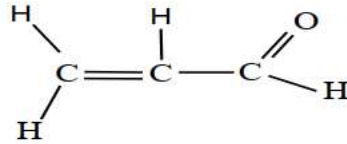
$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_3\text{H}_4\text{O})_l = 3\Delta H_{\text{sub}}^\circ + 2\Delta H_{\text{d}(\text{H}-\text{H})} + \frac{1}{2}\Delta H_{\text{d}(\text{O}=\text{O})} + \Delta H_{\text{liais}} - \Delta H_{\text{v}(\text{C}_3\text{H}_4\text{O})}_l$$

$$\text{Donc : } \Delta H_{\text{liais}} = \Delta H_f^\circ(\text{C}_3\text{H}_4\text{O})_l - 3\Delta H_{\text{sub}}^\circ - 2\Delta H_{\text{d}(\text{H}-\text{H})} - \frac{1}{2}\Delta H_{\text{d}(\text{O}=\text{O})} + \Delta H_{\text{v}(\text{C}_3\text{H}_4\text{O})}_l$$

$$\Delta H_{\text{liais}} = -94.88 - 3(717.7) - 2(434.72) - \frac{1}{2}(494.91) + 20.9 = -3343.97$$

$$\text{Donc : } \Delta H_{\text{liais}} = -3343.97 \text{ kJ/mol}$$

Sachant que la formule développée de la molécule  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$  est :



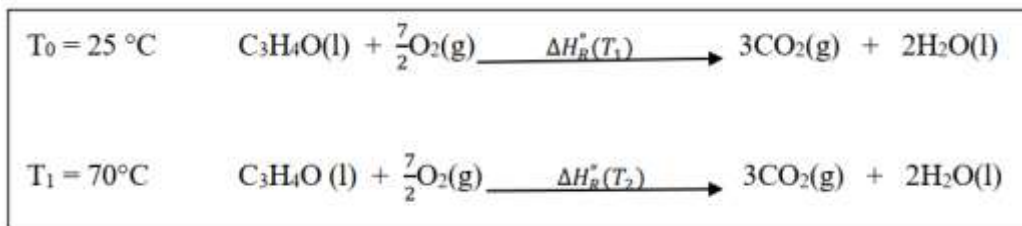
$$\text{Donc : } \Delta H_{\text{liais}} = 4\Delta H_{(\text{C}-\text{H})} + \Delta H_{(\text{C}-\text{C})} + \Delta H_{(\text{C}=\text{C})} + \Delta H_{(\text{C}=\text{O})}$$

$$\text{D'où : } \Delta H_{(\text{C}=\text{O})} = \Delta H_{\text{liais}} - 4\Delta H_{(\text{C}-\text{H})} - \Delta H_{(\text{C}-\text{C})} - \Delta H_{(\text{C}=\text{C})}$$

$$\Delta H_{(\text{C}=\text{O})} = -3343.97 - 4(-413.82) - (-346.94) - (-614.46) = -727.30$$

$$\text{Donc : } \Delta H_{(\text{C}=\text{O})} = -727.30 \text{ kJ/mol}$$

4- Calcul de l'enthalpie de la réaction à 343 K



D'après la loi de Kirchoff on a :

$$\Delta H_R^\circ(T_1) = \Delta H_R^\circ(T_0) + \int_{T_0}^{T_1} \Delta C_P dT$$

$$\Delta H_R^\circ(343) = \Delta H_R^\circ(298) + \Delta C_P(343 - 298)$$

Avec :

$$\Delta C_P = 3C_P(\text{CO}_2)_g + 2C_P(\text{H}_2\text{O})_l - C_P(\text{C}_3\text{H}_4\text{O})_l - (7/2)C_P(\text{O}_2)_g$$

$$\Delta C_P = 3(37.1) + 2(75.2) - 120.50 - (7/2)(29.4)$$

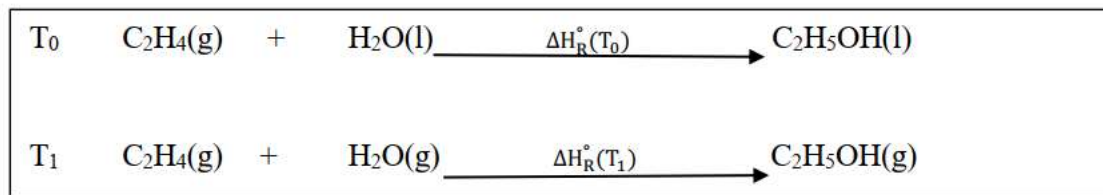
$$\Delta C_P = 38.3 \text{ J/K}$$

$$\text{D'où : } \Delta H_R^\circ(343) = -1628.53 + 38.3 \times 10^{-3}(343 - 298)$$

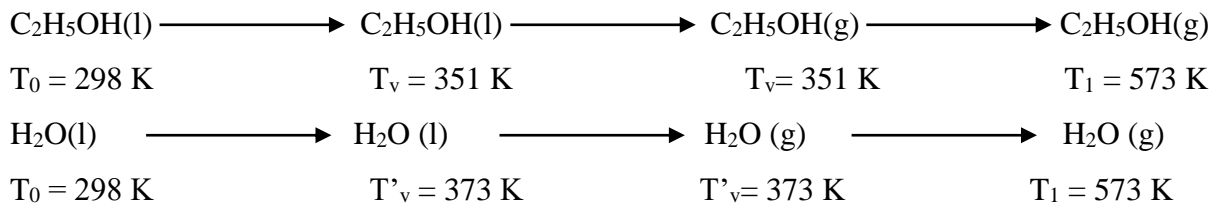
$$\Delta H_R^\circ(343) = -1626.80 \text{ kJ}$$

#### Exercice N°4 :

1- Calcul de l'enthalpie de la réaction à l'état standard ( $T_0 = 298 \text{ K}$ )



Ethanol et l'eau passent de 298 K à 573 K selon le chemin suivant :



Donc :

$$\Delta H_{R, T_1}^\circ = \Delta H_{R, T_0}^\circ + \int_{T_0}^{T_v} \Delta c_P dT + \int_{T_v}^{T'_v} \Delta c'_P dT + \int_{T'_v}^{T_1} \Delta c''_P dT + \Delta H_v(H_2O)_l + \Delta H_v(C_2H_5OH)_l$$

$$\Delta H_{R, T_1}^\circ = \Delta H_{R, T_0}^\circ + \Delta c_P(T_v - T_0) + \Delta c'_P(T'_v - T_v) + \Delta c''_P(T_1 - T'_v) + \Delta H_v(H_2O)_l + \Delta H_v(C_2H_5OH)_l$$

D'où :

$$\Delta H_{R, T_0}^\circ = \Delta H_{R, T_1}^\circ - \Delta c_P(T_v - T_0) - \Delta c'_P(T'_v - T_v) - \Delta c''_P(T_1 - T'_v) - \Delta H_v(H_2O)_l - \Delta H_v(C_2H_5OH)_l$$

-Calcul de  $\Delta C_P$

$$\Delta C_P = C_P(C_2H_5OH)_l - C_P(H_2O)_l - C_P(C_2H_4)_g$$

$$\Delta C_P = 117 - 75.24 - 41.80$$

$$\Delta C_P = -0.04 \text{ J/K}$$

-Calcul de  $\Delta C_{P'}$

$$\Delta C_{P'} = C_P(C_2H_5OH)_g - C_P(H_2O)_l - C_P(C_2H_4)_g$$

$$\Delta C_{P'} = 54.34 - 75.24 - 41.80$$

$$\Delta C_{P'} = -62.7 \text{ J/K}$$

-Calcul de  $\Delta C_{P''}$

$$\Delta C_{P''} = C_P(C_2H_5OH)_g - C_P(H_2O)_g - C_P(C_2H_4)_g$$

$$\Delta C_{P''} = 54.34 - 33.44 - 41.80$$

$$\Delta C_{P''} = -20.9 \text{ J/K}$$

Donc :

$$\Delta H_{R, T_0}^\circ = -66.97 + 0.04 \times 10^{-3} \times (351 - 298) + 62.7 \times 10^{-3} \times (373 - 351) + 20.9 \times 10^{-3} \times (573 - 373) - 44 - 24.52$$

$$\Delta H_{R, T_0}^\circ = -129.93 \text{ kJ}$$

On peut également utiliser la méthode du cycle qui est la plus simple

2- Calcul de la chaleur de la réaction à volume constant.

On a :  $Q_V = Q_P - RT\Delta n$ .

Avec :  $Q_P = \Delta H^\circ_R (T_0)$  et  $\Delta n = \sum n(\text{produits})_g - \sum n(\text{réactifs})_g$

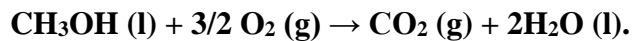
$$\Delta n = 0 - (0 + 1)$$

$$\Delta n = -1 \text{ mol}$$

$$\text{Donc : } Q_V = -129.93 - (8.31 \times 10^{-3} \times 298 \times (-1)) = -127.45$$

$$\text{Donc : } Q_V = -127.45 \text{ kJ}$$

### Exercice supplémentaire



$$\Delta H^\circ_{R,298} = -725,2 \text{ kJ} \text{ car la chaleur est libérée } (\Delta H^\circ_{R,298} < 0)$$

$$1. \Delta H^\circ_{R,298} = \sum n_i \Delta H^\circ_{f,298} (\text{produits}) - \sum n_j \Delta H^\circ_{f,298} (\text{réactifs})$$

$$\Delta H^\circ_{R,298} = \Delta H^\circ_{f,298} (\text{CO}_2)_g + 2\Delta H^\circ_{f,298} (\text{H}_2\text{O})_l - \Delta H^\circ_{f,298} (\text{CH}_3\text{OH})_l - 3/2 \Delta H^\circ_{f,298} (\text{O}_2)_g$$

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

$$\Delta H^\circ_{f,298} (\text{CH}_3\text{OH})_l = \Delta H^\circ_{f,298} (\text{CO}_2)_g + 2\Delta H^\circ_{f,298} (\text{H}_2\text{O})_l - \Delta H^\circ_{R,298}$$

$$\Delta H^\circ_{f,298} (\text{CH}_3\text{OH})_l = -238,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

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

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

$$\Delta H^\circ_{r,333} = \Delta H^\circ_{r,298} + \int_{298}^{333} \Delta C_p dT$$

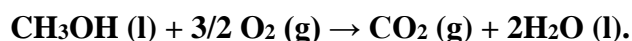
$$\text{Avec } \Delta C_p = \sum n_i C_p (\text{produits}) - \sum n_j C_p (\text{réactifs})$$

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

$$\text{On trouve } \Delta H^\circ_{R,333} = -723,34 \text{ kJ}$$

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

Connaissant  $\Delta H^\circ_{R,298}$  de la réaction :



On calcule  $\Delta H^\circ_{R,400}$ .

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 :

