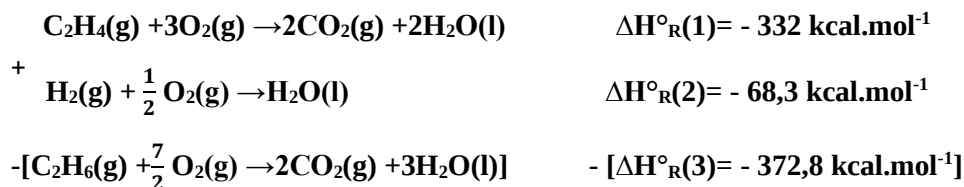


Série N°03 : Application du 1^{er} principe à la chimie (Thermochimie)

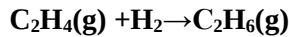
Exercice n°1.

Solution :

1. Pour calculer l'enthalpie ΔH°_R à 298K de la réaction on applique la méthode algébrique : il faut combiner ces réactions de façon à obtenir la réaction voulue.



$$[\Delta H^\circ_R(1) + \Delta H^\circ_R(2) - \Delta H^\circ_R(3)]$$



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

$$\Delta H^\circ_{R, 298K} = -332 + (-68,3) - (-372,8)$$

$$\Delta H^\circ_{R, 298K} = -27.5 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

2. Enthalpie de formation de $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$



On applique la loi de Hess

$$\Delta H^\circ_{R, 298K} = \sum v_i \Delta H^\circ_f (\text{Produits}) - \sum v_j \Delta H^\circ_f (\text{réactifs})$$

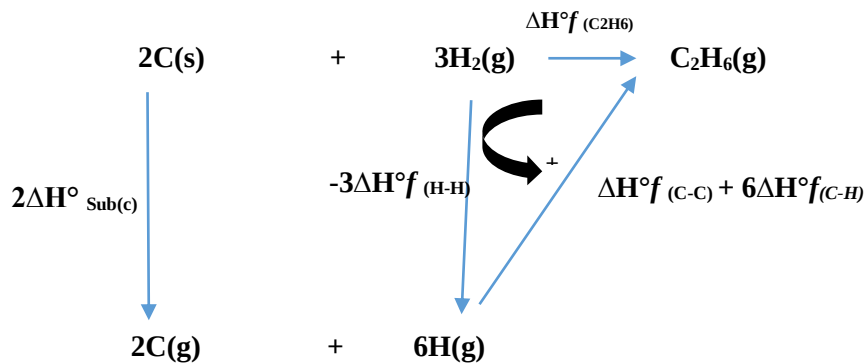
$$\Delta H^\circ_{R, 298K} = (\Delta H^\circ_f, \text{C}_2\text{H}_6) - (\Delta H^\circ_f, \text{H}_2 + \Delta H^\circ_f, \text{C}_2\text{H}_4)$$

L'enthalpie standard de formation ΔH°_f d'un corps simple est nulle $\Delta H^\circ_f, \text{H}_2 = 0$

$$\Delta H^\circ_f, \text{C}_2\text{H}_6 = \Delta H^\circ_{R, 298K} + \Delta H^\circ_f, \text{C}_2\text{H}_4$$

$$\Delta H^\circ_f, \text{C}_2\text{H}_6 = -27,5 + 8,04 \rightarrow \Delta H^\circ_f, \text{C}_2\text{H}_6 = -19.46 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

3. L'enthalpie de formation de la liaison C-C dans C_2H_4



$$\Delta H^\circ_f, \text{C}_2\text{H}_6 = 2\Delta H^\circ_{\text{Sub(c,s)}} - 3\Delta H^\circ_f(\text{H-H}) + \Delta H^\circ_f(\text{C-C}) + 6\Delta H^\circ_f(\text{C-H})$$

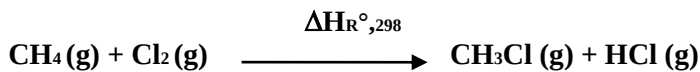
$$\Delta H^\circ_f(\text{C-C}) = \Delta H^\circ_f, \text{C}_2\text{H}_6 - 2\Delta H^\circ_{\text{Sub(c,s)}} + 3\Delta H^\circ_f(\text{H-H}) - 6\Delta H^\circ_f(\text{C-H})$$

$$\Delta H^\circ_f(\text{C-C}) = -19,46 - 2(171,2) - 3(-104) + 6(-99,5)$$

$$\Delta H^\circ_f(\text{C-C}) = -646,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Exercice n°2.

Solution :



1) L'enthalpie de la réaction en utilisant la loi de Hess est :

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

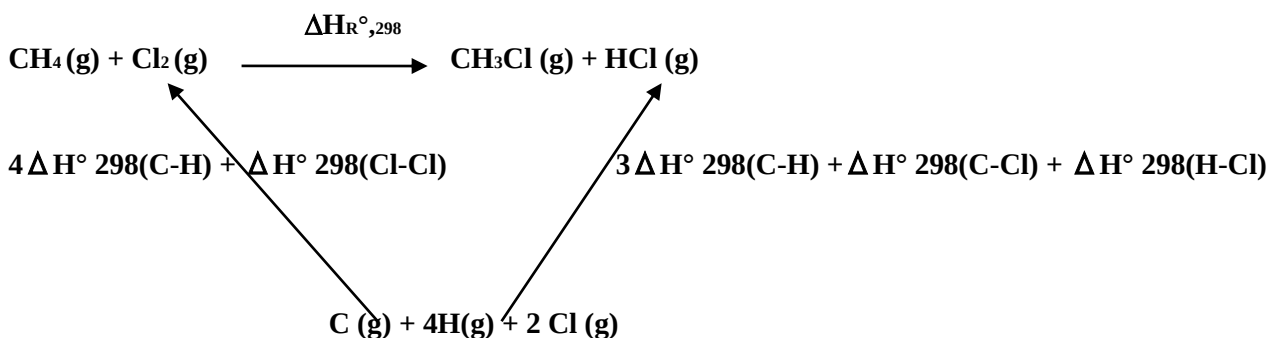
$$\Delta H^\circ_{\text{R},298} = \Delta H^\circ_{f,298} (\text{CH}_3\text{Cl,g}) + \Delta H^\circ_{f,298} (\text{HCl,g}) - \Delta H^\circ_{f,298} (\text{CH}_4\text{,g}) - \Delta H^\circ_{f,298} (\text{Cl}_2\text{,g})$$

$\Delta H^\circ_{f,298} (\text{Cl}_2\text{,g}) = 0$ car l'enthalpie molaire standard de formation d'un corps simple est nulle

$$\Delta H^\circ_{\text{R},298} = (-20) + (-22) - (-17,9)$$

$$\Delta H^\circ_{\text{R},298} = -24,1 \text{ kcal.}$$

2. Pour calculer l'énergie de liaison C-H on peut appliquer la méthode du cycle ou la loi de Hess directement car tous les corps sont à l'état gazeux :



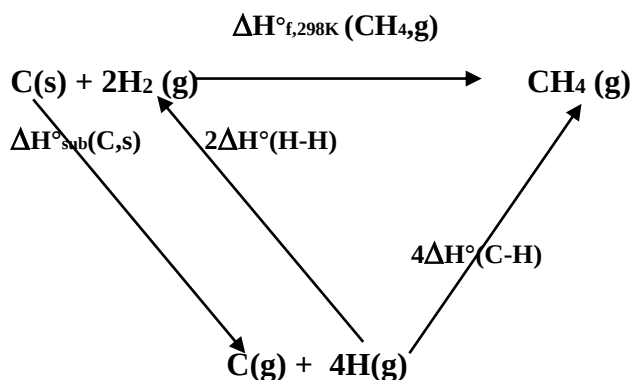
$$\sum \Delta H_i(\text{cycle}) = 0 \Rightarrow$$

$$4\Delta H^\circ_{298}(\text{C-H}) + \Delta H^\circ_{298}(\text{Cl-Cl}) + \Delta H_{\text{R},298} - 3\Delta H^\circ_{298}(\text{C-H}) - \Delta H^\circ_{298}(\text{C-Cl}) - \Delta H^\circ_{298}(\text{H-Cl}) = 0$$

$$\Delta H^\circ_{298}(\text{C-H}) = -\Delta H^\circ_{298}(\text{Cl-Cl}) + \Delta H^\circ_{298}(\text{C-Cl}) + \Delta H^\circ_{298}(\text{H-Cl}) - \Delta H_{\text{R},298}$$

$$\Delta H^{\circ}_{298}(\text{C-H}) = -99 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

3. Calculer l'enthalpie molaire standard de sublimation du carbone à 298 K.



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

$$\Delta H^{\circ}_{\text{sub}}(\text{C,s}) + 4\Delta H^{\circ}_{298\text{K}}(\text{C-H}) - 2\Delta H^{\circ}_{298\text{K}}(\text{H-H}) - \Delta H^{\circ}_{\text{f},298\text{K}}(\text{CH}_4,\text{g}) = 0$$

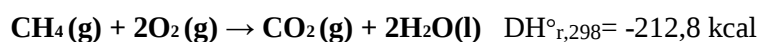
$$\Rightarrow \Delta H^{\circ}_{\text{sub}}(\text{C,s}) = 2\Delta H^{\circ}_{298\text{K}}(\text{H-H}) - 4\Delta H^{\circ}_{298\text{K}}(\text{C-H}) + \Delta H^{\circ}_{\text{f},298\text{K}}(\text{CH}_4,\text{g})$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{sub}}(\text{C,s}) = 2(-104) - 4(-99) + (-17,9)$$

$$\Rightarrow \Delta H^{\circ}_{\text{sub}}(\text{C,s}) = 170 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Exercice n°3.

Solution :



a) Appliquons la loi de Hess pour calculer l'enthalpie molaire standard de formation du méthane gazeux :

$$\Delta H^{\circ}_{\text{r},298} = \Sigma n_i \Delta H^{\circ}_{\text{f},298}(\text{produits}) - \Sigma n_j \Delta H^{\circ}_{\text{f},298}(\text{réactifs})$$

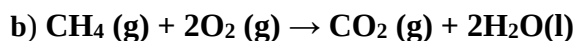
On remarque que : $\Delta H^{\circ}_{\text{f},298}(\text{CO}_2, \text{g}) = \Delta H^{\circ}_{\text{f},298}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = \Delta H^{\circ}_{\text{f},298}$ car les enthalpies molaires standards de formations des corps simples sont nulles.

$$\Delta H^{\circ}_{\text{r},298} = \Delta H^{\circ}_{\text{f},298}(\text{CO}_2, \text{g}) + 2 \Delta H^{\circ}_{\text{f},298}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta H^{\circ}_{\text{f},298}(\text{CH}_4, \text{g}) - 2\Delta H^{\circ}_{\text{f},298}(\text{O}_2, \text{g})$$

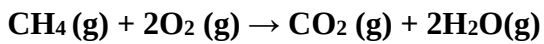
$$\Delta H^{\circ}_{\text{f},298}(\text{CH}_4, \text{g}) = \Delta H^{\circ}_{\text{f},298}(\text{CO}_2, \text{g}) + 2 \Delta H^{\circ}_{\text{f},298}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta H^{\circ}_{\text{r},298}$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{f},298}(\text{CH}_4, \text{g}) = -94,05 + 2(-68,3) - (-212,8)$$

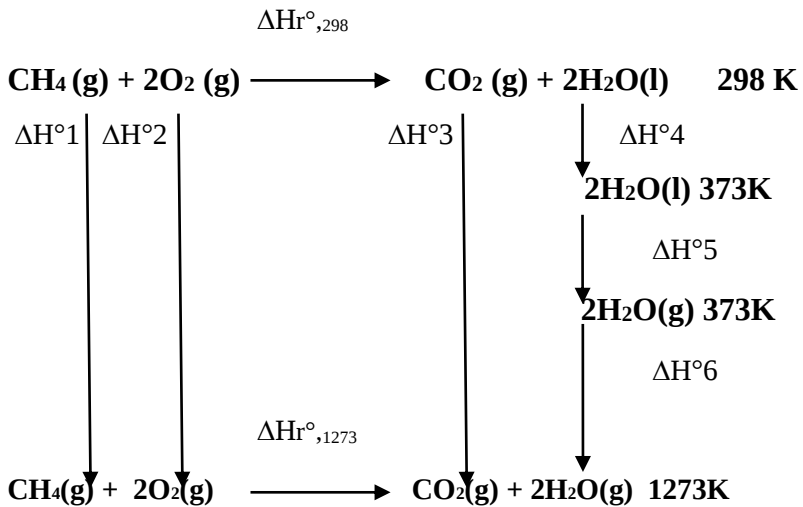
$$\Delta H^{\circ}_{\text{f},298}(\text{CH}_4, \text{g}) = -17,85 \text{ kcal.mol}^{-1}$$



Connaissant l'enthalpie molaire standard de combustion sous une atmosphère et à la température de 298K, on calcule l'enthalpie molaire de combustion sous une atmosphère et à la température de 1273K. A cette température, tous les produits sont à l'état gazeux. Donc l'eau a changé de phases entre 298 et 1273K.



Méthode du cycle:



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

$$\Delta H^\circ 1 + \Delta H^\circ 2 + \Delta H_{r,1273} - \Delta H^\circ 3 - \Delta H^\circ 4 - \Delta H^\circ 5 - \Delta H^\circ 6 - \Delta H_{r,298} = 0$$

$$\Delta H^\circ 1 + \Delta H^\circ 2 = \int_{298}^{1273} [C_p(\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}))] dT$$

$$\Delta H^\circ 1 + \Delta H^\circ 2 = 28,4 (1273-298) \cdot 10^{-3} = 27,69 \text{ kcal.}$$

$$\Delta H^\circ 3 = \int_{298}^{1273} [C_p(\text{CO}_2(\text{g}))] dT$$

$$\Delta H^\circ 3 = 11,2 (1273-298) \cdot 10^{-3} = 10,92 \text{ kcal.}$$

$$\Delta H^\circ 4 = \int_{298}^{373} 2[C_p \text{H}_2\text{O}(\text{l})] dT$$

$$\Delta H^\circ 4 = 2,18 (373-298) \cdot 10^{-3} = 2,70 \text{ kcal.}$$

$$\Delta H^\circ 5 = 2 \Delta H_v(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \cdot 2 \cdot 9,7 = 19,40 \text{ kcal.}$$

$$\Delta H^\circ 6 = \int_{373}^{1273} 2[C_p(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))] dT$$

$$\Delta H^\circ 6 = 2,9,2 (1273 - 373) \cdot 10^{-3} = 16,56 \text{ kcal.}$$

On trouve alors :

$$\Delta H_{r,1273} = -190,91 \text{ kcal.}$$

Nous pouvons trouver le même résultat en appliquons la méthode de Kirchhoff avec changement de phases :

$$\Delta H_{r,1273} = \Delta H_{r,298} + \int_{298}^{373} \Delta C_p dT + 2\Delta h^{\circ}_{\text{vap},373}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) + \int_{373}^{1273} \Delta C_p dT$$

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

$$\Delta C_p = C_p(\text{CO}_2(\text{g})) + 2 C_p(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - C_p(\text{CH}_4(\text{g})) - 2 C_p(\text{O}_2(\text{g})).$$

$$\Delta C_p = C_p(\text{CO}_2(\text{g})) + 2 C_p(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) - C_p(\text{CH}_4(\text{g})) - 2 C_p(\text{O}_2(\text{g}))$$

Nous trouvons le même résultat que celui trouvé par la méthode du cycle

$$\Delta H_{r,1273} = -190,91 \text{ kcal}$$

