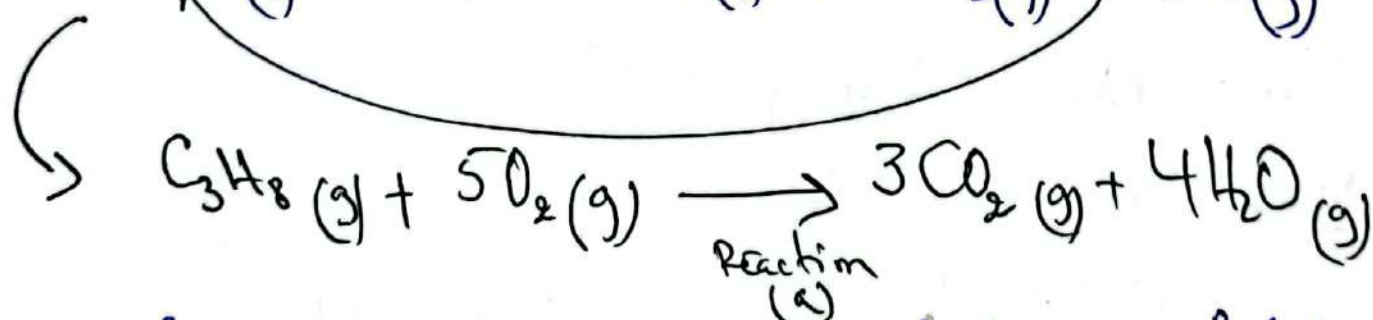
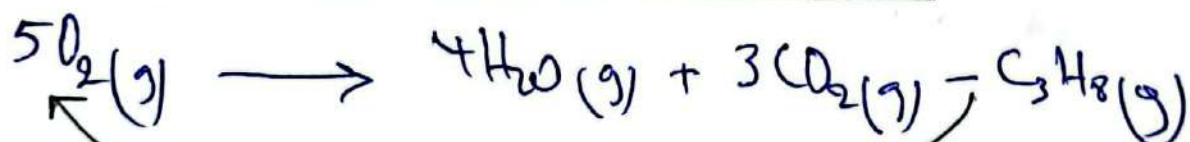
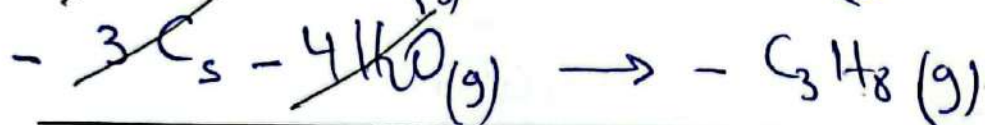
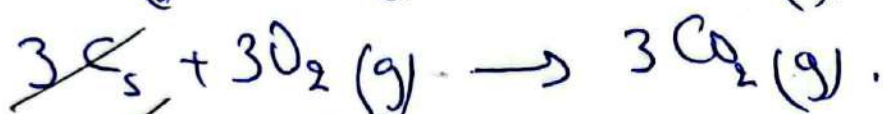
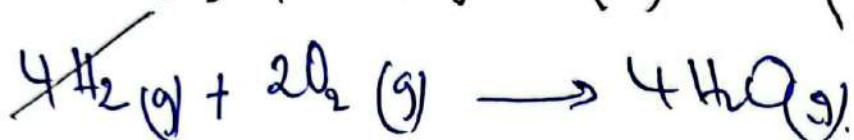
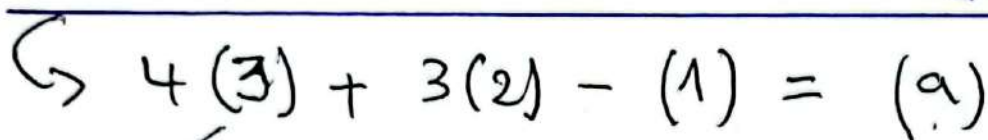
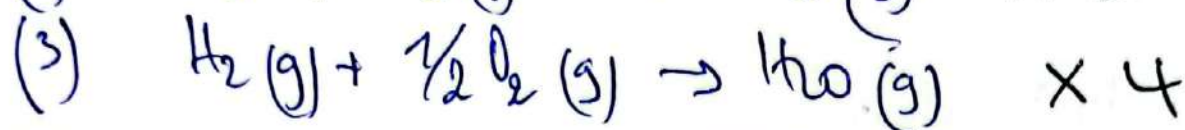


Corrigé de la fiche TD N°3
(Thermochimie)

Exercice 1

I) Calcul de ΔH_R° (oxydation du propane).

La combinaison de (1), (2) et (3) donne (a)



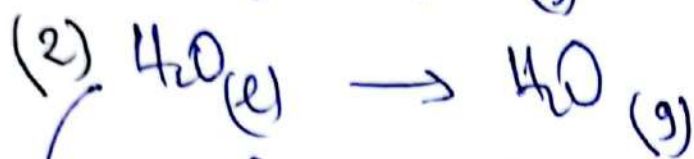
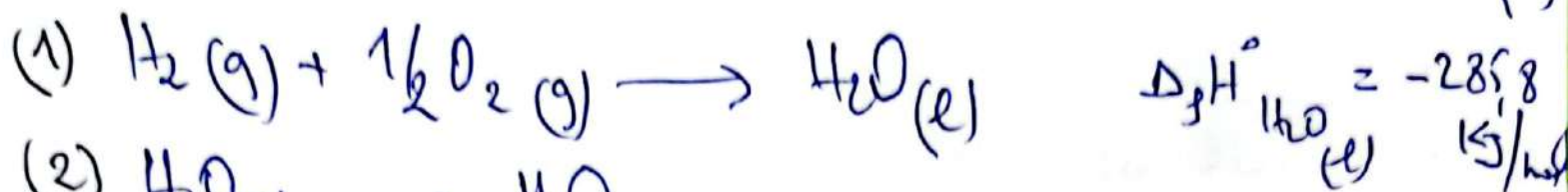
$$\Delta H_R^\circ(a) = 4 \times \Delta H_R^\circ(3) + 3 \Delta H_R^\circ(2) - \Delta H_R^\circ(1)$$

$$\Delta H_R^\circ(a) = 4(241,8) + 3(393,5) - 103,8$$

$$\Delta H_R^\circ(a) = 2043,9 \text{ kJ/mol}$$

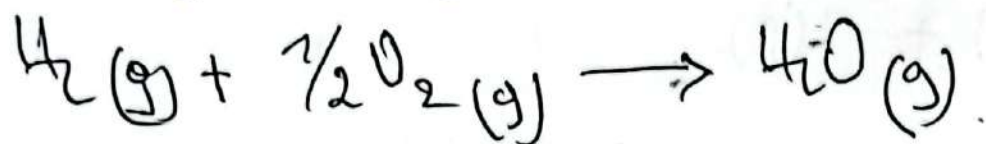
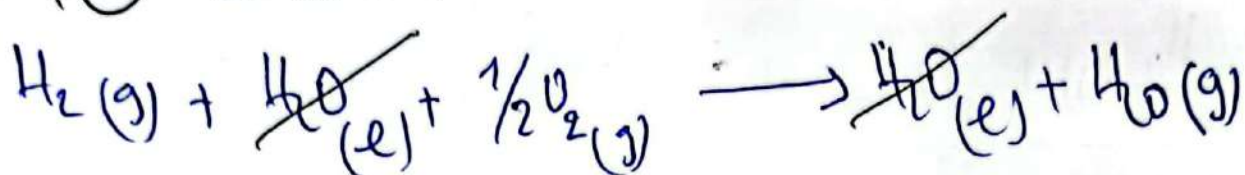
II) Calcul de $\Delta_f H^\circ \text{H}_2\text{O}_{(g)}$ à 298 K

a) on doit tenir compte de la vaporisation de $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$



$$\Delta_f H^\circ = \Delta H_{\text{vap}}^\circ (\text{H}_2\text{O})_{\text{liq}} = 40,7 \text{ kJ/mol}$$

① + ② donne :



$$\Delta_f H^\circ \text{H}_2\text{O}_{(g)} = \Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(l)}) + \Delta H_{\text{vap}}^\circ \text{H}_2\text{O}_{(l)}$$

$$\Delta_f H^\circ \text{H}_2\text{O}_{(g)} = -285,8 + 40,7 = -245,1 \text{ kJ/mol}$$

b) $\Delta H = \Delta U + \Delta n(g) \cdot RT$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n RT \quad \Delta n = \sum n_{\text{produits}} - \sum n_{\text{réactifs}}$$

$$\Delta U = -245,1 + \left(\frac{1}{2}\right) \cdot 8,314 \cdot 298$$

$$\Delta n = 1 - \left(1 + \frac{1}{2}\right)$$

$$\Delta n = -\frac{1}{2}$$

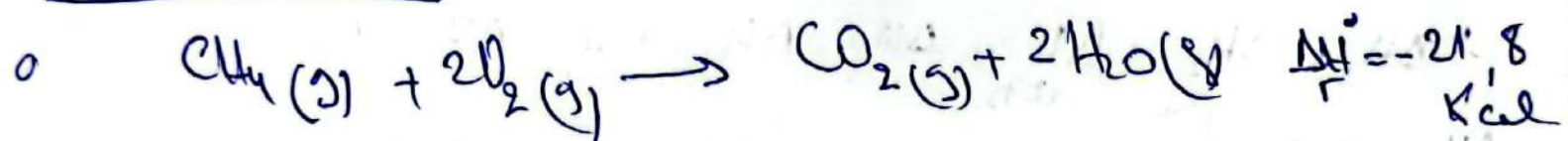
$$\Delta U = -243,86 \text{ kJ/mol}$$

c) Calcul de $\Delta_R H^\circ (298 K)$.

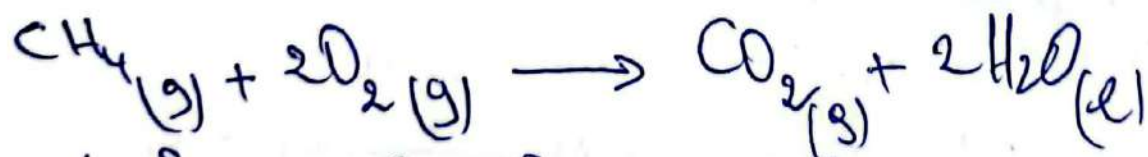
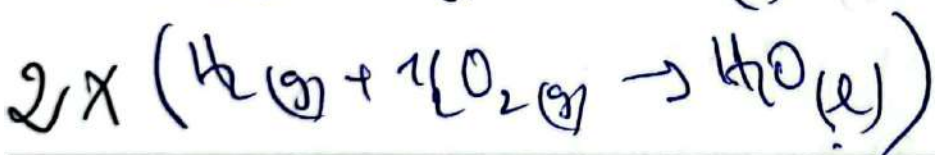
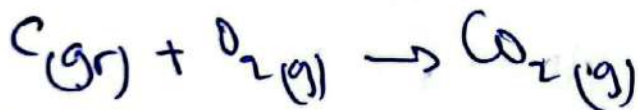
$$\begin{aligned}\Delta_R H^\circ (298 K) &= \sum \Delta_f H^\circ \text{ produits} - \sum \Delta_f H^\circ \text{ réactifs} \\ &= [\Delta_f H^\circ \text{ CO}_2(g) + 3 \Delta_f H^\circ \text{ H}_2\text{O}(g)] - [\Delta_f H^\circ \text{ CH}_4(g) + \Delta_f H^\circ \text{ H}_2\text{O}(g)] \\ &= -110,6 - (-74,9 - 245,1) \\ \Delta_R H^\circ (298 K) &= +209,4 \text{ kJ/mol.}\end{aligned}$$

$\Delta_R H > 0 \Rightarrow$ réaction endothermique (dans le sens direct)

Exercice 02 :



a) On applique la loi de Hess pour calculer $\Delta_f H^\circ(\text{CH}_4)$



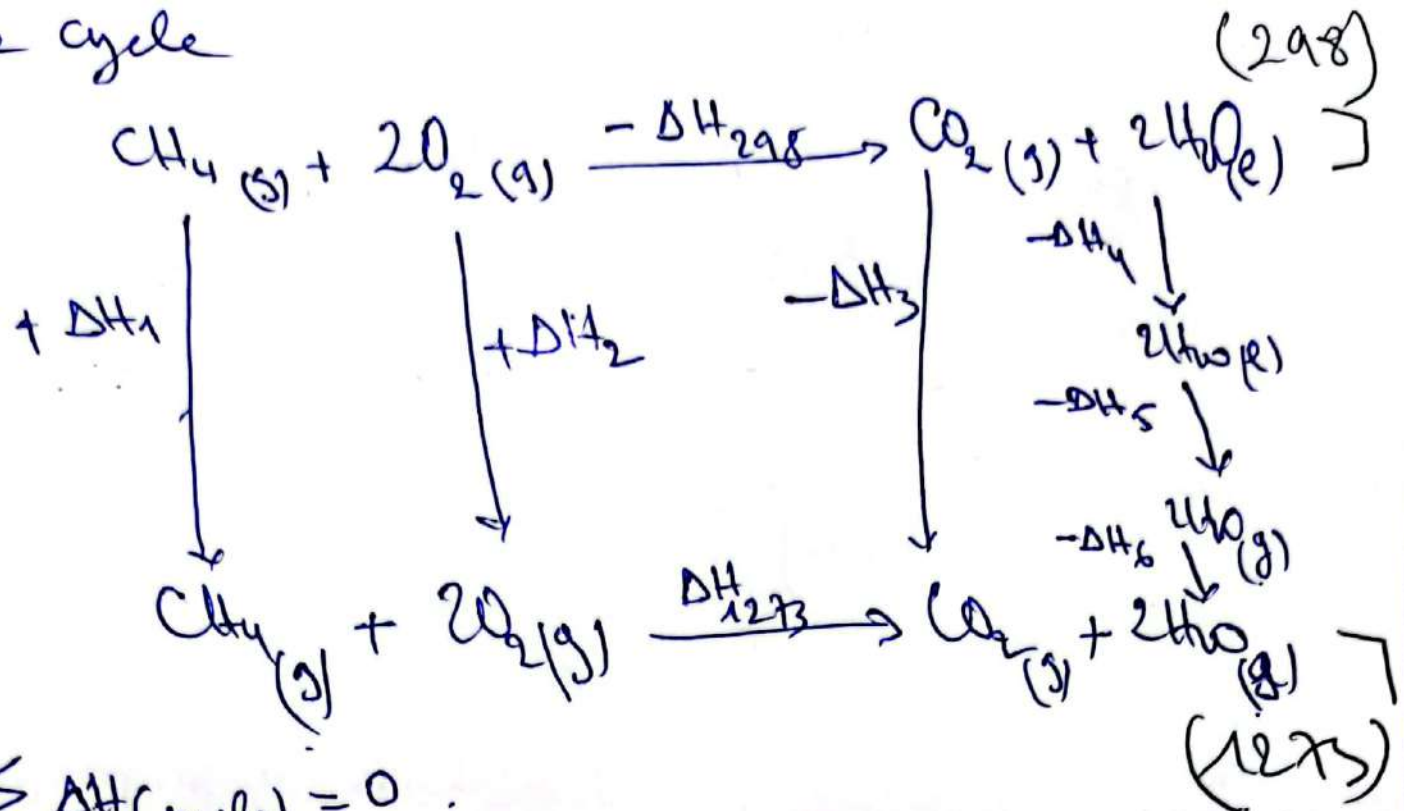
$$\begin{aligned}\Delta_R H^\circ (298) &= \sum \Delta_f H^\circ \text{ produits} - \sum \Delta_f H^\circ \text{ réactifs} \\ &= \Delta_f H^\circ \text{ CO}_2(g) + \Delta_f H^\circ \text{ H}_2\text{O}(l) - \Delta_f H^\circ \text{ CH}_4 + 2 \Delta_f H^\circ \text{ O}_2\end{aligned}$$

$$\Delta_f H^\circ \text{ CH}_4 = \Delta_f H^\circ \text{ CO}_2(g) + \Delta_f H^\circ \text{ H}_2\text{O}(l) - \Delta_R H^\circ (298)$$

$$= -94,05 + 2(-68,3) + 21,8$$

$$\Delta_f H^\circ \text{ CH}_4 = -17,85 \text{ kcal/mol}$$

2) Le cycle



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

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_{1273} - \Delta H_3 - \Delta H_4 - \Delta H_5 - \Delta H_6 - \Delta H_{298} = 0$$

$$\Delta H_1 = n c_p \int_{298}^{1273} dT = 1 \times 13,2 (1273 - 298) = 12870 \text{ Cal.}$$

$$\Delta H_2 = n c_p (1273 - 298) = 2 \times 7,6 (975) = 14820 \text{ Cal.}$$

$$\Delta H_3 = 1 \times 11,2 (1273 - 298) = 10920 \text{ Cal.}$$

$$\Delta H_4 = 2 \cdot 18 (373 - 298) = 2700 \text{ Cal}$$

$$\Delta H_5 = 2 \Delta H_{\text{vap}} = 2 \cdot 970 = 1940 \text{ Cal.}$$

$$\Delta H_6 = 2 \times 9,2 (1273 - 373) = 16560 \text{ Cal.}$$

$$\Delta H_{298} = -212,8 \text{ KCal}$$

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

$$\left(\Delta H_{1273} = \Delta H_{298} + \int_{298}^{1273} \Delta c_p dT = \Delta H_{298} + \Delta c_p (1273 - 298) + 2 \Delta H_{\text{vap}} \right)$$

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

2e méthode.

Exercice 3 :

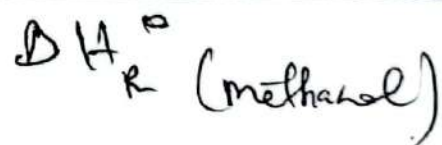
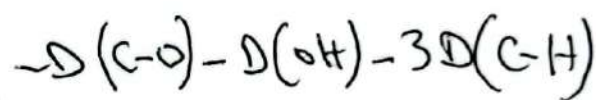
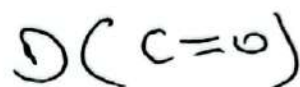
5

1) $\Delta H_r^\circ(298)$ de synthèse du méthanol.

$$\begin{aligned}\Delta H_r^\circ(298) &= \sum \Delta H_{\text{produits}} - \sum \Delta H_{\text{réactifs}} \\ &= \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH}_{\text{liq}}) - [\Delta H_f^\circ(\text{H}_2) + \Delta H_f^\circ(\text{CO})] \\ &= -238,7 - (-110,6 + 0)\end{aligned}$$

$$\Delta H_r^\circ(298) = -128,1 \text{ kJ/mol}$$

1b)



$$\begin{aligned}\Delta H_r^\circ &= D(\text{C}=\text{O}) + 2D(\text{H}_2) - D(\text{C}-\text{O}) - D(\text{OH}) - 3D(\text{C}-\text{H}) \\ &= 1080 + 2(436) - 350 - 463 - 3(415)\end{aligned}$$

$$\Delta H_r^\circ = -106 \text{ kJ/mol}$$

1) Les énergies de liaisons sont déterminées en phase gazeuse alors que dans le 1er cas on a utilisé l'enthalpie de formation du méthanol liquide.

⇒ Donc on doit rajouter à cette valeur l'énergie de condensation du méthanol égale à $-35,2 \text{ kJ/mol}$

⇒ la valeur de $\Delta H_{\text{méthanol}} = -106 - 35,2 = -141,2 \text{ kJ/mol}$

* L'écart entre les deux valeurs

Cet écart est dû à la variabilité de la valeur des énergies de liaison d'une molécule à l'autre

Exemple « L'énergie de la liaison O-H dans H_2O est différente de la liaison de O-H dans les alcools.

6