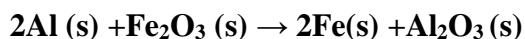


Corrigé de la série de TD N° 5 de Chimie 2

EXERCICE 1 :



L'enthalpie molaire standard de réduction de l'oxyde de fer est :

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

$$\Delta H_{r, 298K}^\circ = 2 \Delta H_{f, 298K}^\circ(\text{Fe, s}) + \Delta H_{f, 298K}^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{s}) - 2 \Delta H_{f, 298K}^\circ(\text{Al, s}) - \Delta H_{f, 298K}^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{s})$$

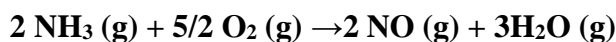
L'enthalpie molaire standard de formation d'un corps simple est nulle.

$$\Rightarrow \Delta H_{f, 298K}^\circ(\text{Fe, s}) = 0 \text{ et } \Delta H_{f, 298K}^\circ(\text{Al, s}) = 0$$

$$\Delta H_{r, 298K}^\circ = \Delta H_{f, 298K}^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{s}) - \Delta H_{f, 298K}^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{s})$$

$$\Delta H_{r, 298K}^\circ = -202,6 \text{ kcal.}$$

EXERCICE 2 :



$$\Delta H_{r, 298K}^\circ = -109 \text{ kcal}$$

Appliquons la loi de Hess pour calculer l'enthalpie molaire standard de formation de l'ammoniac.

$$\Delta H_{r, 298K}^\circ = 2\Delta H_{f, 298K}^\circ \text{NO(g)} + 3\Delta H_{f, 298K}^\circ(\text{H}_2\text{O, g}) - 2 \Delta H_{f, 298K}^\circ(\text{NH}_3, \text{g})$$

$$\Delta H_{f, 298K}^\circ(\text{NH}_3, \text{g}) = -11 \text{ kcal/mol.}$$

EXERCICE 3 :



- a) Appliquons la loi de Hess pour calculer l'enthalpie molaire standard de formation du méthane gazeux $\Delta H_{f, 298K}^\circ(\text{CH}_4, \text{g})$:

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

On remarque que: $\Delta H_{f, 298K}^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = \Delta_{r1} H^\circ_{298K}$ et $\Delta H_{f, 298K}^\circ(\text{H}_2\text{O, l}) = \Delta_{r2} H^\circ_{298K}$ car les enthalpies molaires standards de formations des corps simples sont nulles.

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

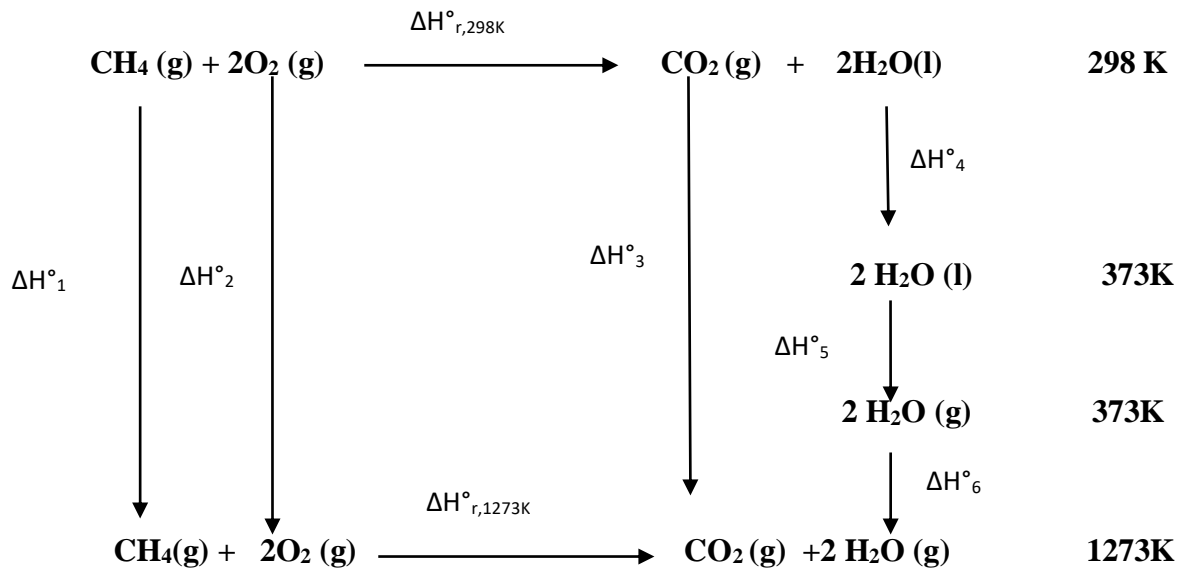
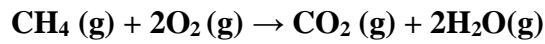
$$\Delta H_{f, 298K}^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) = \Delta H_{f, 298K}^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + 2 \Delta H_{f, 298K}^\circ(\text{H}_2\text{O, l}) - \Delta H_{r, 298K}^\circ$$

$$\Delta H_{f, 298K}^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) = -94,05 + 2(-68,3) - (-212,8) = -17,85 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

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

- b) $\text{CH}_4 \text{ (g)} + 2\text{O}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{CO}_2 \text{ (g)} + 2\text{H}_2\text{O(l)}$

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.



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

$$\Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2 + \Delta H^\circ_{r,1273\text{K}} - \Delta H^\circ_3 - \Delta H^\circ_4 - \Delta H^\circ_5 - \Delta H^\circ_6 - \Delta H^\circ_{r,298\text{K}} = 0$$

$$\Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2 = \int_{298}^{1273} [\text{Cp}(\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}))] dT$$

$$\Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2 = 28,4 (1273 - 298) \cdot 10^{-3} = 27,69 \text{ kcal.}$$

$$\Delta H^\circ_3 = \int_{298}^{1273} [\text{Cp}(\text{CO}_2, \text{g})] dT$$

$$\Delta H^\circ_3 = 11,2 (1273 - 298) \cdot 10^{-3} = 10,92 \text{ kcal.}$$

$$\Delta H^\circ_4 = \int_{298}^{373} 2[\text{Cp}(\text{H}_2\text{O}, \text{l})] dT$$

$$\Delta H^\circ_4 = 2,18 (373 - 298) \cdot 10^{-3} = 2,70 \text{ kcal.}$$

$$\Delta H^\circ_5 = 2 \Delta H^\circ_{\text{vap}}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 2 \cdot 9,7 = 19,40 \text{ kcal.}$$

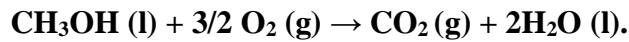
$$\Delta H^\circ_6 = \int_{373}^{1273} 2[\text{Cp}(\text{H}_2\text{O}, \text{g})] dT$$

$$\Delta H^\circ_6 = 2,9,2 (1273 - 373) \cdot 10^{-3} = 16,56 \text{ kcal.}$$

On trouve alors :

$$\Delta H^\circ_{r, 1273\text{K}} = -190,91 \text{ kcal.}$$

EXERCICE 4 :



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

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

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

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

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

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

2. On applique 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 températures

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

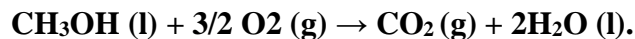
Avec $\Delta C_p = \sum n_i C_p(\text{produits}) - \sum n_j C_p(\text{réactifs})$

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

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

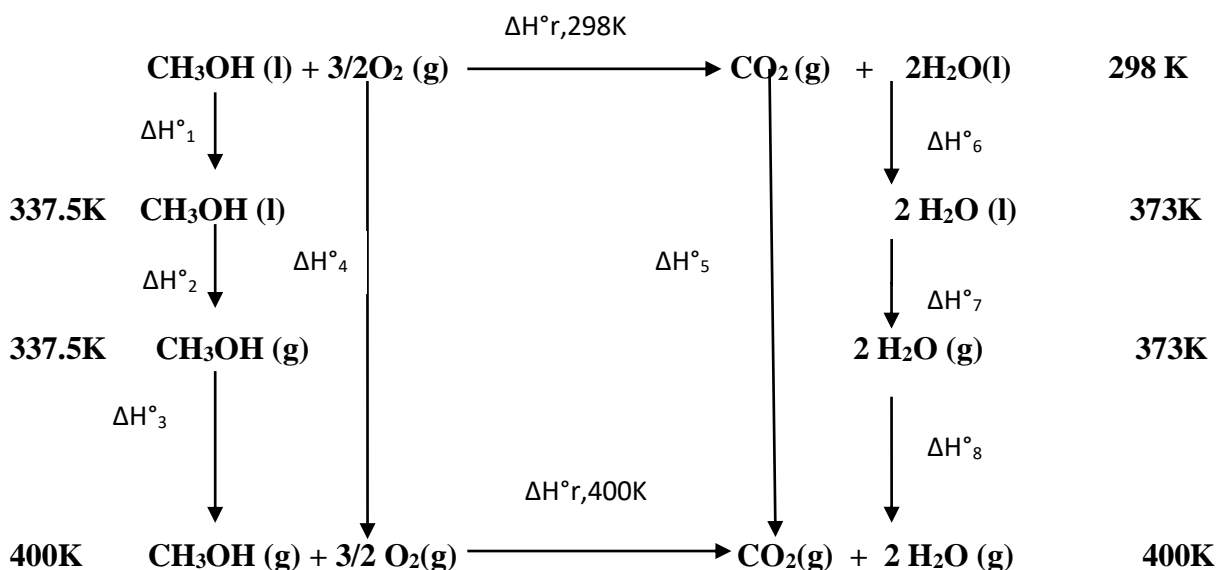
3. L'enthalpie de la réaction à 127°C :

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



On calcul $\Delta H^\circ_{r,400}$.

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 :



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

$$\Delta H^{\circ}1 + \Delta H^{\circ}2 + \Delta H^{\circ}3 + \Delta H^{\circ}4 + \Delta H^{\circ}r,400K - \Delta H^{\circ}r,298 - \Delta H^{\circ}5 - \Delta H^{\circ}6 - \Delta H^{\circ}7 - \Delta H^{\circ}8 = 0$$

$$\Delta H^{\circ}r,400K = \Delta H^{\circ}r,298 + \Delta H^{\circ}5 + \Delta H^{\circ}6 + \Delta H^{\circ}7 + \Delta H^{\circ}8 - \Delta H^{\circ}1 - \Delta H^{\circ}2 - \Delta H^{\circ}3 - \Delta H^{\circ}4$$

$$\Delta H^{\circ}1 = \int_{298}^{337,5} [Cp(CH_3OH, l)] dT$$

$$\Delta H^{\circ}1 = 81,6 (337,5 - 298) = 3223,2J$$

$$\Delta H^{\circ}2 = n \Delta H^{\circ}_{vap,337,5} (CH_3OH, l)$$

$$\Delta H^{\circ}2 = 1.35,4 \cdot 103 = 35400J$$

$$\Delta H^{\circ}3 = \int_{337,5}^{400} [Cp(CH_3OH, g)] dT$$

$$\Delta H^{\circ}3 = 53,5 (400 - 337,5) = 3343,75J$$

$$\Delta H^{\circ}4 = \int_{298}^{400} [3/2 Cp(O_2, g)] dT$$

$$\Delta H^{\circ}4 = 3/2(34,7)(400 - 298) = 5309,1J$$

$$\Delta H^{\circ}5 = \int_{298}^{400} [Cp(CO_2, g)] dT$$

$$\Delta H^{\circ}5 = 36,4 (400 - 298) = 3712,8J$$

$$\Delta H^{\circ}6 = \int_{298}^{373} 2[Cp(H_2O, l)] dT$$

$$\Delta H^{\circ}6 = 2 \cdot 75,2 (373 - 298) = 11280J$$

$$\Delta H^{\circ}7 = 2 \Delta H^{\circ}_{vap} (H_2O, l)$$

$$\Delta H^{\circ}7 = 2 \cdot 44 \cdot 103 = 88000J$$

$$\Delta H^{\circ}8 = \int_{373}^{400} 2 [Cp(H_2O, g)] dT$$

$$\Delta H^{\circ}8 = 2 \cdot 38,2 (400 - 373) = 2062,8J$$

On trouve alors $\Delta H^{\circ}r,400K = -667420,45J = -667,42Kj$

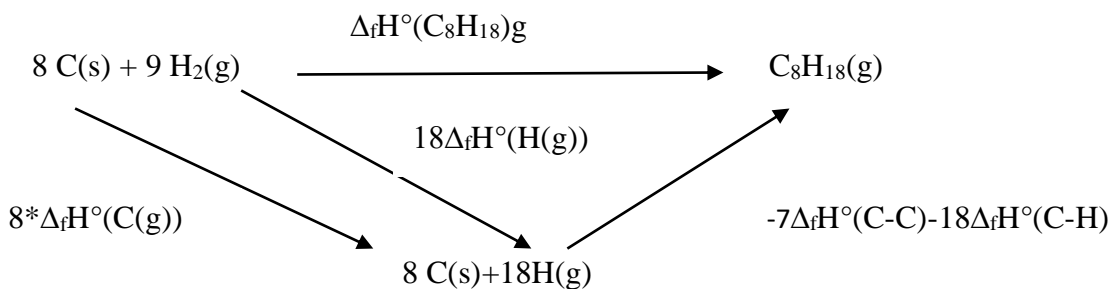
EXERCICE 5 :

1. Compléter les phrases suivantes :

Une réaction chimique totale et rapide est considérée comme **adiabatique**. Dans ce cas, on peut définir deux **températures** particulières:

- La température de **flamme** qui est la température maximale atteinte par une réaction **adiabatique à pression constante**.
- La température **d'explosion** qui est la température maximale atteinte par une réaction **adiabatique à volume constant**.

2.a. L'enthalpie standard de formation de $C_8H_{18}(g)$ à 298 K.

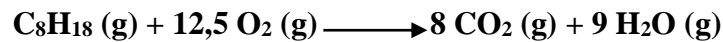


$$\Delta_f H^{\circ}(C_8H_{18})g = 8 \cdot \Delta_f H^{\circ}(C(g)) + 18 \Delta H^{\circ}(H(g)) - 7 \Delta_f H^{\circ}(C-C) - 18 \Delta_f H^{\circ}(C-H)$$

$$\Delta_f H^{\circ}(C_8H_{18})g = 5733,6 + 18 \cdot 218 - 7 \cdot 345 - 18 \cdot 415 = -227,4 \text{ kJ/mol.}$$

2.b. Déterminer ensuite l'enthalpie standard de la réaction de combustion complète de l'octane (Les constituants de cette réaction sont tous gazeux).

Combustion de l'octane



$$\Delta_r H^\circ \text{ comb} = 9\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) + 8 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{g}))$$

$\Delta_f H^\circ(\text{O}_2(\text{g})) = 0$ corps pur simple dans son état de référence

$$\Delta_r H^\circ \text{ comb} = 9 * (-241,83) + 8 * (-393,5) + 227,4 = -5097 \text{ kJ/mol.}$$

2.C. Quelle est la température finale de cette réaction si elle s'effectue rapidement à volume constant?

La combustion étant totale et rapide le système peut être considéré comme adiabatique.

L'énergie libérée par la combustion chauffe les produits de la combustion :

La combustion se fait avec l'air, $12,5 * 4 = 50$ mol de diazote sont présentes dans les produits.



Le volume étant constant, il faut chercher l'énergie interne de la combustion.

pour une réaction en phase gazeuse :

$$\Delta_r U^\circ = \Delta_r H^\circ - \Delta n(\text{gaz}) RT$$

$$\Delta n(\text{gaz}) = 8 + 9 - 12,5 - 1 = +3,5 \text{ mol}$$

$$\Delta_r U^\circ = -5,097 \cdot 10^6 - 3,5 * 8,31 * 298 = -5,105 \cdot 10^6 \text{ J/mol.}$$

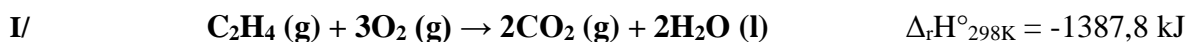
capacité calorifique à volume constant : $C_v = C_p - R$

$$-\Delta_r U^\circ \text{ comb} = \int_{298}^{T_f} (50 C_{v, \text{N}_2} + 8 C_{v, \text{CO}_2} + 9 C_{v, \text{H}_2\text{O}}) dT$$

$$5,105 \cdot 10^6 = [(50 * 20,79 + 8 * 28,79 + 9 * 25,19) T]_{298}^{T_f} = 1496,53(T_f - 298)$$

$$T_f = 3709 \text{ K.}$$

EXERCICE 6 :



1. On applique la loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ_{298\text{K}} = 2\Delta_f H^\circ_{298\text{K}}(\text{CO}_2, \text{g}) + 2\Delta_f H^\circ_{298\text{K}}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta_f H^\circ_{298\text{K}}(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g})$$

L'enthalpie molaire standard de formation $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ est :

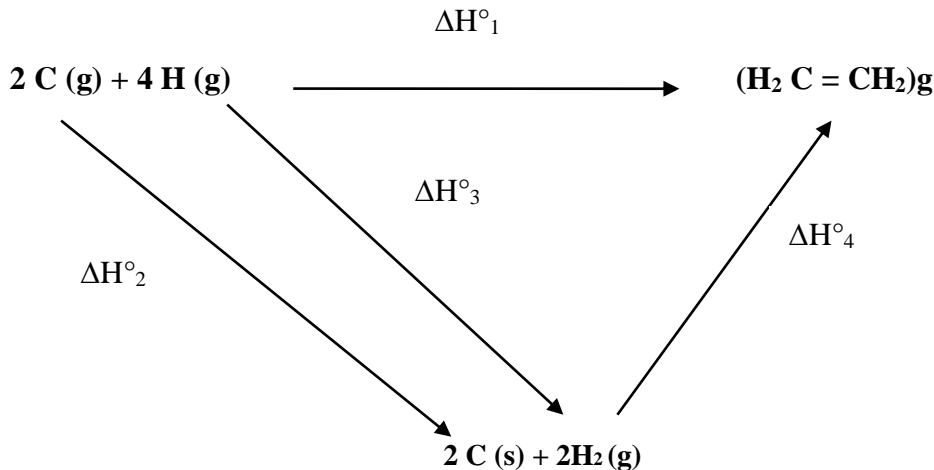
$$\Delta_f H^\circ_{298\text{K}}(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) = 2\Delta_f H^\circ_{298\text{K}}(\text{CO}_2, \text{g}) + 2\Delta_f H^\circ_{298\text{K}}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta_r H^\circ_{298\text{K}}$$

$$\Delta_f H^\circ_{298\text{K}}(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) = 2(-392,9) + 2(-284,2) + 1387,8$$

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

2. L'énergie de liaison C=C dans C₂H₄ (g) :

On applique la méthode du cycle : $\sum \Delta H_i (\text{cycle}) = 0$



Pour le cycle nous avons : $\Delta H^\circ_2 + \Delta H^\circ_3 + \Delta H^\circ_4 - \Delta H^\circ_1 = 0$

$$\Delta H^\circ_1 = \Delta_f H^\circ_{298\text{K}}(\text{C}=\text{C}) + 4 \Delta_f H^\circ_{298\text{K}}(\text{C}-\text{H})$$

$$\Delta H^\circ_2 = -2 \Delta_{\text{sub}} H^\circ_{298\text{K}}(\text{C}, \text{s})$$

$$\Delta H^\circ_3 = 2 \Delta_f H^\circ_{298\text{K}}(\text{H}-\text{H})$$

$$\Delta H^\circ_4 = \Delta_f H^\circ_{298\text{K}}(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g})$$

Nous trouvons : $\Delta_f H^\circ_{298\text{K}}(\text{C}=\text{C}) = -611,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

II.1.a.

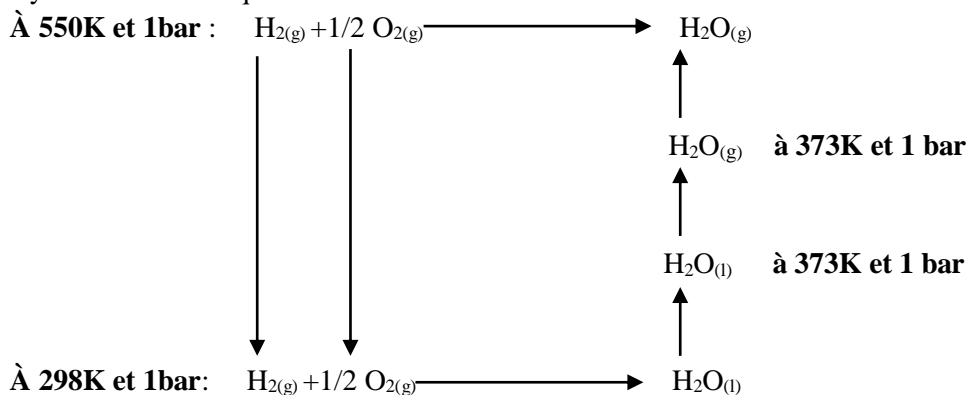
Enthalpies de formation supposées dépendre uniquement de la température $\Rightarrow \Delta_f H^P_T = \Delta_f H^\circ_T$

Détermination de $\Delta_f H^\circ_{550\text{K}}(\text{C}_2\text{H}_4)_g$:

Loi de Kirchhoff $\Rightarrow \Delta_f H^\circ_{550\text{K}}(\text{C}_2\text{H}_4)_g = 26,24 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Détermination de $\Delta_f H^\circ_{550\text{K}}(\text{H}_2\text{O})_g$:

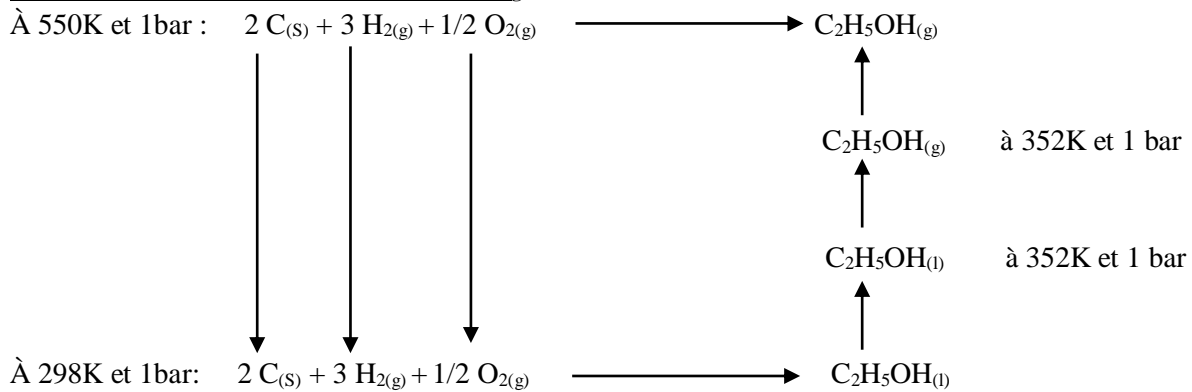
Cycle thermochimique



$$\Delta_f H^\circ_{550\text{K}}(\text{H}_2\text{O})_g = \Delta_f H^\circ_{298\text{K}}(\text{H}_2\text{O})_l + (C_P^\circ(\text{H}_2) + 1/2 C_P^\circ(\text{O}_2))(298-550) + C_P^\circ(\text{H}_2\text{O})_l (373-298)$$

$$+ \Delta_{\text{vap}} H^\circ_{373\text{K}}(\text{H}_2\text{O}) + C_P^\circ(\text{H}_2\text{O})_g (550-373) = -242319 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} = -242,319 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Détermination de $\Delta_f H^\circ_{550K}(C_2H_5OH)_g$:



$$\Delta_f H^\circ_{550K}(C_2H_5OH)_g = \Delta_f H^\circ_{298K}(C_2H_5OH)_l + (2 C_P^\circ(C_{(s)}) + 3C_P^\circ(H_2) + 1/2 C_P^\circ(O_2))(298-550) + C_P^\circ(C_2H_5OH_{(l)})(352-298) + \Delta_{vap} H^\circ_{352K}(C_2H_5OH)_l + C_P^\circ(C_2H_5OH_{(g)})(550-352)$$

$$\Delta_f H^\circ_{550K}(C_2H_5OH)_g = -248494 \text{ J.mol}^{-1} = \mathbf{-248,494 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

b. Loi de Hess $\Rightarrow \Delta_r H^\circ_{550K} = \mathbf{-32,415 \text{ kJ.mol}^{-1}}$

2. $\Delta_r H^\circ_{550K} = \Delta_f H^\circ(C-C) + \Delta_f H^\circ(C-H) + \Delta_f H^\circ(C-O) - \Delta_f H^\circ(O-H) - \Delta_f H^\circ(C=C) = -27,8 \text{ kJ mol}^{-1}$

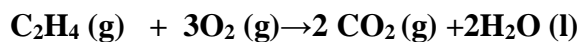
3. Dans ce cas, on ne peut comparer ces 2 résultats en raison des approximations faites, aussi bien sur la pression que sur la température. De plus, les énergies de liaison ne donnent qu'un ordre de grandeur des enthalpies de réaction.

EXERCICE 7 :

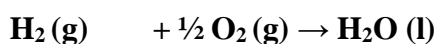
1) Pour calculer l'enthalpie $\Delta_{r4} H^\circ_{298K}$ de la réaction on applique :

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

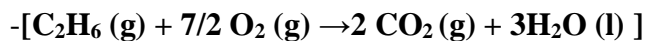
P = 1 atm et T = 298K



$\Delta_{r1} H^\circ_{298K} = -332 \text{ kcal}$

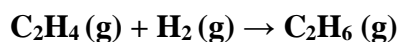


$\Delta_{r2} H^\circ_{298K} = -68.3 \text{ kcal}$



$-\Delta_{r3} H^\circ_{298K} = -372,8 \text{ kcal}$

----- :



$\Delta_{r4} H^\circ_{298K} = ?$

$\Delta_{r4} H^\circ_{298K} = \Delta_{r1} H^\circ_{298K} + \Delta_{r2} H^\circ_{298K} - \Delta_{r3} H^\circ_{298K}$

$\Delta_{r4} H^\circ_{298K} = -332,0 - 68,3 + 372,8 = -27,5 \text{ kcal}$

$\Delta_{r4} H^\circ_{298K} = \mathbf{-27,5 \text{ kcal}}$

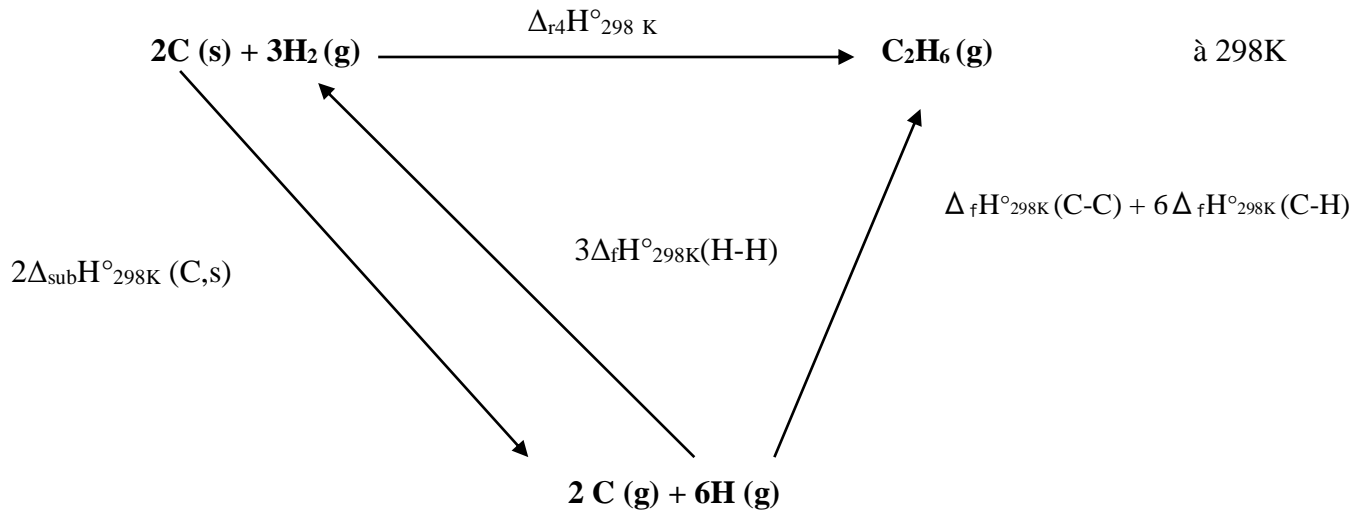
2) La chaleur de formation de C_2H_4 (g) est :

$$\Delta_r H^\circ_{298K} = \Delta_f H^\circ_{298K} (C_2H_6 (g)) - \Delta_f H^\circ_{298K} (C_2H_4 (g))$$

$$\Delta_f H^\circ_{298K} (C_2H_6 (g)) = \Delta_r H^\circ_{298K} + \Delta_f H^\circ_{298K} (C_2H_4 (g))$$

$$\Delta_f H^\circ_{298K} (C_2H_6 (g)) = -19,46 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

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



$$\Delta_r H^\circ_{298K} = \Delta_f H^\circ_{298K} (C_2H_6 ,g)$$

$$\Delta_f H^\circ_{298K} (C_2H_6 ,g) = 2\Delta_{\text{sub}}H^\circ_{298K} (C,s) - 3\Delta_f H^\circ_{298K} (H-H) + \Delta_f H^\circ_{298K} (C-C) + 6\Delta_f H^\circ_{298K} (C-H)$$

$$\Delta_f H^\circ_{298K} (C-C) = -76,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$$