



TRAVAUX DIRIGES

THERMOCHIMIE

SMC/SMP S2 - 2014

Enseignant : *Rachid EL HAMRI*

Série : 2

EXERCICE 1

A 298 K, l'enthalpie de sublimation de l'iode est de 14,9 Kcal/mole, et l'enthalpie standard de formation de HI (g) est de 5,91 Kcal/mole.

Calculer la variation d'enthalpie qui accompagne la réaction de formation de HI (g) à partir des éléments gazeux à 498 K sachant que pour :

$H_2(g) : C_p = 7,13 \text{ cal. K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$;

$I_2(g) : C_p = 8,03 \text{ cal. K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$

$HI(g) : C_p = 7,15 \text{ cal. K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$.

Ces valeurs sont valables entre 298 et 498 K.

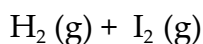
CORRIGE 1

L'enthalpie de **formation** de HI (g) correspond à : $H_2(g) + I_2(g) \rightarrow HI(g)$
Calculons Δh_f° à 298°K :



Δ

$\Delta h_{f,298}^\circ ??$



$$\Delta h_{f,298}^\circ(HI) = \Delta h_f^\circ - \Delta = 5,91 - = -1,54 \text{ kcal.mole}^{-1}$$

Calculons maintenant Δh_f° à 498°K : $\Delta h_{f,498}^\circ(HI) = \Delta h_{f,298}^\circ(HI) + \int \Delta C_p dT$

Avec $\Delta C_p = 7,15 - + = -0,43 \text{ cal. K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$

$$\Delta h_{f,498}^\circ(HI) = -1,54 - 0,43 \times 10^{-3} \times (498 - 298)$$

$$\Delta h_{f,498}^\circ(HI) = -1,626 \text{ Kcal.mole}^{-1}$$

EXERCICE 2

A 273 K, la combustion sous une atmosphère d'une certaine quantité d'éthanol liquide (C_2H_5OH) en présence de 22,4 litres d'oxygène dégage 82 Kcal.

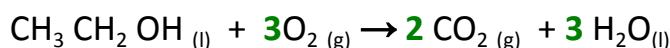
1. Calculer la quantité d'éthanol utilisée, sachant qu'il reste, après combustion 5,61 d'oxygène non utilisé.

2. *Calculer la variation d'enthalpie de combustion relative à une mole d'éthanol. Que devient cette chaleur de réaction à pression constante si la combustion est réalisée à volume constant.*
3. *Sachant qu'à 273 K, la variation d'enthalpie de combustion d'une mole d'acide acétique liquide (CH₃CO₂H) est de -209 Kcal, calculer la variation d'enthalpie de la réaction à 273 K :*



CORRIGE 2

La réaction de combustion s'écrit :



1. Une mole d'éthanol liquide nécessite trois moles d'O₂.

Au départ, il y avait 1 mole d'O₂ (22,4 l), il reste = 0,25 mole d'O₂ ;

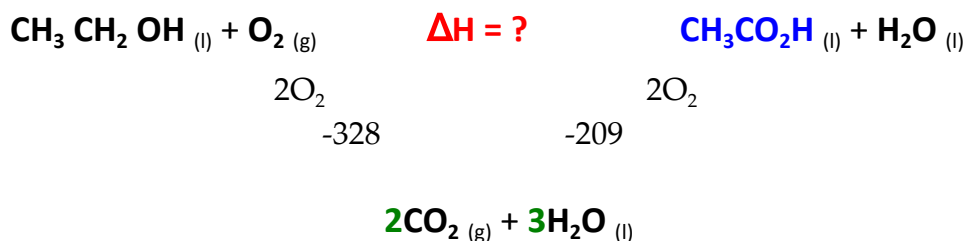
(1 – 0,25) = 0,75 mole a été utilisée.

Donc la quantité utilisée est = **0,25 mole d'éthanol**

2. Pour **une mole** d'éthanol, à volume constant, on a **Q_v = -82 x 4 = - 328 Kcal.**

A pression constante, on a : **Q_p = Q_v + ΔnRT = - 328 + 1 x 2 x 10⁻³ x 273** par conséquent **Q_p = - 327,4 Kcal**

3.

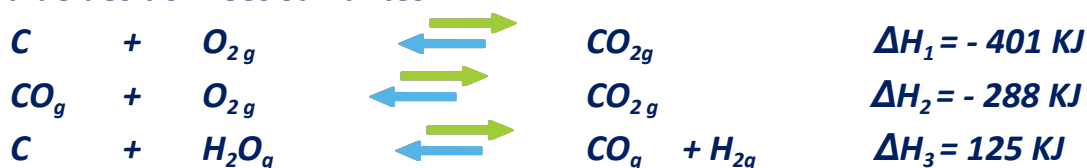


$$\Delta H = -328 - (-209)$$

$$\Delta H = - 119 \text{ Kcal}$$

EXERCICE 3

1. *Calculer les enthalpies standards de formation de CO (g) et H₂O (g) à 298K à l'aide des données suivantes :*



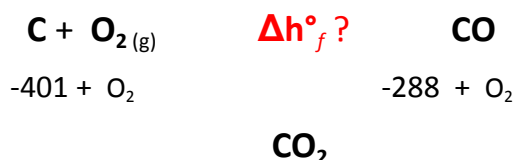
2. *En déduire la variation d'enthalpie de la réaction :*



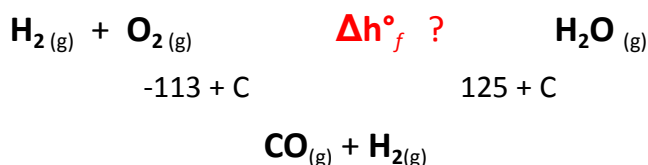
A 298 K et 898 K, les chaleurs molaires à pression constante exprimées en $\text{J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$ sont : CO, H_2 , $\text{O}_2 = 30$; $\text{H}_2\text{O} = 46$ et $\text{CO}_2 = 50$.

CORRIGE 3

1. Calcul des enthalpies standard de formation de CO(g) et $\text{H}_2\text{O (g)}$ à 298K :

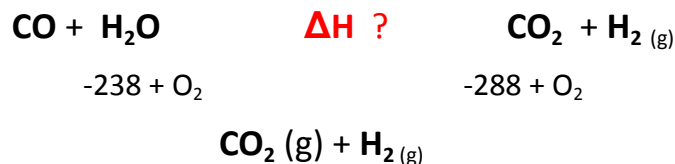


$$\Delta h_f^\circ (\text{CO}) = -401 - (-288) = -113 \text{ KJ/mole}$$



$$\Delta h_f^\circ (\text{H}_2\text{O}) = -113 - 125 = -238 \text{ KJ/mole}$$

2. Dédution de la variation d'enthalpie de la réaction:



$$\Delta H_{298} + 288 - 238 = 0 \Leftrightarrow \Delta H_{298} + 50 = 0 \Leftrightarrow \Delta H_{298} = -50 \text{ KJ}$$

$$\circ \text{ A } 898 \text{ K, } \Delta C_p = 50 + 30 - 30 - 46 = 4 \text{ J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$\circ \Delta H_{898} = \Delta H_{298} + \Delta = -50 + 4 \times 10^{-3} \times (898 - 298) = -47,6 \text{ KJ.}$$

EXERCICE 4

On réalise la réaction suivante à 25°C et en vase clos :



En utilisant les données ci-dessous, calculer :

- la chaleur de réaction ΔH° .
- l'énergie de la liaison Cl-Cl ($\Delta h^\circ_{\text{Cl-Cl}}$).

Composés	$\text{CH}_4(g)$	$\text{Cl}_2(g)$	$\text{CH}_3\text{-Cl}(g)$	$\text{H-Cl}(g)$
$\Delta h^\circ_{f,298} (\text{Kcal /mole})$	-18	0	-20	-22
Liaisons	C-H	Cl-Cl	C-Cl	H-Cl
$\Delta h^\circ_{\text{liaison}} (\text{Kcal})$	-99	?	-78	-103

CORRIGE 4

a) Chaleur de réaction ΔH° :

$$\Delta H^\circ = \sum \Delta h_f^\circ(\text{produits}) - \sum \Delta h_f^\circ(\text{réactifs}) = 20 - 22 - 18 = -24 \text{ Kcal.}$$

b) Energie de la liaison Cl – Cl :



$$\Delta H^\circ = -4\Delta h^\circ(\text{C-H}) - \Delta h^\circ(\text{Cl-Cl}) + 3\Delta h^\circ(\text{C-H}) + \Delta h^\circ(\text{C-Cl}) + \Delta h^\circ(\text{H-Cl})$$

$$\Delta h^\circ(\text{Cl-Cl}) = -58 \text{ Kcal/mole}$$

EXERCICE 5

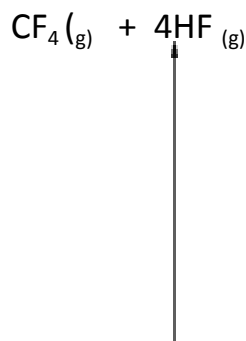
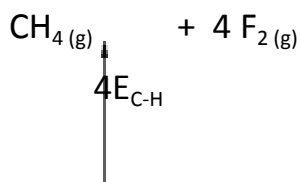
Calculer l'énergie de liaison de C-F à l'aide des données suivantes :

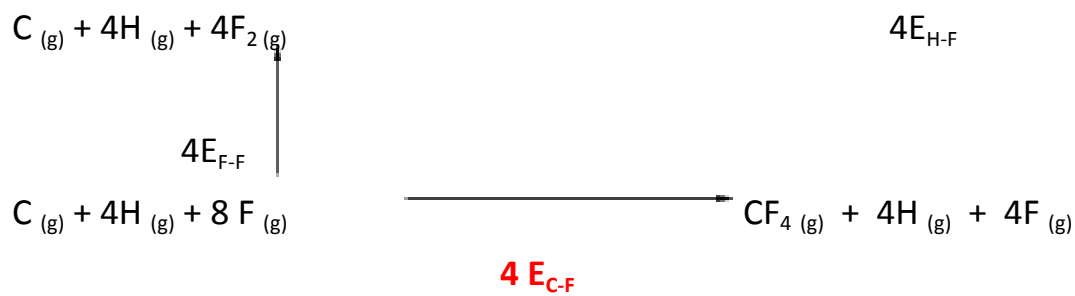


L'enthalpie de la réaction est égale à $\Delta H = -1923 \text{ KJ/mole}$

Les énergies de liaison (kJ/mole) sont égales à : $E_{(\text{C-H})} = -412$; $E_{(\text{H-F})} = -562,6$ et $E_{(\text{F-F})} = -153$.

Energie de la liaison C – F :





Il s'agit d'une transformation fermée :

$$\Delta H = 4E_{\text{C-F}} + 4E_{\text{H-F}} + 4E_{\text{F-F}} + 4E_{\text{C-H}}$$

$$\text{d'où } E_{\text{(C-F)}} = \Delta = -483,7 \text{ kJ/mole}$$

EXERCICE 6

On transforme une mole de glace, à -10°C, en une mole d'eau, à 25°C, sous la pression atmosphérique.

Calculer les variations d'enthalpie et d'entropie qui accompagnent cette transformation.

Données : Chaleur latente de fusion de la glace $L_f = 1440 \text{ cal/mole}$

$C_p(\text{glace}) = 9 \text{ cal deg}^{-1} \text{ mole}^{-1}$ et $C_p(\text{eau}) = 18 \text{ cal deg}^{-1} \text{ mole}^{-1}$

$\Delta H, \Delta S$

-
-

$\text{H}_2\text{O}_{\text{glace}}$
- 10°C (263K)

$\text{H}_2\text{O}_{\text{liquide}}$
+25°C (298 K)

$\Delta H_1, \Delta S_1$

$\Delta H_3, \Delta S_3$



Calcul de la variation d'enthalpie :

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = + \Delta H^\circ_{\text{fusion}} +$$

$$\Delta H = 0,5 \times (273 - 263) + 1440 + 18 \times (298 - 273) = \mathbf{1895 \text{ cal.mol}^{-1}}$$

Calcul de la variation d'entropie :

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = + \Delta +$$

$$\Delta S = C_{p \text{ glace}} \times \ln + \Delta + C_{p \text{ liquide}} \ln$$

$$\Delta S = 0,5 \times \ln + + 18 \times \ln = \mathbf{+ 6,871 \text{ cal}}$$