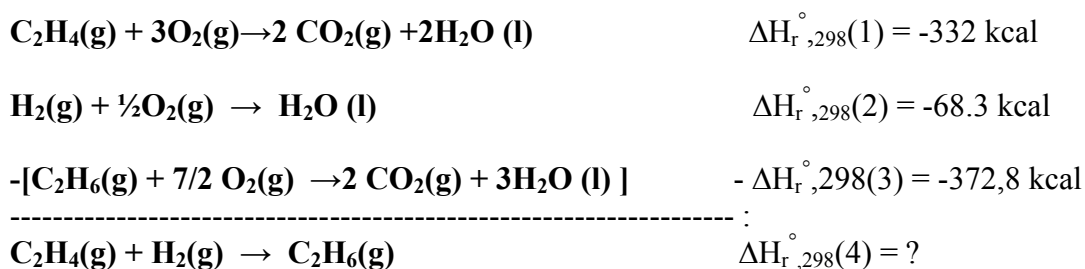


## TD - Série 2 : Thermodynamique chimique

### Exercice 1 :

1. Pour calculer l'enthalpie  $\Delta H_{r,298}^{\circ}$  de la réaction on applique :

La méthode algébrique : Il faut combiner ces réactions et leurs équations respectives de façon à obtenir la réaction voulue.  $P = 1 \text{ atm}$  et  $T = 298\text{K}$



$$\Delta H_{r,298}^{\circ}(4) = \Delta H_{r,298}^{\circ}(1) + \Delta H_{r,298}^{\circ}(2) - \Delta H_{r,298}^{\circ}(3) \quad (3)$$

$$\Delta H_{r,298}^{\circ}(4) = -332,0 - 68,3 + 372,8 = -27,5 \text{ kcal}$$

$$\Delta H_{r,298}^{\circ}(4) = -327,5 \text{ kcal}$$

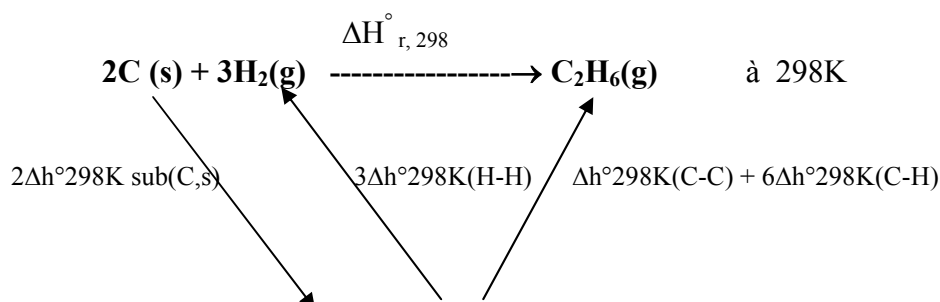
2. La chaleur de formation de  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$  est :

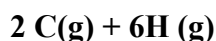
$$\Delta H_{r,298}^{\circ}(4) = \Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})) - \Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}))$$

$$\Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})) = \Delta H_{r,298}^{\circ}(4) + \Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}))$$

$$\Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})) = -319,46 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

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



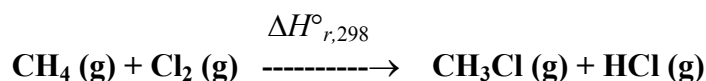


$$\Delta H_{\text{r},298}^{\circ} = \Delta h_{\text{f},298}^{\circ} (\text{C}_2\text{H}_6, \text{g})$$

$$\Delta h_{\text{f},298}^{\circ} (\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}) = 2\Delta h_{\text{sub},298}^{\circ} (\text{C}, \text{s}) - 3\Delta h_{298}^{\circ} (\text{H-H}) + \Delta h_{298}^{\circ} (\text{C-C}) + 6\Delta h_{298}^{\circ} (\text{C-H})$$

$$\Delta h_{298}^{\circ} (\text{C-C}) = -376,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

## Exercice 2 :



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

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

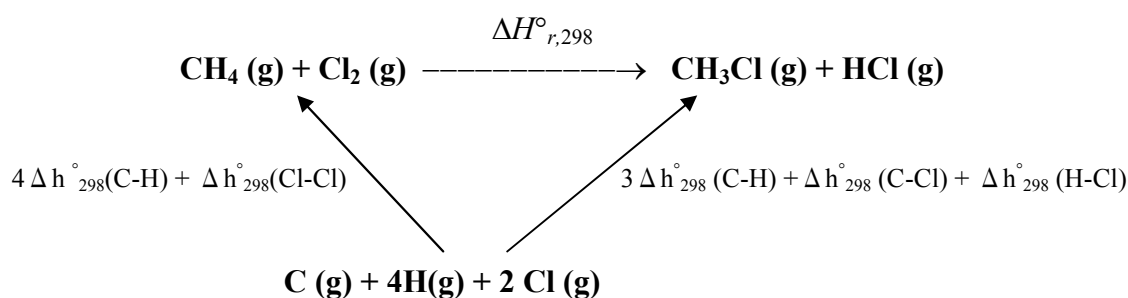
$$\Delta H_{\text{r},298}^{\circ} = \Delta h_{\text{f},298}^{\circ} (\text{CH}_3\text{Cl}, \text{g}) + \Delta h_{\text{f},298}^{\circ} (\text{HCl}, \text{g}) - \Delta h_{\text{f},298}^{\circ} (\text{CH}_4, \text{g}) - \Delta h_{\text{f},298}^{\circ} (\text{Cl}_2, \text{g})$$

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

$$\Delta H_{\text{r},298}^{\circ} = (-20) + (-22) - (-17,9)$$

$$\Delta H_{\text{r},298}^{\circ} = -24,1 \text{ kcal.}$$

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 :



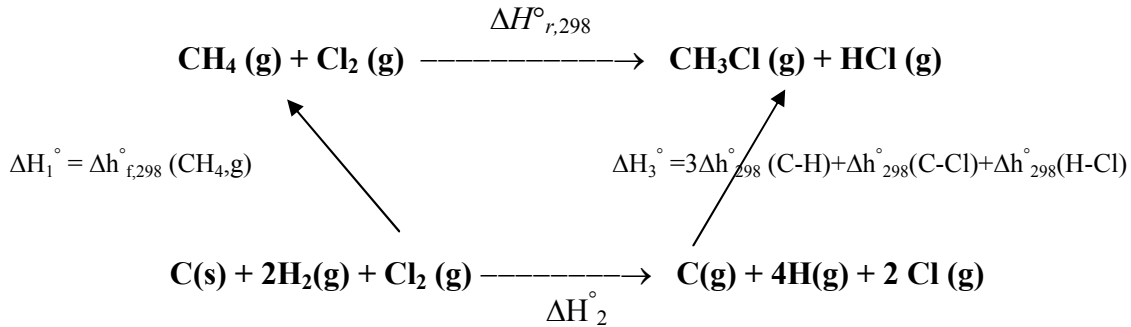
$$\sum \Delta H_i (\text{cycle}) = 0 \Rightarrow$$

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

$$\Delta h_{298}^{\circ} (\text{C-H}) = -\Delta h_{298}^{\circ} (\text{Cl-Cl}) + \Delta h_{298}^{\circ} (\text{C-Cl}) + \Delta h_{298}^{\circ} (\text{H-Cl}) - \Delta H_{\text{r},298}^{\circ}$$

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

3. L'enthalpie molaire standard de sublimation du carbone est :



$$\Delta H_2^\circ = \Delta h_{298}^\circ \text{Ksub}(\text{C}, \text{s}) - 2\Delta h_{298}^\circ \text{K}(\text{H-H}) - \Delta h_{298}^\circ \text{K}(\text{Cl-Cl})$$

$$\sum \Delta H_i(\text{cycle}) = 0 \quad \Delta H_1^\circ + \Delta H_{r,298}^\circ - \Delta H_3^\circ - \Delta H_2^\circ = 0$$

$$\Delta H_{r,298}^\circ + \Delta h_{f,298}^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) - 3\Delta h_{298}^\circ(\text{C-H}) - \Delta h_{298}^\circ(\text{C-Cl}) - \Delta h_{298}^\circ(\text{H-Cl}) - \Delta h_{\text{sub}}^\circ(\text{C}, \text{s}) + 2\Delta h_{298}^\circ(\text{H-H}) + \Delta h_{298}^\circ(\text{Cl-Cl}) = 0$$

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

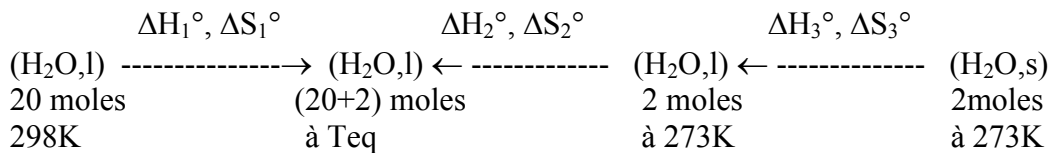
### Exercice 3 :

1. Calcul de la température d'équilibre  $T_{\text{eq}}$  :

Le nombre de mole est  $n_i = m_i / M_i$

On a  $n_1 = 360/18 = 20$  moles d'eau à  $25^\circ\text{C}$

$n_2 = 36\text{g} / 18\text{g} = 2$  moles de glace à  $0^\circ\text{C}$



La transformation se fait dans un milieu adiabatique à pression constante

A pression constante la quantité de chaleur dégagée est égale à la variation de l'enthalpie

$$\Rightarrow Q_i = (Q_p)_i = \Delta H_i^\circ$$

$$\text{Transformation adiabatique} \quad \sum Q_i = 0 \Rightarrow \sum \Delta H_i^\circ = 0 \Rightarrow \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ = 0$$

- L'enthalpie de refroidissement du corps chaud est :

$$\Delta H^{\circ}_1 = n_1 C_p \Delta T$$

$$\Delta H^{\circ}_1 = 20.75,24 (T_{eq} - 298) = 1504,8 (T_{eq} - 298) \text{ J}$$

- L'enthalpie d'échauffement du corps froid est :

$$\Delta H^{\circ}_2 = n_2 C_p \Delta T$$

$$\Delta H^{\circ}_2 = 2.75,24 (T_{eq} - 273) = 150,48 T_{eq}$$

- L'enthalpie de fusion du corps froid est :

$$\Delta H^{\circ}_3 = n_2 \Delta h_{\text{fusion}}$$

$$\Delta H^{\circ}_3 = 2.5,94.10^3 = 11880 \text{ J.}$$

A partir de  $\sum \Delta H^{\circ}_i = 0$  on trouve  $T_{eq} = 288,5 \text{ K} = 15,46^{\circ}\text{C}$

## 2. Calcul de la variation d'entropie de la transformation

$$\Delta S^{\circ}_{\text{sys}} = \sum \Delta S^{\circ}_i = \Delta S^{\circ}_1 + \Delta S^{\circ}_2 + \Delta S^{\circ}_3$$

- L'entropie de refroidissement du corps chaud est :

$$\Delta S^{\circ}_1 = \int_{298}^{288,5} n_1 C_p (H_2O, l) \frac{dT}{T} = 20.75,25 \ln \frac{288,5}{298} = -48,7 \text{ J.K}^{-1}$$

- L'entropie d'échauffement du corps froid est :

$$\Delta S^{\circ}_2 = \int_{273}^{288,5} n_2 C_p (H_2O, l) \frac{dT}{T} = 2.75,25 \ln \frac{288,5}{273} = 8,31 \text{ J.K}^{-1}$$

- L'entropie de fusion du corps froid est :

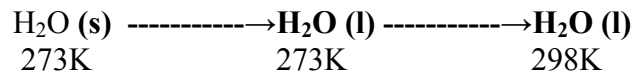
$$\Delta S^{\circ}_3 = n_2 \cdot \Delta h^{\circ}_{\text{fusion}} / T_{\text{fusion}}$$

$$\Delta S^{\circ}_3 = 43,5 \text{ JK}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta S^{\circ}_{\text{sys}} = \sum \Delta S^{\circ}_i = 3,1 \text{ J.K}^{-1}$$

#### Exercice 4 :

1. L'entropie molaire absolue standard de l'eau à 298K est  $s_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$



$$s_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = s_{273}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) + \Delta s_{273}^{\circ}(\text{fusion}) + \Delta s^{\circ}(\text{d'échauffement})$$

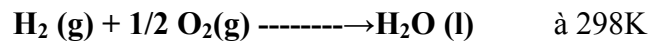
$$s_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = s_{273}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) + \frac{\Delta h_{273, \text{fusion}}^{\circ}}{T_{\text{fusion}}} + \int_{273}^{298} n_2 C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \frac{dT}{T}$$

$$s_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 10,28 + \frac{1440}{273} + \int_{273}^{298} \frac{11,2}{T} + 7,17 \cdot 10^{-3} dT$$

$$s_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 10,28 + (1440/273) + 11,2 \ln(298/273) + 7,17 \cdot 10^{-3} (298 - 273)$$

$$s_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 16,71 \text{ u.e}$$

2. L'entropie molaire standard de formation de l'eau à 298K est :  $\Delta s_{f, 298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$



$$\Delta S_{r, 298}^{\circ} = \Delta s_{f, 298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$$

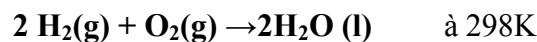
$$\Delta s_{f, 298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = s_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - s_{298}^{\circ}(\text{H}_2, \text{g}) - 1/2 s_{298}^{\circ}(\text{O}_2, \text{g})$$

$$\Delta s_{f, 298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 16,17 - 31,21 - 1/2 (49,00) = -39,00 \text{ u.e.}$$

$$\Delta s_{f, 298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -39,00 \text{ u.e.}$$

3. Calcul de la variation d'entropie standard de la réaction en utilisant :

a. Les entropies molaires standards de formation :



$$\Delta S_{r, 298}^{\circ} = 2 \Delta s_{f, 298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - 2 \Delta s_{f, 298}^{\circ}(\text{H}_2, \text{g}) - \Delta s_{f, 298}^{\circ}(\text{O}_2, \text{g})$$

$$\Delta S_{r, 298}^{\circ} = 2 \Delta s_{f, 298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$$

$$\text{Car } \Delta s_{f, 298}^{\circ}(\text{H}_2, \text{g}) = 0 \quad \Delta s_{f, 298}^{\circ}(\text{O}_2, \text{g}) = 0$$

$\text{O}_2(\text{g})$  et  $\text{H}_2(\text{g})$  sont des corps simples

$$\Delta S_{r, 298}^{\circ} = 2 \cdot (-39) = -78 \text{ u.e.}$$

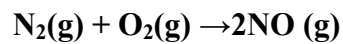
**b. Les entropies molaires standards absolues :**

$$\Delta S_{r,298}^{\circ} = -2 s_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - 2 s_{298}^{\circ}(\text{H}_2, \text{g}) - s_{298}^{\circ}(\text{O}_2, \text{g})$$

$$\Delta S_{r,298}^{\circ} = 2.(16,71) - 2 (31,21) - 49 = -78 \text{ u.e.}$$

**Exercice 5 :**

**1. Enthalpie libre standard  $\Delta G_{r,298}^{\circ}$  de la réaction :**



$$\Delta G_{r,298}^{\circ} = \Delta H_{r,298}^{\circ} - T \Delta S_{r,298}^{\circ}$$

• On calcule  $\Delta H_{r,298}^{\circ}$  :

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = 2 \Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{NO}, \text{g}) = 2.(21,6) = 43,2 \text{ kcal}$$

• On calcule  $\Delta S_{r,298}^{\circ}$ :

$$\Delta S_{r,298}^{\circ} = 2 s_{298}^{\circ}(\text{NO}, \text{g}) - s_{298}^{\circ}(\text{N}_2, \text{g}) - s_{298}^{\circ}(\text{O}_2, \text{g})$$

$$\Delta S_{r,298}^{\circ} = 2.(50,34) - 45,77 - 49 = 5,91 \text{ u.e.}$$

Donc :

$$\Delta G_{r,298}^{\circ} = 43,2 - (298. 5,91.10^{-3}) = 41,439 \text{ kcal}$$

$$\Delta G_{r,298}^{\circ} = 41,439 \text{ kcal}$$

$\Delta G_{r,298}^{\circ}$  est positive donc la réaction est impossible dans le sens 1 (sens de formation de NO (g))