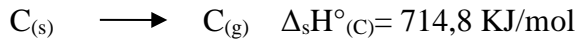


### EXO 4

On considère les gaz suivants : le méthane, l'éthane et l'éthylène dont les enthalpies standards de formation sont données. En supposant que liaison C-H a la même énergie dans les 3 composés, déterminer les énergies des liaisons carbone- carbone dans l'éthane et l'éthylène.

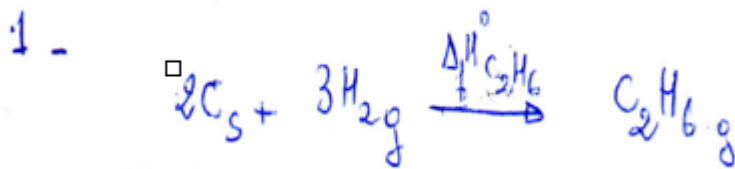
Données à 25°C :



$$- \Delta_f\text{H}^\circ(\text{CH}_4, g) = -75.2 \text{ kJ/mol}$$

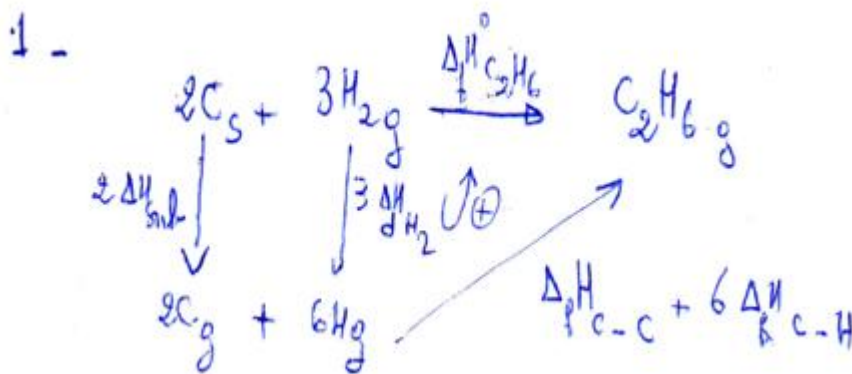
$$- \Delta_f\text{H}^\circ(\text{C}_2\text{H}_6, g) = -83.6 \text{ kJ/mol}$$

$$- \Delta_f\text{H}^\circ(\text{C}_2\text{H}_4, g) = 50.2 \text{ kJ/mol}$$

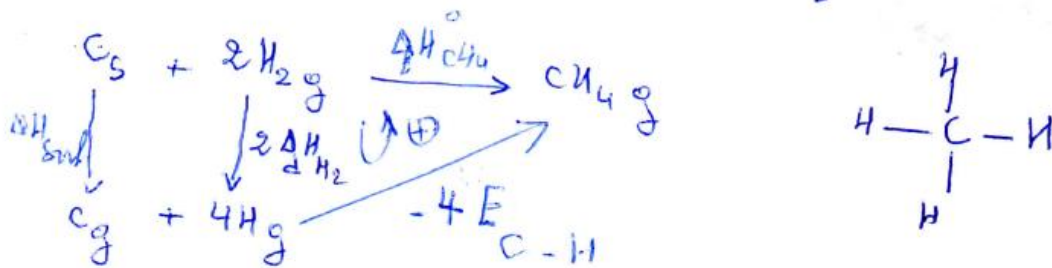


Si les produits et les réactifs étant tous à l'état gazeux. On peut appliquer directement cette loi

$$\Delta_r\text{H}^\circ = \sum v_i E_i (\text{réactifs}) - \sum v_j E_j (\text{produits})$$



$$\begin{aligned} \Delta_f\text{H}^\circ_{\text{C}_2\text{H}_6} &= 2\Delta_{\text{sub}}\text{H}^\circ + 3\Delta_{\text{d}}\text{H}^\circ_{\text{H}_2} + \Delta_f\text{H}^\circ_{\text{C}_2\text{H}_6} + 6\Delta_{\text{b}}\text{H}^\circ_{\text{C-H}} \\ &= 2\Delta_{\text{sub}}\text{H}^\circ + 3\Delta_{\text{d}}\text{H}^\circ_{\text{H}_2} + \underbrace{\Delta_f\text{H}^\circ_{\text{C}_2\text{H}_6}}_{?} + 6\Delta_{\text{b}}\text{H}^\circ_{\text{C-H}} \end{aligned}$$



$$\Delta H_{\text{f}}^{\circ} \text{CH}_4 = \Delta H_{\text{sub}} + 2\Delta H_{\text{H}_2} - 4E_{\text{C-H}}$$

$$\Rightarrow E_{\text{C-H}} = \frac{1}{4} (\Delta H_{\text{sub}} + 2\Delta H_{\text{H}_2} - \Delta H_{\text{f}}^{\circ} \text{CH}_4)$$

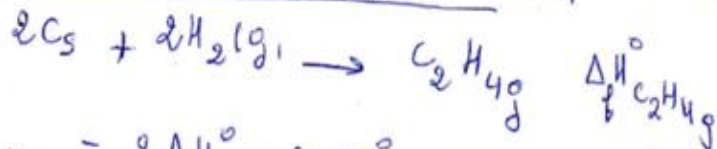
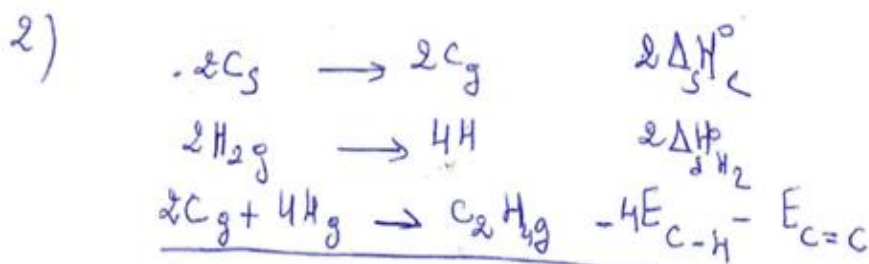
$$E_{\text{C-H}} = 414,85 \text{ kJ/mol}$$

donc

$$\Delta H_{\text{f}}^{\circ} \text{C}_2\text{H}_6 = 2\Delta H_{\text{sub}} + 3\Delta H_{\text{H}_2} - E_{\text{C-C}} - 6E_{\text{C-H}}$$

$$\Rightarrow E_{\text{C-C}} = 2\Delta H_{\text{sub}} + 3\Delta H_{\text{H}_2} - 6E_{\text{C-H}} - \Delta H_{\text{f}}^{\circ} \text{C}_2\text{H}_6$$

$$E_{\text{C-C}} = 328,2 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_{\text{f}}^{\circ} \text{C}_2\text{H}_4 = 2\Delta H_{\text{sub}} + 2\Delta H_{\text{H}_2} - 4E_{\text{C-H}} - E_{\text{C=C}}$$

$$\Rightarrow E_{\text{C=C}} = -\Delta H_{\text{f}}^{\circ} \text{C}_2\text{H}_4 + 2\Delta H_{\text{sub}} + 2\Delta H_{\text{H}_2} - 4E_{\text{C-H}}$$

$$\Rightarrow E_{\text{C=C}} = 589,4 \text{ kJ/mol}$$

### EXO 6

Calculer l'enthalpie standard de formation de l'eau gazeuse à 400°C à partir des données suivantes :

$$\Delta_f H^\circ_{298} (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_v H^\circ (\text{H}_2\text{O}, 373 \text{ K}) = 40.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_p (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 75.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_p (\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 29.59 + 11.37 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_p (\text{H}_2, \text{g}) = 27.71 + 3.34 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

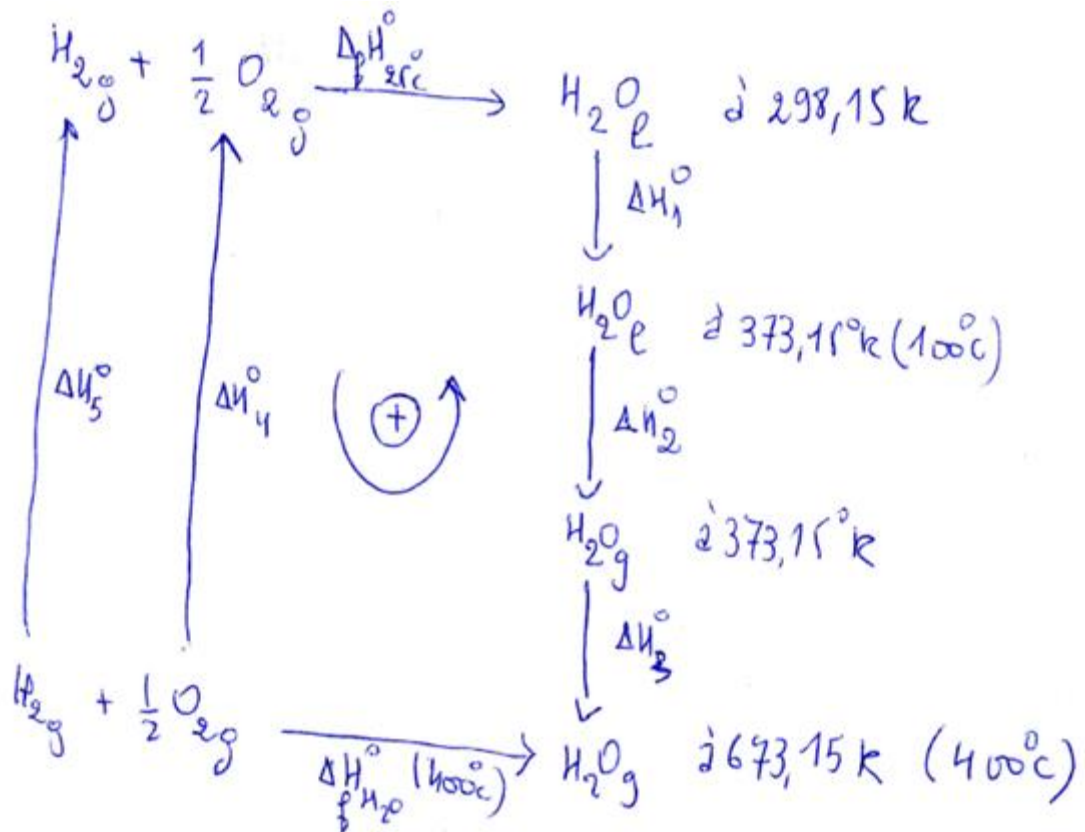
$$C_p (\text{O}_2, \text{g}) = 34.58 + 1.1 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**1<sup>ère</sup> méthode** On applique directement la loi de Kirchhoff (avec changement l'état physique) :

$$\Delta_r H_{T_2} = \Delta_r H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p dT + \sum_i \nu_i L_i$$

$$\text{avec } \Delta C_p = \sum_i \nu_i C_p (\text{produits}) - \sum_j \nu_j C_p (\text{réactifs})$$

**2<sup>ème</sup> méthode**



$$\Delta H_{f, 250}^{\circ} = -\Delta H_1^{\circ} - \Delta H_2^{\circ} - \Delta H_3^{\circ} + \Delta H_{f, 400}^{\circ} - \Delta H_4^{\circ} - \Delta H_5^{\circ}$$

$$\Rightarrow \Delta H_{f, 400}^{\circ} = \Delta H_{f, 250}^{\circ} + \Delta H_1^{\circ} + \Delta H_2^{\circ} + \Delta H_3^{\circ} + \Delta H_4^{\circ} + \Delta H_5^{\circ}$$

$$\Delta H_1^{\circ} = n C_{p_e} \cdot \Delta T = C_{p_e} (373,15 - 298,15)$$

$$\Delta H_2^{\circ} = n \cdot \Delta H_v^{\circ} = \Delta H_v^{\circ}$$

$$\Delta H_3^{\circ} = \int_{373,15}^{673,15} n C_{p_g} \cdot dT = (29,59 + 11,37 \cdot 10^{-3} T) \cdot dT$$

$$= 29,59 T + \frac{11,37 \cdot 10^{-3}}{2} T^2 \Big|_{373,15}^{673,15}$$

$$= \left[ (29,59 \cdot 673,15) + \frac{11,37 \cdot 10^{-3}}{2} (673,15)^2 \right] - \left[ 29,59 \cdot 373,15 + \frac{11,37 \cdot 10^{-3}}{2} (373,15)^2 \right]$$

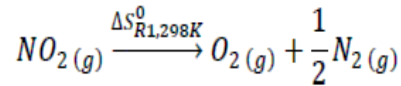
$$\Delta H_4^{\circ} = \int_{673,15}^{298,15} n C_{p_{O_2}} \cdot dT = \int_{673,15}^{298,15} \frac{1}{2} (34,58 + 1,1 \cdot 10^{-3} T) dT$$

$$\Delta H_5^{\circ} = \int_{673,15}^{298,15} n C_{p_{H_2}} \cdot dT = \int_{673,15}^{298,15} (27,71 + 3,34 \cdot 10^{-3} T) dT$$

$$\Delta H_{f, 400}^{\circ} = -246,61 \text{ kJ/mol}$$

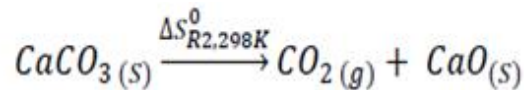
## Exo 9

1- Calculer la variation d'entropie standard à 25°C accompagnant les réactions de dissociations des composés  $\text{NO}_2(\text{g})$  et  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  selon les schémas réactionnels suivants :



D'après la loi de Hess:

$$\Delta S_{R1,298}^0 = \left( \sum n_i S_{i,\text{produits}}^0 \right) - \left( \sum n'_i S_{i,\text{réactifs}}^0 \right) = \frac{1}{2} S_{\text{N}_2(\text{g})}^0 + S_{\text{O}_2(\text{g})}^0 - S_{\text{NO}_2(\text{g})}^0 = 14,57 \text{ cal. K}^{-1}$$

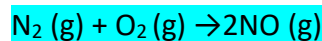


$$\Delta S_{R2,298}^0 = \left( \sum n_i S_{i,\text{produits}}^0 \right) - \left( \sum n'_i S_{i,\text{réactifs}}^0 \right) = S_{\text{CO}_2(\text{g})}^0 + S_{\text{CaO}(\text{s})}^0 - S_{\text{CaCO}_3(\text{s})}^0$$

$$\Delta S_{R2,298}^0 = 38,43 \text{ cal. K}^{-1}$$

$\Delta S_{R1,298}^0$  de  $\text{NO}_2(\text{g})$  est plus petite que celle de  $\Delta S_{R2,298}^0$  de  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  ce qui nous mène à conclure que la mesure du désordre moléculaire d'une réaction de dissociation d'un gaz est plus petite que celle d'un solide (Pour ces deux réactions les variations d'entropie sont positives car le désordre augmente avec la dissociation).

2- Calculer l'enthalpie libre standard à 25°C ( $\Delta G^\circ$ ) de la réaction suivante :



**On a :** 
$$\Delta Gr^\circ = \Delta Hr^\circ - T \times \Delta Sr^\circ$$

On applique la loi de Hess :

$$\Delta S^\circ_r = \sum n_i S^\circ_{\text{produits}} - \sum n_j S^\circ_{\text{réactifs}}$$

Donc :

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

$$\Delta S^{\circ}_{r, 298} = 2 \cdot (50,34) - 45,84 - 49,08 = 5,76 \text{ cal/ K}^{-1}.$$

$$\Delta H^{\circ}_{r}(\text{NO}, g) = 2 \Delta H^{\circ}_{f}(\text{NO}, g) = 43,2 \text{ Kcal}$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \times \Delta S^{\circ}$$

$$\Delta G^{\circ} = 43,2 - 298 \times 5,76 \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta G^{\circ} = 41,483 \text{ Kcal}$$

Cette réaction est-elle thermodynamiquement possible dans les conditions standards ?

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