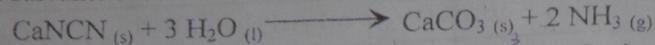


Série TD thermodynamique-thermochimie

U.S.T.H.B
Faculté de chimieSérie de T D
ThermodynamiqueAnnée 2007-2008
S.N.VExercice I :

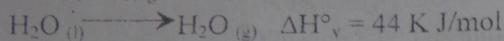
La réaction suivante sous 1 atm et à 25°C dégage 261,7 K J :

1- Calculer l'enthalpie standard de formation de $\text{CaNCN}_{(s)}$. Sachant que :

$$\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})_g = -241,8 \text{ K J/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{CaCO}_3)_s = -1206,9 \text{ K J/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{NH}_3)_g = -46,2 \text{ K J/mol}$$

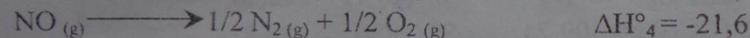
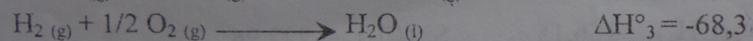
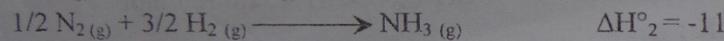
2- Déduire la quantité de chaleur à volume constant de cette réaction.

$$R = 8,32 \text{ J/mol. K}$$

Exercice II :

1- Calculer la chaleur de la réaction à pression constante (1 atm), à 298 K.

(Méthode du cycle ou des combinaisons linéaires)

Les données suivantes sont exprimées en K cal. mol⁻¹ :

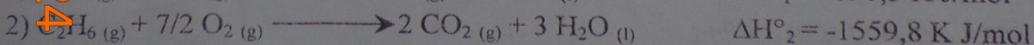
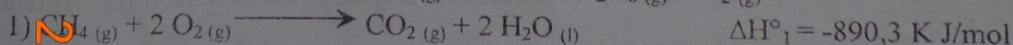
2- Calculer l'enthalpie de cette réaction à la température 600 K.

$$C_p(\text{NH}_3)_g = 8,5 \text{ cal. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad C_p(\text{O}_2)_g = 7,01 \text{ cal. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$C_p(\text{NO})_g = 7,14 \text{ cal. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad C_p(\text{H}_2\text{O})_g = 8,02 \text{ cal. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Exercice III :

1- Calculer la variation d'enthalpie de la réaction, dans les conditions standard et à 298 K :



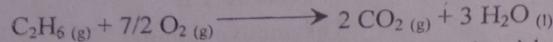
2- Calculer l'enthalpie libre standard de cette réaction. Est-elle possible dans ces conditions ?

Entropie absolue en J/mol. K :

$$S^\circ(\text{CH}_4)_g = 186,2 \quad S^\circ(\text{C}_2\text{H}_6)_g = 229,2 \quad S^\circ(\text{H}_2)_g = 130,4$$

Exercice IV :

La combustion de l'éthane se fait selon la réaction suivante à la température 298 K et 1 atm:

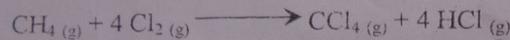


- 1- Calculer l'enthalpie de combustion $\Delta H^\circ_{\text{comb}}$ de cette réaction à la même température.
- 2- Calculer l'enthalpie de la liaison C-C dans la molécule $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$.

	$\Delta H^\circ_f(\text{C}_2\text{H}_6)_\text{g}$	$\Delta H^\circ_f(\text{CO}_2)_\text{g}$	$\Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O})_\text{l}$	$\Delta H^\circ(\text{C-H})$	$\Delta H^\circ_{\text{sub}}(\text{C})_\text{g}$	$\Delta H^\circ(\text{H-H})$
K J/mol	-83	-393,5	-285,8	-411	715	-432

Exercice V :

La réaction de chloration du méthane se fait en phase gazeuse à 298 K :



- 1- Calculer l'enthalpie de formation de la liaison C-Cl dans $\text{CCl}_4(\text{g})$.
- 2- Déduire la variation d'enthalpie de la réaction. Est-elle endothermique ou exothermique ?
- 3- Calculer la variation de l'énergie interne de la réaction.
- 4- Calculer ΔG° de cette réaction. Est-elle spontanée dans les conditions standard à 298 K ?

Données :

$$\Delta H^\circ(\text{Cl-Cl}) = -242 \text{ K J/mol}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{sub}}(\text{C}) = 715 \text{ K J/mol}$$

$$\Delta H^\circ(\text{C-H}) = -410 \text{ K J/mol}$$

$$\Delta H^\circ_f(\text{CCl}_4)_\text{l} = -135 \text{ K J/mol}$$

$$\Delta H^\circ(\text{H-Cl}) = -430 \text{ K J/mol}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{vap}}(\text{CCl}_4) = 32,6 \text{ K J/mol}$$

Entropies absolues en J/mol. K :

$$S^\circ(\text{CH}_4)_\text{g} = 186,15$$

$$S^\circ(\text{Cl}_2)_\text{g} = 222,96$$

$$S^\circ(\text{CCl}_4)_\text{g} = 309,74$$

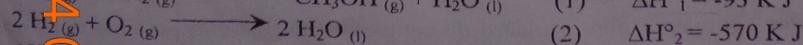
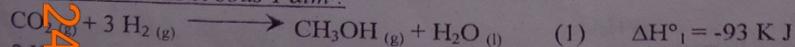
$$S^\circ(\text{HCl})_\text{g} = 186,81$$

$$R = 8,32 \text{ J. mol}^{-1}. \text{K}^{-1}$$

Exercice VI : (à faire en cours)

- 1- Écrire la réaction de combustion totale du méthanol $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ à 298 K.
- 2- Calculer la variation d'enthalpie standard $\Delta H^\circ_{\text{Comb}}$ de cette réaction.
- 3- Déduire la quantité de chaleur à volume constant de cette réaction.
- 4- Calculer l'enthalpie standard de formation de $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$.
- 5- Déterminer la valeur de l'enthalpie standard de formation de la liaison (O-H) dans $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$.

Données à 298 K et sous 1 atm :



$$\Delta H^\circ_f(\text{CO}_2)_\text{g} = -394,51 \text{ K J/mol}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{sub}}(\text{C})_\text{s} = 715 \text{ K J/mol}$$

$$\Delta H^\circ(\text{C-H}) = -414 \text{ K J}$$

$$\Delta H^\circ(\text{H-H}) = -436 \text{ K J}$$

$$\Delta H^\circ(\text{O=O}) = -498 \text{ K J}$$

$$\Delta H^\circ(\text{C-O}) = -351 \text{ K J}$$

S N V Thermodynamique
 Corrigé de l'exercice V

1) L'enthalpie standard de formation de la liaison C-Cl dans $CCl_4(g)$

$2Cl_2(g) + C(s) \xrightarrow{\Delta H_f^\circ(CCl_4(g))} CCl_4(g)$

$4Cl(g) + C(g) \xrightarrow{4\Delta H^\circ_{C-Cl}}$

2 liaisons Cl-Cl
 4 liaisons C-Cl

On détermine $\Delta H_f^\circ(CCl_4)g$: $CCl(l) \xrightarrow{\Delta H_v^\circ} CCl_4(g)$

$\Delta H_v^\circ(CCl_4) = \Delta H_f^\circ(CCl_4(g)) - \Delta H_f^\circ(CCl_4(l))$ $\Delta H_f^\circ(CCl_4(g)) = 32,6 - 135 = -102,4 \text{ kJ/mol}$

$\Delta H_f^\circ(CCl_4)g = -2\Delta H^\circ_{Cl-Cl} + \Delta H_{sub}^\circ + 4\Delta H^\circ_{C-Cl}$

$\Delta H^\circ_{C-Cl} = \frac{(-102,4) + 2(-242) - 715}{4} = -325,35 \text{ kJ/mol}$

2) Détermination de ΔH_R à l'aide des enthalpies de liaisons :

$CH_4 + 4Cl_2 \xrightarrow{\Delta H_R^\circ} CCl_4 + 4HCl$

$-4\Delta H^\circ_{C-H} - 4\Delta H^\circ_{Cl-Cl}$
 $C + 4H + 8Cl$

$4\Delta H^\circ_{C-Cl} + 4\Delta H^\circ_{H-Cl}$

4 liaisons C-H
 4 liaisons Cl-Cl
 4 liaisons C-Cl
 4 liaisons H-Cl

$\Delta H_R^\circ = -4\Delta H^\circ_{C-H} - 4\Delta H^\circ_{Cl-Cl} + 4\Delta H^\circ_{C-Cl} + 4\Delta H^\circ_{H-Cl}$

$\Delta H_R^\circ = -4(-410) - 4(-242) + 4(-325,35) + 4(-930) = -413,4 \text{ kJ}$

3) $\Delta U_R = \Delta H_R - \Delta nRT$ $\Delta n = 0$ $\Delta U_R = \Delta H_R = -413,4 \text{ kJ}$

4) $\Delta G_R^\circ = \Delta H_R^\circ - \Delta S_R^\circ T$

$\Delta S_R^\circ = S^\circ(CCl_4(g)) + 4S^\circ(HCl(g)) - S^\circ(CH_4(g)) - 4S^\circ(Cl_2(g))$

$\Delta S_R^\circ = 309,74 + 4(186,81) - 186,15 - 4(222,96) = -21 \text{ J/mol K}$

$\Delta G_R^\circ = -413,4 - (-21) \cdot 10^{-3} \cdot 298 = -407,1 \text{ kJ/mol}$

$\Delta G_R^\circ < 0$ la réaction est spontanée dans les conditions standards à 298 K.

2406 2014

Première année ST SM USTHB

**pour plus d'information visité le
site : stsm-usthb.blogspot.com**