

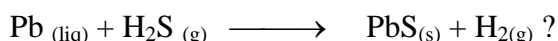
Série de TD N°3 (Thermochimie)

Ex 1. Calculer la variation d'énergie interne (ΔU) pour une mole de CH_4 de 25°C à 300°C sachant que $C_{p(\text{CH}_4)} = 5.34 + 0.0115T$ cal/mol.K

Ex 2. 1- Sachant que l'enthalpie standard de la réaction: $\text{Pb}_{(s)} + \text{H}_2\text{S}_{(g)} \longrightarrow \text{PbS}_{(s)} + \text{H}_2_{(g)}$ à 298 K est de -74 kJ . Calculer l'enthalpie standard de cette réaction à 600 K .

2- Sachant que le plomb solide fond à 600K avec une enthalpie de fusion

$\Delta H_{\text{fus}} = 5116\text{ J/mole}$, quelle est l'enthalpie de la réaction suivante à 600 K :



On donne les capacités calorifiques molaires en J/mol.K :

Pb (liq)	H ₂ S (g)	PbS _(s)	H ₂ (g)
$29.30 + 8.69 \cdot 10^{-3} T$	$29.26 + 15.67 \cdot 10^{-3} T$	$44.43 + 19.27 \cdot 10^{-3} T$	$27.79 + 2.88 \cdot 10^{-3} T$

Ex 3. Soit la réaction : $\text{C}_{(s)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)} \longrightarrow \text{CO}_2_{(g)} + 2\text{H}_2_{(g)}$

1- Calculer les chaleurs standards de réaction respectivement à pression constante (Q_p) et à volume constant (Q_v)

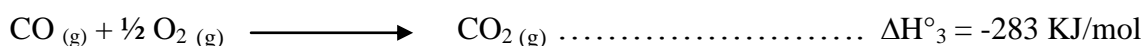
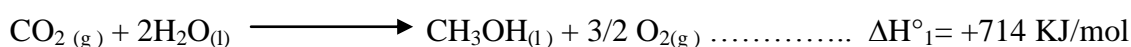
2- Calculer ces mêmes grandeurs à 300°C . Données: $\Delta H^\circ_{\text{form } 298} \text{H}_2\text{O}_{(g)} = -241.83\text{ kJ/mol}$; $\Delta H^\circ_{\text{comb}} \text{CH}_4_{(g)} = -803.40\text{ kJ/mol}$; $\Delta H^\circ_{\text{form } 298} \text{CH}_4_{(g)} = -74.85\text{ kJ/mol}$

Corps	C(s)	H ₂ O(g)	CO ₂ (g)	H ₂ (g)
Cp (J/mol.K)	8.64	33.58	37.13	28.84

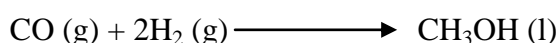
Ex 4. Calculer ΔH°_{298} pour la réaction : $\text{SO}_2_{(g)} + 1/2 \text{O}_2_{(g)} \longrightarrow \text{SO}_3_{(g)}$



Ex 5. Connaissant les enthalpies des réactions suivantes :



Calculer l'enthalpie et la variation d'énergie interne standards de cette réaction:



Ex 6. On chauffe, une masse de glace de (-10°C) à 120°C , sous la pression atmosphérique.

Calculer la variation d'enthalpie due à cette transformation.

Données : $m_1 = 1\text{ kg}$; $C_p(\text{glace}) = 2,17\text{ j/gr K}$; $C_p(\text{H}_2\text{O liq}) = 75,24\text{ j/mole K}$,

$C_p(\text{H}_2\text{O vap}) = 0,45\text{ cal/gr K}$; $\Delta H_f = 80\text{ cal/gr}$; $\Delta H_{\text{vap}} = 537\text{ cal/gr}$.

Corrigé de la série 3**Solution 1.** On sait que $dU = Q_v = nC_v dT$

$$\Delta U = Q_v = \int_{T_1}^{T_2} nC_v dT \quad n = 1 \text{ mole}$$

Comme $C_p - C_v = R$, $C_v = C_p - R$ et $R = 1.987 \text{ cal K}^{-1} \text{ mole}^{-1} \approx 2 \text{ cal K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$ On aura $C_v = C_p - 2 = 3.34 + 0.0115T$

$$\begin{aligned} \Delta U = Q_v &= \int_{298}^{573} (3.34 + 0.0115T) dT \\ &= [334.T - 0.0115.T^2/2] \end{aligned}$$

$$\Delta U = Q_v = 3.34 (573-298) - 0.0115 (573^2-298^2)/2 \quad \Delta U = Q_v = 2296 \text{ cal}$$

Solution 2. Soit la réaction: $\text{Pb}_{(s)} + \text{H}_2\text{S}_{(g)} \longrightarrow \text{PbS}_{(s)} + \text{H}_{2(g)}$ 1- Pour le calcul de ΔH_{600} , on applique la loi de Kirchhoff :

$$\Delta H_{600} = \Delta H^\circ_{298} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad \text{avec } \Delta C_p = \sum C_p (\text{produits}) - \sum C_p (\text{réactifs})$$

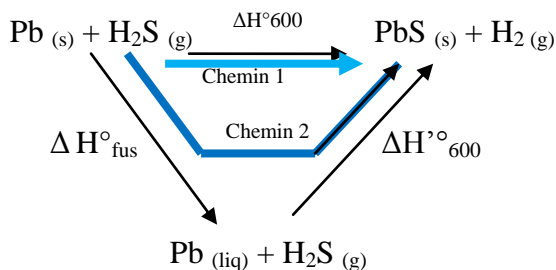
$$\Delta C_p = [C_p (\text{PbS}) + C_p (\text{H}_2)] - [C_p (\text{Pb}) + C_p (\text{H}_2\text{S})]$$

$$\Delta C_p = 13.66 - 2.21 \times 10^{-3} T \quad \text{et } \Delta H^\circ_{298} = -74 \times 10^3 \text{ J}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{600} &= \Delta H^\circ_{298} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \\ &= -74 \times 10^3 + [13.66T - 2.21 \times 10^{-3} T^2/2] \\ &= -74 \times 10^3 + [13.66(600-298) - \frac{1}{2} \times 2.21 \times 10^{-3} (600^2-298^2)] \\ \Delta H_{600} &= -74.10^3 + 12.99 = -73987 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

On obtient : $\Delta H^\circ_{600} = -74\,000 - 12.99 = -73987 \text{ J/mole}$

$$\Delta H^\circ_{600} = -73.987 \text{ KJ/mole}$$

2- Soit à déterminer l'enthalpie de la réaction ($\Delta H'^\circ_{600}$). Le schéma suivant donne :

$$\sum \Delta H_{\text{Chemin 1}} = \sum \Delta H_{\text{Chemin 2}}$$

$$\Delta H^\circ_{600} = \Delta H^\circ_{\text{fus}} + \Delta H'^\circ_{600}$$

$$\Delta H'^\circ_{600} = \Delta H^\circ_{600} - \Delta H^\circ_{\text{fus}}$$

$$\Delta H'^\circ_{600} = -73987 - 5116$$

$$\Delta H'^\circ_{600} = -79 \text{ kJ}$$

Solution 3. Soit la réaction : $C(s) + 2H_2O(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2(g)$

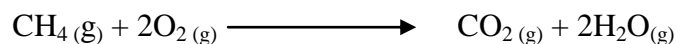
1.1. Calcul de la chaleur standard de réaction à pression constante ($\Delta H^\circ = Q_p$)

$$\Delta_r H^\circ = [\Delta H^\circ_f CO_2(g) + 2 \Delta H^\circ_f H_2(g)] - [(\Delta H^\circ_f C(s) + 2 \Delta H^\circ_f H_2O(g))] \quad (\text{Loi de Hess})$$

Comme $\Delta H^\circ_f (H_2) g = \Delta H^\circ_f (C) s = 0$ (corps simples)

$$\Delta_r H^\circ = \Delta H^\circ_f (CO_2) g - 2 \Delta H^\circ_f (H_2O) g \text{ -----} \quad (1)$$

$\Delta_f H^\circ (CO_2) g$ sera déduite de l'enthalpie de combustion du CH_4 :



$$\Delta H^\circ_{comb} (CH_4)g = \Delta H^\circ_f (CO_2)g + 2 \Delta H^\circ_f (H_2O)g - \Delta H^\circ_{form} (CH_4)g$$

$$\Delta H^\circ_f (O_2) g = 0 \text{ (corps simple)}$$

$$\Delta H^\circ_f (CO_2)g = \Delta H^\circ_{comb} (CH_4)g - 2\Delta H^\circ_f (H_2O)g + \Delta H^\circ_{form} (CH_4)g \text{ -----} \quad (2)$$

On remplace $\Delta H^\circ_f (CO_2)g$ de l'équation (2) dans (1), on aura :

$$\Delta_r H^\circ = [\Delta H^\circ_{comb} (CH_4)g - 2 \Delta H^\circ_f (H_2O)g + \Delta H^\circ_{form} (CH_4)g] - 2 \Delta H^\circ_f (H_2O)g$$

La chaleur de réaction à $P = cte$ est :

$$\Delta H^\circ_r = \Delta H^\circ_{comb} (CH_4)g - 4 \Delta H^\circ_{form} (H_2O)g + \Delta H^\circ_{form} (CH_4)g$$

$$\Delta H^\circ_r = (-803.40) - 4 \times (-241.83) + (-74.85)$$

$$\Delta H^\circ_r = +967.32 - 803.40 - 74.85$$

$$\Delta H^\circ_r = \mathbf{89 \text{ KJ}}$$

1.2. Calcul de la chaleur standard de réaction à volume constant ($\Delta U = Q_v$) :

La réaction est : $C(s) + 2 H_2O(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2(g)$

$$\Delta H^\circ_{298K} = \Delta U^\circ_{298K} + \Delta n RT$$

$$\Delta U^\circ_{298K} = \Delta H^\circ_{298K} - \Delta n RT \quad \text{avec } \Delta n = 3-2 = 1 ; \quad R = 8,314 \text{ J/ mole K}; \quad T = 298K$$

$$\Delta U^\circ_{298K} = 89 \times 10^3 - 1 \times 8.314 \times 298$$

$$\Delta U^\circ_{298K} = \mathbf{86.6 \cdot 10^3 \text{ J} = 86.6 \text{ KJ}}$$

2. 1. Calcul de ΔH_T

$$\Delta H_{573} = \Delta H^\circ_{298} + \int_{298}^{573} \Delta C_p dT \quad (\text{Loi de Kirchhoff})$$

$$\text{avec } \Delta C_p = \sum C_p (\text{produits}) - \sum C_p (\text{réactifs})$$

$$= [C_p(CO_2) + 2 \cdot C_p(H_2)] - [2 \cdot C_p(H_2O) + C_p(C)]$$

$$= (37.3 + 2 \times 28.84) - (2 \times 33.58 - 8.64) =$$

$$\Delta C_p = \mathbf{19.01 \text{ J/mol}} \quad \text{et} \quad \Delta H^\circ_{298} = \mathbf{86.6 \text{ KJ}} \quad \text{On aura :}$$

$$\Delta H_{573} = \Delta H^\circ_{298} + \int_{298}^{573} \Delta C_p dT$$

$$\Delta H_{573} = \Delta H^\circ_{298} + \Delta C_p (573 - 298) = 275 \cdot C_p = 275 \times 19.01$$

$$\Delta H_{573} = \mathbf{94.3 \text{ KJ}}$$

2.2. Calcul de ΔU_T :

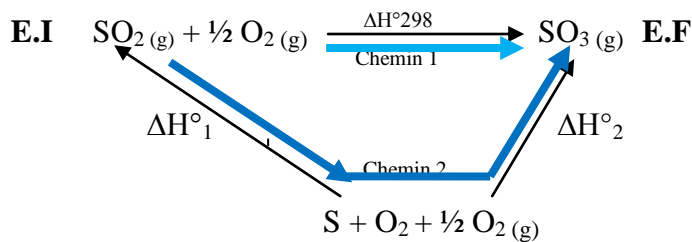
$$\Delta H^\circ_{573} = \Delta U^\circ_{573} + \Delta n RT$$

$$\Delta U^\circ_{573} = \Delta H^\circ_{573} - \Delta n RT \quad \text{avec } \Delta n = 3-2=1; \quad R=8,314 \text{ J/ mole K}; \quad T=573\text{K}$$

$$\Delta U^\circ_{573} = 94.3 \times 10^3 - 1 \times 8.314 \times 573$$

$$\Delta U^\circ_{573} = \mathbf{89.54 \cdot 10^3 \text{ J} = 89.54 \text{ KJ}}$$

Solution 4. Formons le cycle suivant :



Méthode 1: $\sum \Delta H^\circ_{\text{chemin1}} = \sum \Delta H^\circ_{\text{chemin2}}$ **E.I** : Etat initial ; **E.F** : Etat final

$$\Delta H^\circ_{298} = -\Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2$$

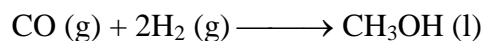
$$\Delta H^\circ_{298} = +70.96 + (-94.48) = -19.52 \text{ kcal/mol} \quad \Delta H^\circ_{298} = \mathbf{-19.52 \text{ kcal/mol}}$$

Méthode 2: $\sum \Delta H^\circ_{(\text{cycle})} = 0$ ou $\oint \Delta H^\circ = 0$

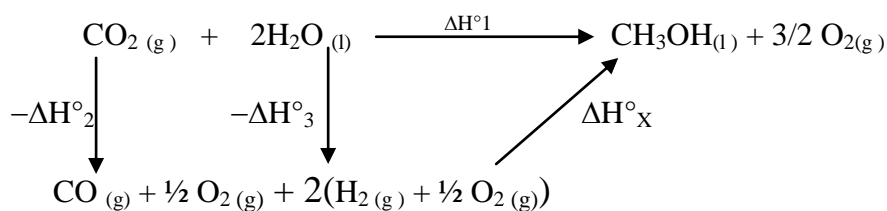
$$\Delta H^\circ_{298} - \Delta H^\circ_2 + \Delta H^\circ_1 = 0 \quad \Delta H^\circ_{298} = \Delta H^\circ_2 - \Delta H^\circ_1$$

$$\Delta H^\circ_{298} = \mathbf{-19.52 \text{ kcal/mol}}$$

Solution 5. Calcul de l'enthalpie standard de la réaction ci- dessous:



Formons le cycle suivant



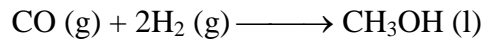
$$\sum \Delta H^\circ_{\text{chemin1}} = \sum \Delta H^\circ_{\text{chemin2}}$$

$$\Delta H^\circ_1 = -\Delta H^\circ_2 - 2 \Delta H^\circ_3 + \Delta H^\circ_X$$

$$\Delta H^\circ_X = \Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2 + 2 \Delta H^\circ_3$$

$$\Delta H^\circ_X = +714 - 283 - 2 \times 285.8$$

$$\Delta H^\circ_X = \mathbf{-140,6 \text{ KJ/mol}}$$

Calcul de la variation d'énergie interne standard de la réaction :

$$\Delta H^\circ_{298\text{K}} = \Delta U^\circ_{298\text{K}} + \Delta n RT$$

$$\Delta U^\circ_{298\text{K}} = \Delta H^\circ_{298\text{K}} - \Delta n RT \quad \Delta n = 0 - (2+1) = -3 \quad R = 8,314 \text{ J/ mole K; } T = 298\text{K}$$

$$\Delta U^\circ_{298\text{K}} = -140.2 \times 10^3 - (-3) \times 8.314 \times 298$$

$$\Delta U^\circ_{298\text{K}} = -140.2 \times 10^3 + 7432.7 = -132767.3 \text{ J/mol} \quad \Delta U^\circ_{298\text{K}} = \mathbf{-132.8 \text{ KJ/mol}}$$

Solution 6. Nous avons un chauffage de -10°C à 120°C d'une masse d'eau de l'état solide (glace) à l'état vapeur selon le schéma suivant :

Glace	Glace	Glace	Liquide	Liquide	Vapeur
---- Chauffage ----	---- Fusion ----	---- Chauffage ----	---- Vaporisation ----	-- Chauffage --	
-10°C	0°C	0°C	100°C	100°C	120°C

La variation d'enthalpie de la transformation est :

$$\Delta H = \int_{263}^{273} mC_p(\text{glace}) dT + m \Delta H_f + \int_{273}^{373} mC_p(\text{liq}) dT + \Delta H_{\text{vap}} + \int_{373}^{393} mC_p(\text{vap}) dT$$

$$\Delta H = mC_{p \text{ glace}} [273-263] + m \Delta H_{\text{Fusion}} + mC_{p \text{ liq}} [373-273] + m\Delta H_{\text{vap}} + mC_{p \text{ vap}} [393-373]$$

App. Num :

On convertit les kg en gr, les joules en cal et les moles en gr, on aura :

$$\Delta H = 10^3 \times (2.17/4.18) \times [273-263] + 10^3 \times 80 + 10^3 \times (75,24 / 4.18) / 18 \times [373-273] + 10^3 \times 537 + 10^3 \times 0.45 \times [393-373]$$

$$\Delta H = 10^3 \times 0.52 \times 10 + 10^3 \times 80 + 10^3 \times 1 \times 100 + 10^3 \times 537 + 10^3 \times 0.45 \times 20$$

$$\Delta H = 10^3 (5.2 + 80 + 100 + 537 + 9) = 731.2 \times 10^3 \text{ cal}$$

$$\Delta H = \mathbf{731.2 \text{ Kcal.}}$$