

Définitions et notions devant être acquises : Loi de Mariotte - Premier principe de la thermodynamique - Travail (W) - Quantité de chaleur (Q) - Variation d'énergie interne (ΔU) - Variation d'enthalpie (ΔH) - Capacité thermique - Relation de Meyer – Détente - Compression – Réversible – Irréversible – Isotherme – Isochore – Isobare – Adiabatique – Sublimation – Condensation – Vaporisation – Liquéfaction – Fusion – Solidification - Enthalpie molaire standard de formation (Δh_f°) - Enthalpie standard d'une réaction (ΔH_r°) - Loi de Hess - Loi de Kirchhoff - Energie de liaison - Méthode de cycle.

A. Application du premier principe de la thermodynamique aux gaz parfaits :

Exercice I. A. 1.

Donner les dimensions de la constante des gaz parfaits (R) et déterminer sa valeur lorsqu'elle est exprimée :

1. en L. atm.mol⁻¹. K⁻¹
2. en J. mol⁻¹. K⁻¹
3. en L. mm de Hg.mol⁻¹. K⁻¹
4. en cal. mol⁻¹.K⁻¹

Exercice I. A. 2.

On trouve qu'une masse de 0,896 g d'un composé gazeux ne contenant que de l'azote et de l'oxygène occupe un volume de 524 cm³ à la pression de 730 mm de Hg et à la température de 28°C. Quelles sont la masse molaire et la formule chimique de ce composé ?

Exercice I. A. 3.

Un mélange de gaz est constitué de 0,2 g de H₂; 0,21g de N₂ et 0,51g de NH₃ sous la pression d'une atmosphère et à une température de 27°C.

Calculer :

1. les fractions molaires.
2. la pression partielle de chaque gaz.
3. le volume total.

Données : M(H) = 1g mol⁻¹ et M(N) = 14g mol⁻¹

Exercice I. A. 4.

L'air ordinaire est un mélange gazeux qui contient des impuretés variables selon le lieu de prélèvement. On peut ainsi citer comme constituants toujours présents :

N_2 (78%) ; O_2 (21%) ; Ar (0,94%) ; CO_2 (0,03%) ; H_2 (0,01%)

Ne (0,0012%) et He (0,0004%)

Entre parenthèses sont indiqués les pourcentages volumiques approximatifs dans l'air sec (sans vapeur d'eau). La proportion de vapeur d'eau est très variable (ordre de grandeur de 1%).

Calculer les masses de O_2 et de CO_2 contenues dans un litre d'air sec à 300K sous une atmosphère, d'après les pourcentages indiqués ci-dessus et en supposant que les gaz sont parfaits.

Exercice I. A. 5.

Soit une masse de 80g de mélange gazeux d'azote et de méthane, formée de 31,14% en poids d'azote et occupant un volume de 0,995 litres à 150°C.

1. Calculer la pression totale du mélange gazeux.
2. Calculer les pressions partielles de chacun des gaz.

Exercice I. A. 6.

Déterminer le travail mis en jeu par 2 litres de gaz parfait maintenus à 25°C sous la pression de 5 atmosphères (état 1) qui se détend de façon isotherme pour occuper un volume de 10 litres (état 2)

- a) de façon réversible.
- b) de façon irréversible.

A la même température le gaz est ramené de l'état 2 à l'état 1. Déterminer le travail mis en jeu lorsque la compression s'effectue

- c) de façon réversible.
- d) de façon irréversible.

Exercice I. A. 7.

Une mole de gaz parfait à une température initiale de 298K se détend d'une pression de 5 atmosphères à une pression de 1 atmosphère. Dans chacun des cas suivants :

1. détente isotherme et réversible
2. détente isotherme et irréversible
3. détente adiabatique et réversible
4. détente adiabatique et irréversible

Calculer :

- a) la température finale du gaz
- b) la variation de l'énergie interne du gaz
- c) le travail effectué par le gaz
- d) la quantité de chaleur mise en jeu
- e) la variation d'enthalpie du gaz

On donne : $C_v = 3R/2$ et $C_p = 5R/2$

Remarque : Pour les cas des transformations adiabatiques réversibles et irréversibles (cas 3 et 4), on établira les relations servant aux calculs.

B. Application du premier principe de la thermodynamique aux corps purs :

Exercice I. B. 1.

Calculer la variation d'enthalpie lorsqu'une mole d'iode passe de 300K à 500K sous la pression d'une atmosphère. On donne les chaleurs molaires des corps purs :

$$C_p (\text{I}_2, \text{solide}) = 5,4 \text{ cal. mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$C_p (\text{I}_2, \text{liquide}) = 19,5 \text{ cal. mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$C_p (\text{I}_2, \text{gaz}) = 9,0 \text{ cal. mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

Les enthalpies molaires de changement de phases (chaleurs latentes) :

$$\Delta h^\circ_{\text{vaporisation}, 475\text{K}} = 6,10 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta h^\circ_{\text{fusion}, 387\text{K}} = 3,74 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Exercice I. B. 2.

Calculer la variation d'enthalpie et de l'énergie interne de 10g de glace dont la température varie de -20°C à 100°C sous la pression d'une atmosphère.

On donne les chaleurs massiques des corps purs :

$$C_p (\text{H}_2\text{O}, \text{solide}) = 0,5 \text{ cal. g}^{-1} \text{K}^{-1} \quad V (\text{H}_2\text{O}, \text{solide}) = 19,6 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$$

$$C_p (\text{H}_2\text{O}, \text{liquide}) = 1 \text{ cal. g}^{-1} \text{K}^{-1} \quad V (\text{H}_2\text{O}, \text{liquide}) = 18 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$$

Les enthalpies massiques de changement de phases :

$$\Delta H_{\text{fusion}, 273\text{K}}^{\circ} (\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 80 \text{ cal.g}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{vaporisation}, 373\text{K}}^{\circ} (\text{H}_2\text{O}, \text{liquide}) = 539 \text{ cal.g}^{-1}$$

Exercice I. B. 3.

Une mole de $\text{N}_2(\text{g})$, considérée comme un gaz parfait est portée de 20°C à 100°C .

- Calculer la quantité de chaleur Q reçue par ce système, sa variation d'énergie interne et sa variation d'enthalpie dans les 2 cas suivants :
 - lorsque la transformation est isochore
 - lorsque la transformation est isobare

On donne $C_p (\text{N}_2, \text{g}) = 33 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et $R = 8,31 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Exercice I. B. 4.

Calculer la température finale de l'eau liquide lorsqu'on mélange de façon adiabatique une mole de glace à -15°C avec quatre moles d'eau à 25°C .

On donne : L'enthalpie de fusion de glace :

$$\Delta h_{\text{fusion}, 273\text{K}}^{\circ} (\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 6,056 \text{ kJ. mol}^{-1}.$$

Les capacités thermiques molaires :

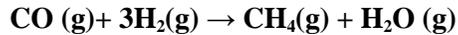
$$C_p (\text{H}_2\text{O}, \text{glace}) = 37,62 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$C_p (\text{H}_2\text{O}, \text{liquide}) = 75,24 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

C. Application du premier principe de la thermodynamique aux réactions chimiques :

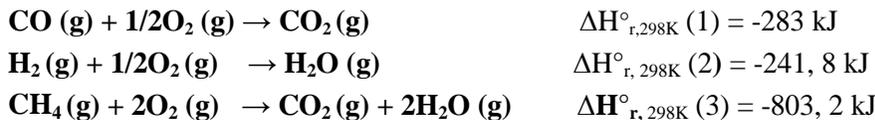
Exercice I. C. 1.

Calculer l'enthalpie standard $\Delta H_{r, 298\text{K}}^{\circ}$ de la réaction suivante :



- a) En déduire la valeur de l'énergie interne $\Delta U_{r, 298\text{K}}^{\circ}$ de la même réaction.
- b) Cette réaction est-elle endothermique ou exothermique?

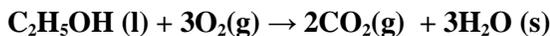
On donne les enthalpies standards des réactions de combustion $\Delta H_{r, 298\text{K}}^{\circ}$ de CO , de H_2 et de CH_4 :



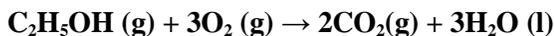
Exercice I. C. 2.

Calculer la différence entre la chaleur de réaction à volume constant et la chaleur de réaction à pression constante dans les deux cas suivants :

a) à la température de 0°C :

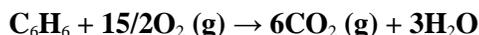


b) à la température de 25°C :



Exercice I. C. 3.

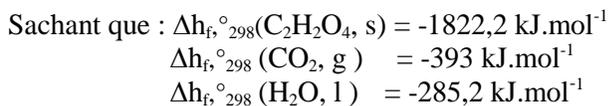
Nous avons trouvé pour la réaction suivante, à la température de 18°C et à la pression atmosphérique, une différence entre l'enthalpie et l'énergie interne de la réaction ($\Delta H - \Delta U$) de -0,9 kcal.



Le benzène et l'eau ont-ils été pris à l'état gazeux ou liquide ?

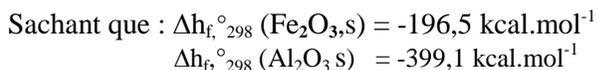
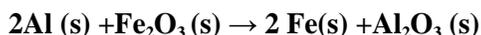
Exercice I. C. 4.

Calculer la chaleur de combustion $\Delta H_{r,298\text{K}}^\circ$ de l'acide oxalique solide ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4, \text{s}$) à 25°C et la pression atmosphérique, en utilisant les enthalpies molaires standards de formation.



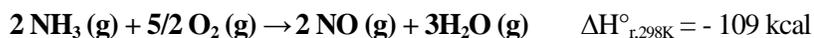
Exercice I. C. 5.

Calculer l'enthalpie standard de réduction de l'oxyde de fer (III) par l'aluminium à 25°C.



Exercice I. C. 6.

On considère l'oxydation de l'ammoniac par l'oxygène selon le schéma réactionnel :



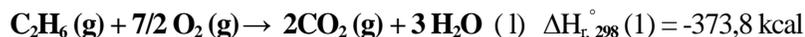
Calculer l'enthalpie molaire standard de formation de $\text{NH}_3 (\text{g})$ connaissant les enthalpies molaires standards de formation de $\text{NO} (\text{g})$ et de $\text{H}_2\text{O} (\text{g})$.

On donne :

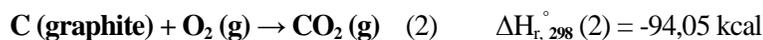
$$\Delta h_{f,298\text{K}}^\circ (\text{NO},\text{g}) = 21,5 \text{ kcal.mol}^{-1} \text{ et } \Delta h_{f,298\text{K}}^\circ (\text{H}_2\text{O},\text{g}) = -58,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Exercice I. C. 7.

Considérant la combustion de l'éthane $\text{C}_2\text{H}_6 (\text{g})$ à 25°C et sous une atmosphère :



Connaissant l'enthalpie molaire standard de formation du dioxyde de carbone et de l'eau liquide :

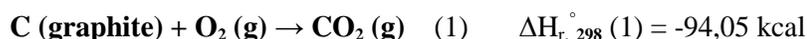


En déduire la chaleur molaire standard de formation de l'éthane $\Delta h_{f,298}^\circ (\text{C}_2\text{H}_6, \text{g})$

Exercice I. C. 8.

L'enthalpie molaire de combustion de méthane à 25°C et sous une atmosphère est égale à $-212,8 \text{ kcal}$.

Connaissant les enthalpies des réactions suivantes :



- a) Calculer l'enthalpie molaire standard de formation du méthane gazeux $\Delta h_{f,298}^\circ (\text{CH}_4,\text{g})$.
- b) Calculer l'enthalpie molaire de combustion du méthane sous une atmosphère et à la température de 1273 K , en utilisant la méthode du cycle et la loi de Kirchhoff.

On donne les chaleurs molaires (supposées constantes entre 298 et 1273K) des corps suivants :

$$C_p(\text{CH}_4, \text{g}) = 13,2 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$C_p(\text{O}_2, \text{g}) = 7,6 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$C_p(\text{CO}_2, \text{g}) = 11,2 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

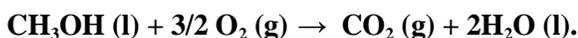
$$C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 9,2 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 18,0 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

L'enthalpie de vaporisation de l'eau est : $\Delta h_{\text{vap}, 373}^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 9,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$

Exercice I. C. 9.

La combustion totale d'une mole de méthanol liquide dans les conditions standards de pression et de température, libère 725,2 kJ selon la réaction suivante :



1. Calculer l'enthalpie molaire standard de formation du méthanol liquide.

On donne les enthalpies molaires standards de formations de $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ et de $\text{CO}_2(\text{g})$.

$$\Delta h_{\text{f}, 298}^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta h_{\text{f}, 298}^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = -393,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

2. Calculer l'enthalpie de cette réaction à 60°C.
3. Calculer la chaleur de cette réaction à 127°C et à pression d'une atmosphère sachant qu'à cette pression, le méthanol bout à 64,5°C et l'eau à 100°C et que les chaleurs de vaporisations sont :

$$\Delta h_{\text{vap}, 373}^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 44 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta h_{\text{vap}, 337,5}^\circ(\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}) = 35,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

On donne les chaleurs molaires à pression constante:

$$C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 75,2 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 38,2 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$C_p(\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}) = 81,6 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

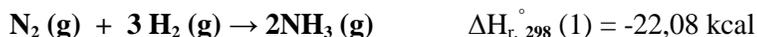
$$C_p(\text{CH}_3\text{OH}, \text{g}) = 53,5 \text{ J mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$C_p(\text{O}_2, \text{g}) = 34,7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$C_p(\text{CO}_2, \text{g}) = 36,4 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

Exercice I. C. 10.

A 25°C l'enthalpie de la réaction suivante est de -22,8 kcal.



Calculer en fonction de la température l'enthalpie de la réaction sachant que les chaleurs molaires sont :

$$C_p (\text{N}_2, \text{g}) = 6,85 + 0,28 \cdot 10^{-3} T$$

$$C_p (\text{NH}_3, \text{g}) = 5,72 + 8,96 \cdot 10^{-3} T$$

$$C_p (\text{H}_2, \text{g}) = 6,65 + 0,52 \cdot 10^{-3} T$$

Nous supposons qu'il n'y a pas de changement de phases dans cet intervalle de température.

Exercice I. C. 11.

Détermination approchée d'une température de flamme.

Calculer la température de la flamme de CO brûlant dans l'air. Les gaz initiaux sont pris à 298K.

On donne les enthalpies molaires standards de formation.

$$\Delta h_{f, 298} (\text{CO}_2, \text{g}) = -94,05 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta h_{f, 298} (\text{CO}, \text{g}) = -26,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

On donne également les chaleurs molaires à pression constante en $\text{cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

$$C_p (\text{CO}_2, \text{g}) = 7,3 + 47,8 \cdot 10^{-4} T$$

$$C_p (\text{N}_2, \text{g}) = 6,5 + 10^{-3} T$$

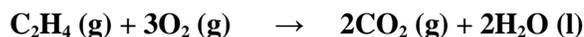
On suppose qu'on effectue une telle réaction à 298K dans une enceinte adiabatique. La chaleur fournie par la combustion, sert à élever la température des produits de la réaction.

On prend pour réaction de combustion la réaction suivante :



Exercice I. C. 12.

La combustion d'une mole d'éthylène dans les conditions standards suivant l'équation fournit au milieu extérieur 1387,8 kJ.



En utilisant les enthalpies molaires standards de formation et les énergies des liaisons ainsi que l'enthalpie de sublimation du carbone $C(s) \rightarrow C(g)$

$$\Delta h_{\text{sub}}^{\circ}(C, s) = 171,2 \text{ kcal mol}^{-1}, \Delta h_{f,298}^{\circ}(CO_2, g) = -393 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ et}$$

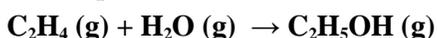
$$\Delta h_{f,298}^{\circ}(H_2O, l) = -284,2 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

1. Calculer l'enthalpie molaire standard de formation de $C_2H_4(g)$.
2. Calculer l'énergie de liaison $C = C$ dans $C_2H_4(g)$

Liaison	H-H	C-H	C-C
Δh_{298}° (liaison) (kJ.mol ⁻¹)	- 434,7	- 413,8	- 263,3

Exercice I. C. 13.

Calculer l'enthalpie standard de la réaction suivante :



- a) à partir des enthalpies molaires standards de formation.
- b) à partir des énergies de liaisons.
- c) donner une explication aux résultats trouvés.

On donne : $\Delta h_{f,298}^{\circ}(C_2H_4, g) = 33,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$

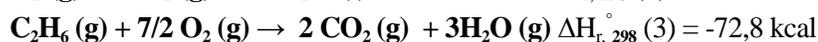
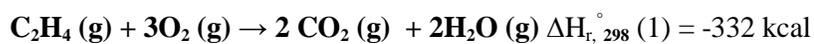
$$\Delta h_{f,298}^{\circ}(C_2H_5OH, g) = -275,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta h_{f,298}^{\circ}(H_2O, g) = -242,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

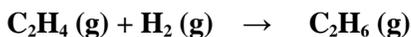
Liaison	H-H	C-H	C-C	O-H	C-O	C=C
Δh_{298}° (liaison) (kJ.mol ⁻¹)	- 434,7	- 413,8	- 263,3	- 459,8	- 313,5	- 611,8

Exercice I. C. 14.

On donne dans les conditions standards les réactions de combustion suivantes :



1. Déterminer la chaleur standard $\Delta H_{r,298}^{\circ}(4)$ de la réaction suivante :



2. Calculer la chaleur de la formation de C_2H_6 (g).

On donne : $\Delta h_{f,298}^\circ (C_2H_4, g) = 8,04 \text{ kcal mol}^{-1}$

3. En utilisant le cycle de Hess, déterminer la chaleur de formation de la liaison C-C

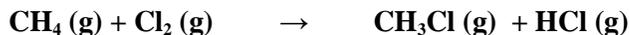
On donne : $\Delta h_{\text{sublimation}}^\circ (C,s) = 171,2 \text{ kcal mol}^{-1}$

$$\Delta h_{298}^\circ (H-H) = -104 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta h_{298}^\circ (C-H) = -99,5 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Exercice I. C. 15.

Soit la réaction suivante à 298K



1. Calculer son enthalpie standard de réaction $\Delta H_{r,298}^\circ$

2. Calculer l'énergie de la liaison C-H à 298 K

3. Calculer l'enthalpie molaire standard de sublimation du carbone à 298K.

On donne :

$$\Delta h_{f,298}^\circ (CH_4, g) = -17,9 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta h_{f,298}^\circ (CH_3Cl, g) = -20 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta h_{f,298}^\circ (HCl, g) = -22 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta h_{298}^\circ (Cl-Cl) = -58 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta h_{298}^\circ (C-Cl) = -78 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta h_{298}^\circ (H-Cl) = -103 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta h_{298}^\circ (H-H) = -104 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Exercices corrigés

du premier principe de la thermodynamique

A. Application du premier principe de la thermodynamique aux gaz parfaits :

Exercice I. A. 1.

D'après la loi du gaz parfait, dans les conditions normales de pression et de température ($P = 1\text{atm}$, $T = 273\text{K}$), une mole de gaz parfait occupe un volume de 22,4 litres.

$$PV = nRT \text{ avec } n = 1\text{mol}, T = 273\text{K}, \\ P = 1\text{atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mm Hg et } V = 22,4 \text{ L}$$

1. Constante R en $\text{L.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

$$R = \frac{PV}{nT} \qquad R = \frac{1\text{atm} \cdot 22,4\text{L}}{1\text{mol} \cdot 273\text{K}}$$

$$R = 0,082 \text{ L.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

2. Constante R en $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ avec $1\text{joule} = 1\text{Pa.m}^3$

$$R = \frac{PV}{nT} \qquad R = \frac{1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 22,410^{-3} \text{ m}^3}{1\text{mol} \cdot 273\text{K}}$$

$$R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

3. Constante R en $\text{L.mm de Hg.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

$$R = \frac{PV}{nT} \qquad R = \frac{760\text{mmHg} \cdot 22,4\text{L}}{1\text{mol} \cdot 273\text{K}}$$

$$R = 62,36 \text{ L.mmHg mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

4. Avec $1\text{cal} = 4,18 \text{ J} \Rightarrow R = 8,31 / 4,18 \quad R = 1,99 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Exercice I. A. 2.

La masse molaire du composé gazeux est : $M_i = m_i / n_i$

m_i = masse du gaz ; M_i = masse molaire et n_i = le nombre de moles

Soit

$$n_i = \frac{RT}{PV} \quad M_i = m_i / n_i$$
$$M = \frac{mRT}{PV} \quad M = \frac{0,896.62,36.(273 + 28)}{730.0,524}$$
$$M = 43,97 \text{ g/mol.}$$

Le composé a pour formule chimique N_xO_y avec $M = 14.x + 16.y$
x et y étant des entiers, le couple qui convient est $x = 2$ et $y = 1 \Rightarrow$
La formule chimique est N_2O

Exercice I. A. 3.

Soit : m_i = masse du gaz ; M_i = masse molaire et n_i = le nombre de moles
avec $n_i = m_i / M_i$

1. Nombre de moles de H_2	$n_{H_2} = 0,2/2 = 0,1 \text{ mol.}$
Nombre de moles de N_2	$n_{N_2} = 0,21/28 = 0,0075 \text{ mol}$
Nombre de moles de NH_3	$n_{NH_3} = 0,51/17 = 0,03 \text{ mol}$

$$\chi_i = n_i / \sum_i n_i ; \quad \sum_i n_i = n_{H_2} + n_{N_2} + n_{NH_3}$$
$$\sum_i n_i = 0,1375 \text{ mol.} \quad \sum_i \chi_i = 1$$

(χ_i = fraction molaire de chaque gaz et $\sum_i n_i$ = nombre de moles total)

Fraction molaire de H_2 est : $\chi_{H_2} = n_{H_2} / \sum_i n_i$
 $\chi_{H_2} = 0,1 / 0,1375$
 $\chi_{H_2} = 0,727$

Fraction molaire de N_2 est : $\chi_{N_2} = n_{N_2} / \sum_i n_i$
 $\chi_{N_2} = 0,0075 / 0,1375$
 $\chi_{N_2} = 0,055$

Fraction molaire de NH_3 est : $\chi_{NH_3} = n_{NH_3} / \sum_i n_i$
 $\chi_{NH_3} = 0,03 / 0,1375$
 $\chi_{NH_3} = 0,218$

2. La pression partielle de chaque gaz P_i est :
 $P_i = \chi_i P_T ;$
Avec $P_T = \sum_i P_i = 1 \text{ atm.}$

La pression partielle de H_2 est : $P_{H_2} = \chi_{H_2} \cdot P_T$
 $P_{H_2} = 0,727 \text{ atm}$

La pression partielle de N_2 est : $P_{N_2} = \chi_{N_2} \cdot P_T$
 $P_{N_2} = 0,055 \text{ atm.}$

La pression partielle de NH_3 est : $P_{NH_3} = \chi_{NH_3} \cdot P_T$
 $P_{NH_3} = 0,218 \text{ atm.}$

3. En supposant que le mélange est un gaz parfait on a : $PV = \sum_i n_i RT$

$$V = \frac{\sum_i n_i RT}{P} \quad V = 3,38 \text{ litres.}$$

Exercice I. A. 4.

Calculons le nombre de moles de O_2 et de CO_2 contenu dans un litre d'air.

En général, le pourcentage volumique d'un gaz à pression et à température constantes est égal au pourcentage molaire :

$$PV_i = n_i RT, \quad PV_t = n_t RT \quad \Rightarrow V_i / V_t = n_i / n_t$$

$$\Rightarrow (V_i / V_t) \cdot 100 = (n_i / n_t) \cdot 100$$

$$n(O_2) = \left(\frac{V_i}{V_t}\right) \cdot n_t = \left(\frac{V_i}{V_t}\right) \frac{P_t V_t}{RT}$$

$$n(O_2) = \left(\frac{21}{100}\right) \cdot n_t = \left(\frac{21}{100}\right) \frac{1.1}{0,082.300} = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m(O_2) = n(O_2) \cdot M(O_2)$$

$$m(O_2) = 0,5 \cdot 10^{-3} \cdot 32 = 0,27 \text{ g}$$

$$m(O_2) = 0,27 \text{ g}$$

$$m(CO_2) = \left(\frac{0,03}{100}\right) \frac{1.1}{0,082.300} \cdot 44 = 5,4 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$

$$m(CO_2) = 5,4 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$

Dans un litre d'air il y a 0,27 g d'oxygène et $5,4 \cdot 10^{-4}$ g de dioxyde de carbone

Exercice I. A. 5.

On suppose que le mélange est un gaz parfait :

$$P_t = \frac{n_t RT}{V}$$

$$1. \quad n_t = n_{N_2} + n_{CH_4}$$

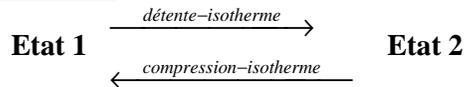
Dans une masse de 80g du mélange, nous avons 31,14% en poids d'azote ce qui correspond à 24,912 g de N₂ et (80- 24,912)g de CH₄.

Avec n_{N2} = 0,88mol et n_{CH4} = 3,44mol => P_t = 151,049 atm.

$$2. P_{N_2} = \frac{n_{N_2} \cdot P_T}{n_t}$$

P_{N2} = 31 atm. ; P_{CH4} = 120,06 atm.

Exercice I. A. 6.



V₁ = 2 litres

V₂ = 10 litres

T₁ = 298K

T₂ = T₁ = 298K

P₁ = 5atm.

P₂ = ? atm.

à T = constante, nous avons : P₁ V₁ = P₂ V₂ = nRT₁

=> P₂ = P₁ V₁ / V₂ = 1 atm. => P₂ = 1 atm.

a) Travail mis en jeu pour la détente réversible isotherme :

P_{ext} = P_{gaz} à chaque instant (transformation très lente)

$$W_{rev}(1 \rightarrow 2) = -\int_1^2 P_{ext} dV = -\int_1^2 P_{gaz} dV = -\int_1^2 \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = -P_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W_{rev}(1 \rightarrow 2) = (-5 \cdot 1,013 \cdot 10^5) \cdot 2 \cdot 10^{-3} \cdot \ln 10/2 = -1630,4J$$

P en Pascal et V en m³ => P.V en Joules

$$W_{rev}(1 \rightarrow 2) = -1630,4J$$

b) Travail mis en jeu pour la détente irréversible isotherme :

P_{ext} = P_{final} = Constante (transformation rapide)

**On prend le cas d'une transformation isochore suivie d'une isobare.
Dans ce cas le travail est celui de la transformation isobare**

$$W_{irrev}(1 \rightarrow 2) = -\int_1^2 P_{ext} dV = -\int_1^2 P_{gaz} dV = -\int_1^2 P_{final} dV = -P_{final} \int_1^2 dV = -P_2(V_2 - V_1)$$

$$P_{ext} = P_{final} = P_2 = \text{Cte}$$

$$W_{irrev}(1 \rightarrow 2) = -1.1013 \cdot 10^5 \cdot (10 - 2) \cdot 10^{-3} = -810,4 \text{ J}$$

Remarque : On récupère moins de travail quand le gaz se détend d'une manière irréversible.

c) Travail mis en jeu pour la compression réversible isotherme :

$$P_{ext} = P_{gaz} \text{ à chaque instant (transformation très lente)}$$

$$W_{rev}(2 \rightarrow 1) = -\int_2^1 P_{ext} dV = -\int_2^1 P_{gaz} dV = -\int_2^1 \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) = P_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W_{rev}(2 \rightarrow 1) = 1630,4 \text{ J}$$

d) Travail mis en jeu pour la compression irréversible isotherme :

$$P_{ext} = P_{final} \text{ transformation rapide} = \text{Cte}$$

On prend le cas d'une transformation isochore suivie d'une isobare. Dans ce cas le travail est celui de la transformation isobare.

$$W_{irrev}(1 \rightarrow 2) = -\int_2^1 P_{ext} dV = -\int_2^1 P_{gaz} dV = -\int_2^1 P_{final} dV = -P_{final} \int_2^1 dV = -P_1(V_1 - V_2)$$

$$W_{irrev}(2 \rightarrow 1) = 4052 \text{ J}$$

La compression irréversible demande beaucoup plus de travail.

Exercice I. A. 7.

1. Détente isotherme et réversible :

a) Température finale du gaz :

$$T_2 = T_1 = 298 \text{ K} \quad \text{transformation isotherme}$$

b) Variation de l'énergie interne du gaz pendant la détente isotherme :

$$\Delta U = 0 \quad \text{transformation isotherme}$$

c) Travail effectué par le gaz pendant la détente isotherme :

$$W_{rev}(1 \rightarrow 2) = -\int_1^2 P_{ext} dV = -\int_1^2 P_{gaz} dV = -\int_1^2 \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = -P_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W_{rev} = -\int_1^2 P_1 dV = nRT \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

$$W_{rev} = 8,31 \cdot 298 \ln 1/5$$

$$W_{rev} (1 \rightarrow 2) = -3985,6 \text{ J}$$

d) Quantité de chaleur Q mise en jeu pendant la détente isotherme :

$$\Delta U = Q + W \quad Q = -W \text{ puisque } \Delta U = 0$$

$$Q (1 \rightarrow 2) = 3985,6 \text{ J}$$

e) Variation d'enthalpie du gaz pendant la détente isotherme :

$$H = U + PV \Rightarrow dH = dU + d(PV)$$

$$\text{Or } d(PV) = 0 \text{ (détente isotherme)} \quad \Rightarrow \Delta H = 0$$

2. Détente isotherme et irréversible

a) Température finale du gaz est :

$$T_2 = T_1 = 298\text{K (transformation isotherme)}$$

b) Variation de l'énergie interne du gaz pendant la détente isotherme irréversible :

$$\Delta U = 0 \text{ transformation isotherme}$$

c) Travail effectué par le gaz pendant la détente isotherme irréversible:

$$W_{irrev} (1 \rightarrow 2) = -\int_1^2 P_{ext} dV = -\int_1^2 P_{gaz} dV = -\int_1^2 P_{final} dV$$

$$= -P_{final} \int_1^2 dV = -P_2 (V_2 - V_1)$$

$$W_{irrev} (1 \rightarrow 2) = -P_2 (RT/P_2 - RT/P_1)$$

$$W_{irrev} (1 \rightarrow 2) = -1981 \text{ J}$$

d) Quantité de chaleur Q mise en jeu pendant la détente isotherme irréversible :

$$\Delta U = Q + W \quad Q = -W \text{ puisque } \Delta U = 0$$

$$Q = 1981 \text{ J}$$

e) Variation d'enthalpie du gaz pendant la détente isotherme irréversible :

$$\Delta H = 0 \text{ (détente isotherme)}$$

3. Détente adiabatique réversible

a) Température finale du gaz :

$$dU = CvdT = \delta W + \delta Q \text{ car } \delta Q = 0$$

$$C_v dT = -PdV = -\frac{RT}{V} dV \text{ pour une mole}$$

$C_v dT = -(C_p - C_v) T dV/V$ car pour un gaz parfait $C_p - C_v = R$ et $\gamma = C_p/C_v$

$$dT/T = -((C_p - C_v)/C_v) dV/V = (1 - \gamma) dV/V$$

$$dT/T = (1 - \gamma) dV/V$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{constante} \quad (PV/R)V^{\gamma-1} = \text{constante}$$

$$PV^\gamma = R \text{ constante} \Rightarrow PV^\gamma = \text{constante.}$$

b) En remplaçant V par $\frac{RT}{P}$, dans l'expression PV^γ , nous obtenons :

$$P_1^{1-\gamma} T_1^\gamma = P_2^{1-\gamma} T_2^\gamma$$

$$\text{Soit } T_2 = T_1 (P_1/P_2)^{1/\gamma}$$

Pour le gaz monoatomique, nous avons : $C_v = 3R/2$ et $C_p = 5R/2 \Rightarrow \gamma = 5/3$

$$T_2 = T_1 (P_1/P_2)^{0,4} = 156,5K$$

c) La variation de l'énergie interne pour la détente adiabatique réversible est :

$$\Delta U = C_v (T_2 - T_1)$$

$$\Delta U = 3/2(156,5 - 298).8,31 = -1764 \text{ J.mol}^{-1}$$

d) La quantité de chaleur pour la détente adiabatique réversible est : $Q = 0$

e) Le travail mis en jeu pendant pour la détente adiabatique réversible est : $\Delta U = W$

$$W = -1764 \text{ J.mol}^{-1}$$

f) La variation d'enthalpie pour la détente adiabatique réversible est :

$$\Delta H = C_p (T_2 - T_1)$$

$$\Delta H = -2940 \text{ J.mol}^{-1}$$

4. Détente adiabatique irréversible

a) Température finale du gaz:

$$\delta Q = 0 \Rightarrow dU = \delta W \Rightarrow C_v dT = -PdV$$

$$C_v (T_2 - T_1) = -P_2(V_2 - V_1) = -P_2 R (T_2/P_2 - T_1/P_1)$$

$$\Rightarrow T_2 = 203K (T_{\text{irr}} > T_{\text{rev}})$$

b) La variation de l'énergie interne pour la détente adiabatique irréversible est : $\Delta U = C_v (T_2 - T_1)$

$$\Delta U = 3/2. 8,31 (203 - 298) = -1184 \text{ J.mol}^{-1}$$

c) La quantité de chaleur pour la détente adiabatique irréversible est :

$$Q = 0$$

d) Travail mis en jeu pour la détente adiabatique réversible

$$\Delta U = W + Q$$

$$\Delta U = W$$

$$W = - 1184 \text{ Jmol}^{-1}$$

e) La variation d'enthalpie pour la détente adiabatique réversible est :

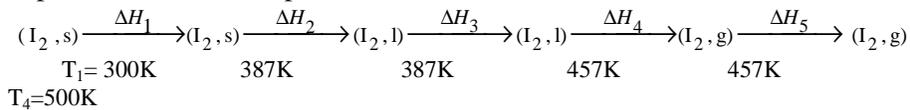
$$\Delta H = C_p (T_2 - T_1)$$

$$\Delta H = - 1974 \text{ J.mol}^{-1}$$

B. Application du premier principe de la thermodynamique aux corps purs :

Exercice I. B. 1.

La variation d'enthalpie lorsque une mole d'iode passe de 300K à 500K sous la pression d'une atmosphère.



L'enthalpie d'échauffement d'iode solide est :

$$\Delta H_1^\circ = \int_{300}^{387} n C_p (I_2, s) dT$$

$$\Delta H_1^\circ = 5,4 (387-300) = 469,8 \text{ cal} = 0,4698 \text{ kcal}$$

L'enthalpie de fusion est : $\Delta H_2^\circ = n \Delta h_{\text{fusion}}^\circ (I_2, s)$

$$\Delta H_2^\circ = 3,74 \text{ kcal.}$$

L'enthalpie d'échauffement d'iode liquide est :

$$\Delta H_3^\circ = \int_{387}^{457} n C_p (I_2, l) dT$$

$$\Delta H_3^\circ = 19,5 (457 - 387) = 1,365 \text{ kcal.}$$

L'enthalpie de vaporisation est : $\Delta H_4^\circ = n \cdot \Delta h_{\text{vaporisation}}^\circ (I_2, l)$

$$\Delta H_4^\circ = 6,10 \text{ kcal.}$$

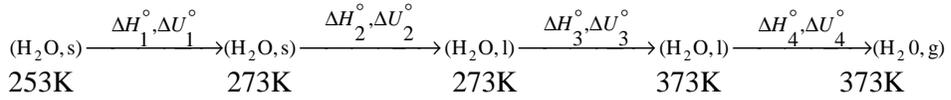
L'enthalpie d'échauffement d'iode gazeux est : $\Delta H_5^\circ = \int_{457}^{500} n C_p (I_2, g) dT$

$$\Delta H_5^\circ = 9 (500-457) = 0,387 \text{ kcal.}$$

La variation de l'enthalpie de transformation entre de l'iode de l'état initial à l'état final est : $\Delta H^\circ = \sum \Delta H^\circ_i$

$$\Delta H^\circ = 12,062 \text{ kcal.}$$

Exercice I. B. 2.



a) L'enthalpie d'échauffement de la glace est :

$$\Delta H_1^\circ = \int_{253}^{273} m C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) dT$$

On note que les chaleurs spécifiques à pression constante sont massiques.

$$\Delta H^\circ_1 = 10.0,5.(273-253) = 100\text{cal.}$$

b) L'enthalpie de fusion de la glace est : $\Delta H^\circ_2 = m \Delta H^\circ_{\text{fusion}}$

$$\Delta H^\circ_2 = 10.80 = 800\text{cal}$$

c) L'enthalpie d'échauffement de l'eau liquide est :

$$\Delta H_3^\circ = \int_{273}^{373} m C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) dt$$

$$\Delta H^\circ_3 = 10.1. (373-273) = 1000\text{cal.}$$

d) L'enthalpie de vaporisation de l'eau est : $\Delta H^\circ_4 = m \Delta H^\circ_{\text{vap}}$

$$\Delta H^\circ_4 = 10.539 = 5390\text{cal}$$

La variation d'enthalpie de transformation de l'eau est : $\Delta H^\circ = \sum \Delta H^\circ_i = 7290 \text{ cal.}$

a) $\Delta H^\circ = \Delta U^\circ + \Delta (PV) \Rightarrow \Delta U^\circ = \Delta H^\circ - \Delta (PV)$

$$\begin{aligned}
 \Delta (PV) &= P \Delta V = 0 \quad \text{car à pression constante nous avons : } V(\text{s})_{273} \\
 &- V(\text{s})_{253} = 0 \quad \Rightarrow \Delta H^\circ_1 = \Delta U^\circ_1 = 100 \text{ cal.}
 \end{aligned}$$

b) $\Delta U^\circ_2 = \Delta H^\circ_2 - P [V(\text{l})_{273} - V(\text{s})_{273}]$

$$\begin{aligned}
 V(\text{l})_{273} - V(\text{s})_{273} &= (18 - 19,6) = -1,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = -1,6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \\
 \Delta U^\circ_2 &= 800 - [1,013 \cdot 10^5 (-1,6 \cdot 10^{-6})] / 4,18 \cdot 18 = 800 - 2,15 \cdot 10^{-3} \approx \Delta H^\circ_2 \\
 \Delta U^\circ_2 &\approx 800 \text{ cal.}
 \end{aligned}$$

c) $\Delta U^\circ_3 = \Delta H^\circ_3 = 1000 \text{ cal.}$

On néglige $\Delta (PV)$ pour les phases condensées (liquides et solides)

$$d) \Delta U^{\circ}_4 = \Delta H^{\circ}_4 - P (V_g - V_1)$$

$$V_g = nRT/P = (10/18) \cdot 0,082 \cdot 373 = 16,99L$$

$$V_g - V_1 \approx V_g = 16,99 \cdot 10^{-3} m^3$$

$$\Delta U^{\circ}_4 = \Delta H^{\circ}_4 - P V_g$$

$$\Delta U^{\circ}_4 = 5390 - [(1,013 \cdot 10^5 \cdot 16,99 \cdot 10^{-3}) / 4,18] = 4979 \text{ cal.}$$

$$P V_g \text{ en calorie } \quad 1 \text{ cal.} = 4,18J$$

e) La variation d'énergie interne de transformation de l'eau ΔU° est

$$\Delta U^{\circ} = \sum \Delta U^{\circ}_i = 6879 \text{ cal.}$$

Exercice I. B. 3.

1. La variation d'énergie interne est égale à la quantité de chaleur dégagée à volume constant.

La transformation étant isochore (volume constant), nous avons :

$$C_p - C_v = R \Rightarrow C_v = C_p - R$$

$$C_v = (33 - 8,31) = 24,69 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$Q_v = \Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

$$Q_v = 1975,2 \text{ J}$$

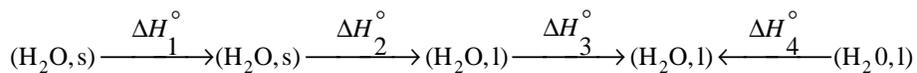
2. La variation d'enthalpie est égale à la quantité de chaleur dégagée à pression constante.

La transformation étant isobare (pression constante) nous avons :

$$Q_p = \Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

$$Q_p = 2640 \text{ J}$$

Exercice I. B. 4.



258K

273K

273K

Te

298K

1mol

1mol

1mol

5mol

4mol

La transformation est adiabatique nous avons : $\sum Q_i = \sum \Delta H_i = 0$

a) L'enthalpie d'échauffement d'une mole de glace de $-15^{\circ}\text{C}(T_1)$ à $0^{\circ}\text{C}(T_2)$ est :

$$Q_1 = \Delta H_1^{\circ} = n_1 \int_{T_1}^{T_2} C_p(H_2O, s) dT$$

$$Q_1 = \Delta H_1^{\circ} = \int_{258}^{273} 37,62 dT$$

$$Q_1 = 564,3 \text{ J}$$

b) L'enthalpie de fusion de glace est :

$$\Delta H^{\circ}_2 = Q_2 = 6,0510^3 \text{ J.}$$

c) L'enthalpie d'échauffement d'une mole l'eau de T_2 à T_{eq} est :

$$Q_3 = \Delta H_3^{\circ} = n_1 \int_{T_2}^{T_{eq}} C_p(H_2O, l) dT$$

$$Q_3 = \Delta H_3^{\circ} = 1. \int_{273}^{T_{eq}} 75,24 dT$$

$$Q_3 = 75,24 (T_e - 273) \text{ J}$$

d) L'enthalpie de refroidissement d'une mole d'eau de 298K à la température d'équilibre

$$\Delta H^{\circ}_4 = Q_4 = 4.75,24 (T_{eq} - 298)$$

La transformation étant adiabatique, nous avons $Q = \sum \Delta H_i = 0$

$$\sum Q_i = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4$$

$$\sum Q_i = 564,3 + 6,05 \cdot 10^3 + 75,24 (T_{eq} - 273) + 4.75,24 (T_{eq} - 298)$$

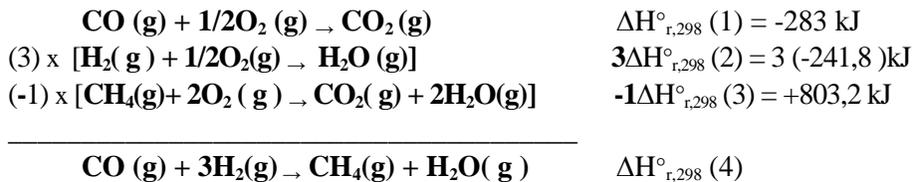
$$\Rightarrow T_{eq} = 275,4\text{K}$$

C. Application du premier principe de la thermodynamique aux réactions chimiques :

Exercice I. C. 1.

L'enthalpie $\Delta H^{\circ}_{r,298}$ de la réaction :

Méthode algébrique : Il faut combiner ces réactions et leurs équations respectives de façon à obtenir la réaction voulue.



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

$$\Delta H_{r,298}^\circ (4) = -283 + 3 (-241,8) + 803,2 = -206,23 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_{r,298}^\circ (4) = -206,23 \text{ kJ}$$

a) L'énergie interne $\Delta H_{r,298}^\circ$ de la réaction :

$$\Delta H_{r,298}^\circ = \Delta U_{r,298}^\circ + RT \Delta n_g ;$$

Δn_g est la variation des coefficients stœchiométriques des composés des produits et celui des réactifs gazeux

$$\Delta n_g = \sum n_i (\text{produits gazeux}) - \sum n_j (\text{réactifs gazeux})$$

$$\Delta n_g = 2 - 4 = -2$$

$$\Delta U_{r,298}^\circ = -206,23 - (8,31/1000) \cdot (298) \cdot (-2) = -201,28 \text{ kJ}$$

$$\Delta U_{r,298}^\circ = -201,28 \text{ kJ}$$

b) La réaction est exothermique car $\Delta H_{r,298}^\circ (4) < 0$

Exercice I. C. 2.

La différence entre l'enthalpie et l'énergie interne de la réaction est :

$$\Delta H - \Delta U = RT \Delta n_g$$

$$\Delta n_g = \sum n_i (\text{produits gazeux}) - \sum n_j (\text{réactifs gazeux})$$

a) On suppose qu'à la température de 273K, l'eau est à l'état solide, donc $\Delta n_g = 2 - 3 = -1$

$$\Delta n_g (273\text{K}) = -1$$

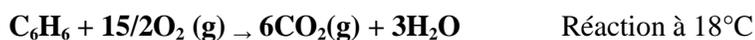
$$\Rightarrow \Delta H - \Delta U = -1 \cdot 8,31 \cdot 273 = -2268,63\text{J} = -2,268\text{kJ}$$

b) $\Delta n_g (298\text{K}) = 2 - 4 = -2$

$$\Rightarrow \Delta H - \Delta U = (-2) \cdot 8,31 \cdot 298 = -4952,76\text{J} = -4,952\text{kJ}$$

Les valeurs sont différentes pour la même réaction. C'est pourquoi il est toujours important de préciser l'état physique des corps des réactions chimiques.

Exercice I. C. 3.



$$\Delta H^\circ = \Delta U^\circ + \Delta n_g \cdot RT$$

$$\Delta H^\circ - \Delta U^\circ = \Delta n_g \cdot RT$$

$$\Delta H^\circ - \Delta U^\circ = -0,9 \cdot 10^3 = \Delta n_g \cdot 2 \cdot 291$$

$$\Rightarrow \Delta n_g = -900/582 = -1,54$$

Si on prend l'eau et le benzène à l'état liquide, on aura : $\Delta n_g = -1,5$ moles

Le benzène et l'eau sont pris à l'état liquide.

Exercice I. C. 4.



Pour calculer la chaleur de combustion de l'acide oxalique solide $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 (\text{s})$, on applique la loi de Hess

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

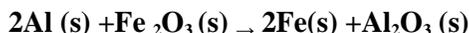
L'enthalpie molaire standard de formation d'un corps simple est nulle.

$$\Rightarrow \Delta h_{f,298}^\circ (\text{O}_2, \text{g}) = 0$$

$$\Delta H_{r,298}^\circ = 2\Delta h_{f,298}^\circ \text{CO}_2 (\text{g}) + \Delta h_{f,298}^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta h_{f,298}^\circ (\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4, \text{s})$$

$$\Delta H_{r,298}^\circ = 2(-392,9) + (-284,2) - (-1822,2) = 752,2 \text{ kJ}$$

Exercice I. C. 5.



L'enthalpie molaire standard de réduction de l'oxyde de fer est :

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

$$\Delta H_{r,298}^\circ = 2 \Delta h_{f,298}^\circ (\text{Fe}, \text{s}) + \Delta h_{f,298}^\circ (\text{Al}_2\text{O}_3, \text{s}) - 2 \Delta h_{f,298}^\circ (\text{Al}, \text{s}) - \Delta h_{f,298}^\circ (\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{s})$$

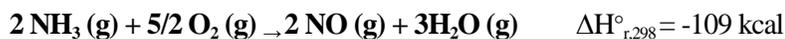
L'enthalpie molaire standard de formation d'un corps simple est nulle.

$$\Rightarrow \Delta h_{f,298}^\circ (\text{Fe}, \text{s}) = 0 \text{ et } \Delta h_{f,298}^\circ (\text{Al}, \text{s}) = 0$$

$$\Delta H_{r,298}^\circ = \Delta h_{f,298}^\circ (\text{Al}_2\text{O}_3, \text{s}) - \Delta h_{f,298}^\circ (\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{s})$$

$$\Delta H_{r,298}^\circ = -202,6 \text{ kcal.}$$

Exercice I. C. 6.

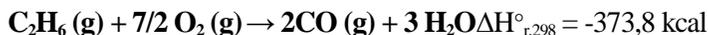


Appliquons la loi de Hess pour calculer l'enthalpie molaire standard de formation de l'ammoniac (voir exercices précédents).

$$\Delta H_{r,298}^\circ = 2\Delta h_{f,298}^\circ (\text{NO} (\text{g})) + 3\Delta h_{f,298}^\circ (\text{H}_2\text{O} (\text{g})) - 2\Delta h_{f,298}^\circ (\text{NH}_3 (\text{g}))$$

$$\Delta h_{f,298}^\circ (\text{NH}_3 (\text{g})) = -11 \text{ kcal/mol}$$

Exercice I. C. 7.



Appliquons la loi de Hess pour calculer la chaleur de formation de l'éthane à pression constante :

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

$$\Delta H_{r,298}^\circ = 2\Delta h_{f,298}^\circ (\text{CO}_2 (\text{g})) + 3\Delta h_{f,298}^\circ (\text{H}_2\text{O} (\text{l})) - \Delta h_{f,298}^\circ (\text{C}_2\text{H}_6 (\text{g})) - 7/2 \Delta h_{f,298}^\circ (\text{O}_2 (\text{g}))$$

L'enthalpie molaire standard de formation d'un corps simple est nulle.

$$\Rightarrow \Delta h_{f,298}^\circ (\text{O}_2 (\text{g})) = 0$$

$$\Delta h_{f,298}^\circ (\text{C}_2\text{H}_6 (\text{g})) = 2\Delta h_{f,298}^\circ (\text{CO}_2 (\text{g})) + 3\Delta h_{f,298}^\circ (\text{H}_2\text{O} (\text{l})) - \Delta H_{r,298}^\circ$$

$$\Delta h_{f,298}^\circ (\text{C}_2\text{H}_6 (\text{g})) = 2(-94,05) + 3(-68,3) - (-373,8) = -19,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta h_{f,298}^\circ (\text{C}_2\text{H}_6 (\text{g})) = -19,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Exercice I. C. 8.



a) Appliquons la loi de Hess pour calculer l'enthalpie molaire standard de formation du méthane gazeux :

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

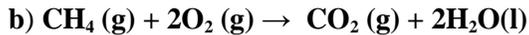
On remarque que : $\Delta h_{f,298}^\circ (\text{CO}_2 (\text{g})) = \Delta H_{1^\circ}$ et $\Delta h_{f,298}^\circ (\text{H}_2\text{O} (\text{l})) = \Delta H_{2^\circ}$ car les enthalpies molaires standards de formations des corps simples sont nulles.

$$\Delta H_{r,298}^\circ = \Delta h_{f,298}^\circ (\text{CO}_2 (\text{g})) + 2\Delta h_{f,298}^\circ (\text{H}_2\text{O} (\text{l})) - \Delta h_{f,298}^\circ (\text{CH}_4 (\text{g})) - 2\Delta h_{f,298}^\circ (\text{O}_2 (\text{g}))$$

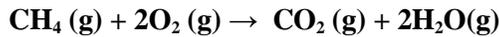
$$\Delta h_{f,298}^\circ (\text{CH}_4 (\text{g})) = \Delta h_{f,298}^\circ (\text{CO}_2 (\text{g})) + 2\Delta h_{f,298}^\circ (\text{H}_2\text{O} (\text{l})) - \Delta H_{r,298}^\circ$$

$$\Delta h_{f,298}^\circ (\text{CH}_4 (\text{g})) = -94,05 + 2(-68,3) - (-212,8) = -17,85 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

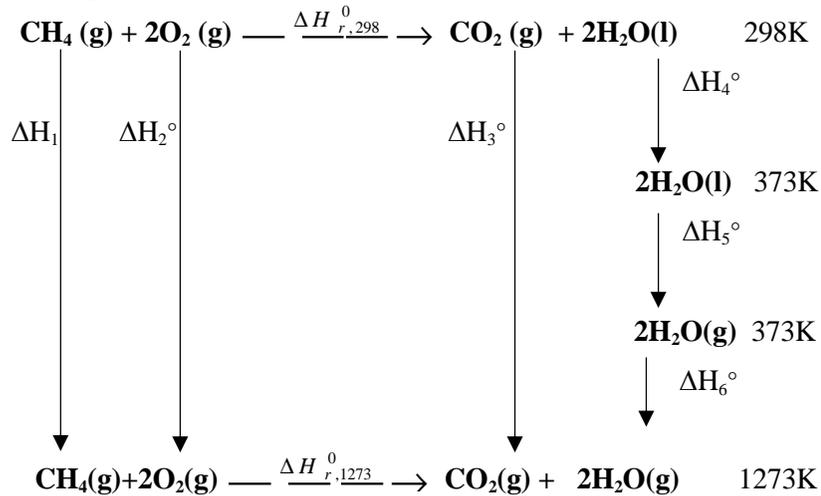
$$\Delta h_{f,298}^\circ (\text{CH}_4 (\text{g})) = -17,85 \text{ kcal.mol}^{-1}$$



Connaissant l'enthalpie molaire standard de combustion sous une atmosphère et à la température de 298K, on calcule l'enthalpie molaire de combustion sous une atmosphère et à la température de 1273K. A cette température, tous les produits sont à l'état gazeux. Donc l'eau a changé de phases entre 298 et 1273K.



Méthode du cycle :



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

$$\Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ + \Delta H_{r,1273}^\circ - \Delta H_3^\circ - \Delta H_4^\circ - \Delta H_5^\circ - \Delta H_6^\circ - \Delta H_{r,298}^\circ = 0$$

$$\Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ = \int_{298}^{1273} [\text{Cp}(\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}))] dT$$

$$\Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ = 28,4 (1273-298) \cdot 10^{-3} = 27,69 \text{ kcal.}$$

$$\Delta H_3^\circ = \int_{298}^{1273} [\text{Cp}(\text{CO}_2, \text{g})] dT$$

$$\Delta H_3^\circ = 11,2 (1273-298) \cdot 10^{-3} = 10,92 \text{ kcal.}$$

$$\Delta H_4^\circ = \int_{298}^{373} 2[\text{Cp}(\text{H}_2\text{O}, \text{l})] dT$$

$$\Delta H_4^\circ = 2,18 (373-298) \cdot 10^{-3} = 2,70 \text{ kcal.}$$

$$\Delta H_5^\circ = 2\Delta h_v^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 2 \cdot 9,7 = 19,40 \text{ kcal.}$$

$$\Delta H_6^\circ = \int_{373}^{1273} 2 [C_p(\text{HO}_2, \text{g})] dT$$

$$\Delta H_6^\circ = 2.9,2 (1273 - 373) \cdot 10^{-3} = 16,56 \text{ kcal.}$$

On trouve alors :

$$\Delta H_{r,1273}^\circ = -190,91 \text{ kcal.}$$

Nous pouvons trouver le même résultat en appliquons la méthode de Kirchhoff avec changement de phases :

$$\Delta H_{r,1273}^\circ = \Delta H_{r,298}^\circ + \int_{298}^{373} \Delta C_p dT + 2 \Delta h_{vap,373}^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) + \int_{373}^{1273} \Delta C_p' dT$$

Où $\Delta C_p = \sum n_i C_p (\text{produits}) - \sum n_j C_p (\text{réactifs})$

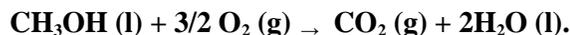
$$\Delta C_p = C_p (\text{CO}_2 (\text{g})) + 2 C_p (\text{H}_2\text{O} (\text{l})) - C_p (\text{CH}_4 (\text{g})) - 2 C_p (\text{O}_2 (\text{g}))$$

$$\Delta C_p' = C_p (\text{CO}_2 (\text{g})) + 2 C_p (\text{H}_2\text{O} (\text{g})) - C_p (\text{CH}_4 (\text{g})) - 2 C_p (\text{O}_2 (\text{g}))$$

Nous trouvons le même résultat que celui trouvé par la méthode du cycle

$$\Delta H_{r,1273}^\circ = -190,91 \text{ kcal.}$$

Exercice I. C. 9.



$$\Delta H_{r,298}^\circ = -725,2 \text{ kJ} \text{ car la chaleur est libérée } (\Delta H_{r,298}^\circ < 0)$$

$$1. \Delta H_{r,298K}^\circ = \sum_i n_i \Delta h_{f,298K}^\circ (\text{produits}) - \sum_j n_j \Delta h_{f,298K}^\circ (\text{réactifs})$$

$$\Delta H_{r,298}^\circ = \Delta h_{f,298}^\circ (\text{CO}_2, \text{g}) + 2 \Delta h_{f,298}^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta h_{f,298}^\circ (\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}) - 3/2 \Delta h_{f,298}^\circ (\text{O}_2, \text{g})$$

L'enthalpie molaire standard de formation du méthanol liquide est :

$$\Delta h_{f,298}^\circ (\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}) = \Delta h_{f,298}^\circ (\text{CO}_2, \text{g}) + 2 \Delta h_{f,298}^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta H_{r,298}^\circ$$

$$\Delta h_{f,298}^\circ (\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}) = -238,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2. On appliqué la loi de Kirchhoff pour calculer l'enthalpie de la réaction à 60°C.

Il n'y a pas de changement de phase dans cet intervalle de températures

$$\Delta H_{r,333}^\circ = \Delta H_{r,298}^\circ + \int_{298}^{333} \Delta C_p dT$$

$$\text{Avec } \Delta C_p = \sum n_i C_p (\text{produits}) - \sum n_j C_p (\text{réactifs})$$

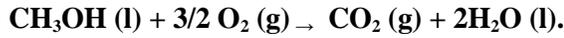
$$\Delta C_p = C_p (\text{CO}_2, \text{g}) + 2 C_p (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - C_p (\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}) - 3/2 C_p (\text{O}_2, \text{g})$$

$$\text{On trouve } \Delta H_{r,333}^\circ = -723,34 \text{ kJ}$$

On peut trouver le même résultat en utilisant la méthode du cycle thermodynamique.

3. L'enthalpie de la réaction à 127°C :

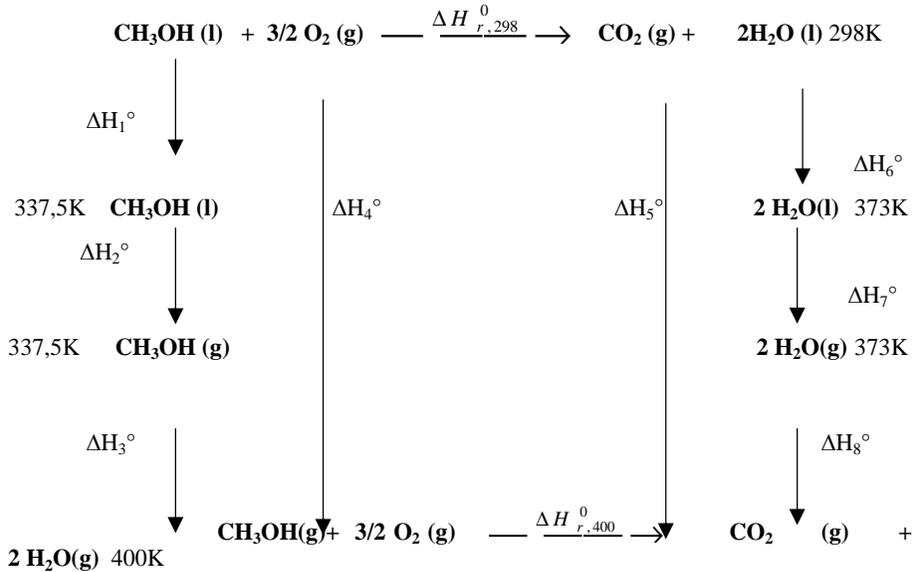
Connaissant $\Delta H_{r,298K}^{\circ}$ de la réaction :



On calcul $\Delta H_{r,400K}^{\circ}$.

A cette température, tous les produits sont à l'état gazeux. Le méthanol liquide et l'eau changent de phase dans cet intervalle de température.

On forme le cycle suivant :



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

$$\Delta H_1^{\circ} + \Delta H_2^{\circ} + \Delta H_3^{\circ} + \Delta H_4^{\circ} + \Delta H_{400K}^{\circ} - \Delta H_{298}^{\circ} - \Delta H_5^{\circ} - \Delta H_6^{\circ} - \Delta H_7^{\circ} - \Delta H_8^{\circ} = 0$$

$$\Delta H_{r,400K}^{\circ} = \Delta H_{r,298}^{\circ} + \Delta H_5^{\circ} + \Delta H_6^{\circ} + \Delta H_7^{\circ} + \Delta H_8^{\circ} - \Delta H_1^{\circ} - \Delta H_2^{\circ} - \Delta H_3^{\circ} - \Delta H_4^{\circ}$$

$$\Delta H_1^{\circ} = \int_{298}^{337,5} C_p(\text{CH}_3\text{OH, l}) dT$$

$$\Delta H_1^{\circ} = 81,6 (337,5 - 298) = 3223,2\text{J}$$

$$\Delta H_2^{\circ} = n \cdot \Delta h_{\text{vap},337,5}^{\circ}(\text{CH}_3\text{OH, l}) \quad \Delta H_2^{\circ} = 1,35,4 \cdot 10^3 = 35400\text{J}$$

$$\Delta H_3^{\circ} = \int_{337,5}^{400} C_p(\text{CH}_3\text{OH, g}) dT \quad \Delta H_3^{\circ} = 53,5 (400 - 337,5) = 3343,75\text{J}$$

$$\Delta H_4^0 = \int_{298}^{400} \frac{3}{2} C_p(O_2, g) dT \quad \Delta H_4^0 = 3/2(34,7)(400-298) = 5309,1J$$

$$\Delta H_5^0 = \int_{298}^{1273} C_p(CO_2, g) dT \quad \Delta H_5^0 = 36,4 (400-298) = 3712,8J$$

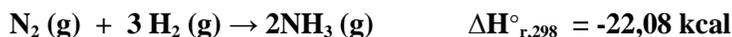
$$\Delta H_6^0 = \int_{298}^{373} 2 C_p(H_2O, l) dT \quad \Delta H_6^0 = 2.75,2 (373-298) = 11280J$$

$$\Delta H_7^0 = 2 \Delta h_{\text{vap},373}^{\circ}(H_2O, l) \quad \Delta H_7^0 = 2 \cdot 44 \cdot 10^3 = 88000J$$

$$\Delta H_8^0 = \int_{373}^{400} 2 C_p(H_2O, g) dT \quad \Delta H_8^0 = 2.38,2 (400 - 373) = 2062,8J$$

On trouve alors $\Delta H_{r,400}^{\circ} = -667420,45J = -667,42kJ$

Exercice I. C. 10.



On applique la loi de **Kirchhoff**

Il n'y a pas de changement de phases dans cet intervalle de températures

$$\Delta H_T^{\circ} = \Delta H_{T_0}^{\circ} + \int_{T_0}^T \Delta C_p dT$$

On trouve $\Delta C_p = -15,36 + 16,08 \cdot 10^{-3} T$

$$\int_{T_0}^T \Delta C_p dT = \int_{T_0}^T (-15,36 + 16,08 \cdot 10^{-3} T) dT$$

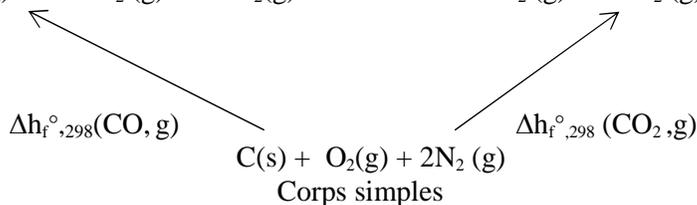
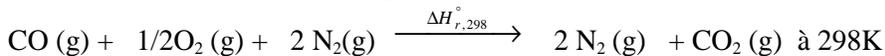
$$\int_{T_0}^T \Delta C_p dT = -15,36 (T - T_0) + 8,04 \cdot 10^{-3} (T^2 - T_0^2) \text{ cal.}$$

$$\Delta H_T = -18,22 - 15,36 \cdot 10^{-3} T + 8,04 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ kcal.}$$

Exercice I. C. 11.

Température de flamme de CO brûlant dans l'air

L'air est constitué de 1/5 d'oxygène et 4/5 d'azote



Pour calculer l'enthalpie standard de la réaction de combustion on peut utiliser :

a) La loi de Hess

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

$$\Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{O}_2, \text{g}) = 0 \text{ et } \Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{N}_2, \text{g}) = 0$$

L'enthalpie molaire standard de formation d'un corps simple étant nulle donc :

$$\Delta H_r^{\circ},_{298} = \Delta h_{f,298}^{\circ} \text{CO}_2(\text{g}) - \Delta h_{f,298}^{\circ} \text{CO}(\text{g})$$

b) La méthode du cycle : $\sum \Delta H_i(\text{cycle}) = 0$

$$\Delta h_{f,298}^{\circ} \text{CO}(\text{g}) + \Delta H_r^{\circ},_{298} - \Delta h_{f,298}^{\circ} \text{CO}_2(\text{g}) = 0$$

$$\Delta H_r^{\circ},_{298} = \Delta h_{f,298}^{\circ} \text{CO}_2(\text{g}) - \Delta h_{f,298}^{\circ} \text{CO}(\text{g})$$

$$\Delta H_r^{\circ},_{298} = -94,05 + 26,4 = -67,65 \text{ kcal}$$

Toute la chaleur dégagée pendant la combustion totale sert à élever la température des produits.

Cette chaleur est donc absorbée par les produits. Dans ce cas l'enthalpie devient positive.

$$-\Delta H_{r,298}^{\circ} = \int_{298}^T [C_p(\text{CO}_2, \text{g}) + C_p(\text{N}_2, \text{g})] dT > 0$$

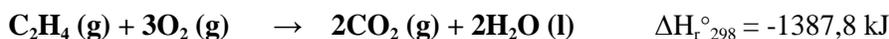
$$67650 = \int_{298}^T [7,3 + 47,8 \cdot 10^{-4} T + 2 \cdot 6,5 + 2 \cdot 10^{-3} T] dT$$

$$\int_{298}^T [20,3 + 6,7810^{-3} T] dT = 20,3(T - 298) + \frac{6,78 \cdot 10^{-3} (T^2 - 298^2)}{2}$$

$$67650 = 3,39 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 20,3 \cdot T - 6350,445$$

$$\Rightarrow T = 2555 \text{K}$$

Exercice I. C. 12.



1. On applique la loi de Hess :

$$\Delta H_r^{\circ},_{298} = 2\Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{CO}_2, \text{g}) + 2\Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g})$$

L'enthalpie molaire standard de formation $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ est :

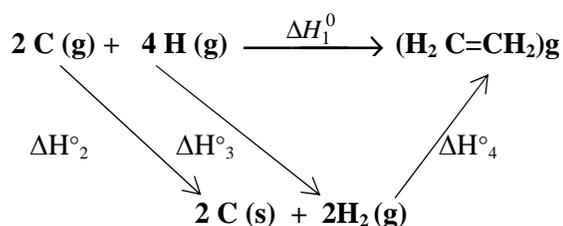
$$\Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) = 2\Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{CO}_2, \text{g}) + 2\Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta H_r^{\circ},_{298}$$

$$\Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) = 2(-392,9) + 2(-284,2) + 1387,8$$

$$\Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) = 33,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2. L'énergie de liaison C=C dans C₂H₄ (g) :

On applique la méthode du cycle : $\sum \Delta H_i$ (cycle) = 0



Pour le cycle nous avons : $\Delta H_2^{\circ} + \Delta H_3^{\circ} + \Delta H_4^{\circ} - \Delta H_1^{\circ} = 0$

$$\Delta H_1^{\circ} = \Delta h_{298}^{\circ}(\text{C}=\text{C}) + 4 \Delta h_{298}^{\circ}(\text{C}-\text{H})$$

$$\Delta H_2^{\circ} = -2 \Delta h_{\text{sub},298}^{\circ}(\text{C},\text{s})$$

$$\Delta H_3^{\circ} = 2 \Delta h_{298}^{\circ}(\text{H}-\text{H})$$

$$\Delta H_4^{\circ} = \Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_4,\text{g})$$

Nous trouvons : $\Delta h_{298}^{\circ}(\text{C}=\text{C}) = -611,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Exercice I. C. 13.



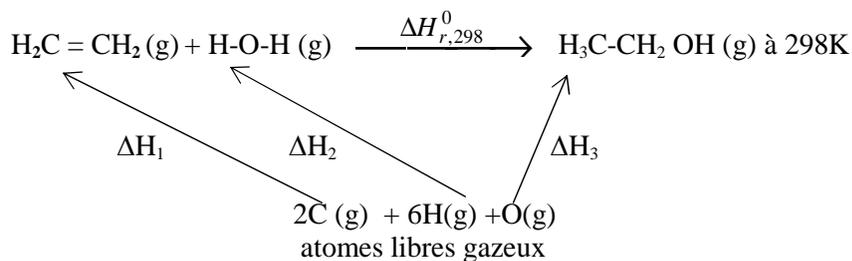
a) D'après la loi de Hess, l'enthalpie standard de la réaction est :

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = \Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH},\text{g}) - \Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_4,\text{g}) - \Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O},\text{g})$$

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = -234,1 - (33,6) - (-242,4) = -25,3 \text{ kJ}$$

b) Tous les corps sont à l'état gazeux. Donc pour calculer l'enthalpie de réaction, on peut appliquer la loi de Hess en fonction des énergies de liaison ou la méthode du cycle.

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



La méthode du cycle

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = \Delta H_3^{\circ} - \Delta H_1^{\circ} - \Delta H_2^{\circ}$$

$$\Delta H_1^{\circ} = 4\Delta h_{298}^{\circ}(C-H) + \Delta h_{298}^{\circ}(C=C)$$

$$\Delta H_1^{\circ} = [4(-413,8) - 611,8] = -2267 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_2^{\circ} = 2\Delta h_{298}^{\circ}(O-H)$$

$$\Delta H_2^{\circ} = 2(-459,8) = -919,6 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_3^{\circ} = 5\Delta h_{298}^{\circ}(C-H) + \Delta h_{298}^{\circ}(C-O) + \Delta h_{298}^{\circ}(C-C) + \Delta h_{298}^{\circ}(O-H)$$

$$\Delta H_3^{\circ} = -3105,6 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = \Delta H_3^{\circ} - \Delta H_1^{\circ} - \Delta H_2^{\circ} = 79 \text{ kJ}$$

c) La valeur trouvée en (b) est différente de celle trouvée en (a) car les enthalpies des énergies des liaisons sont calculées à partir des méthodes approchées. On suppose que les liaisons sont identiques et ont la même valeur dans les différentes molécules.

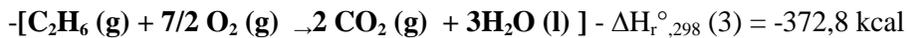
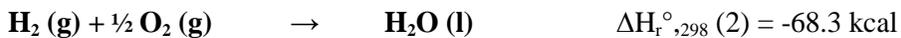
En général, il faut faire des corrections sur les structures pour trouver les valeurs des enthalpies de formation déterminées expérimentalement.

Exercice I. C. 14.

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.

$$P = 1 \text{ atm et } T = 298\text{K}$$



----- :



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

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

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} (4) = -27,5 \text{ kcal}$$

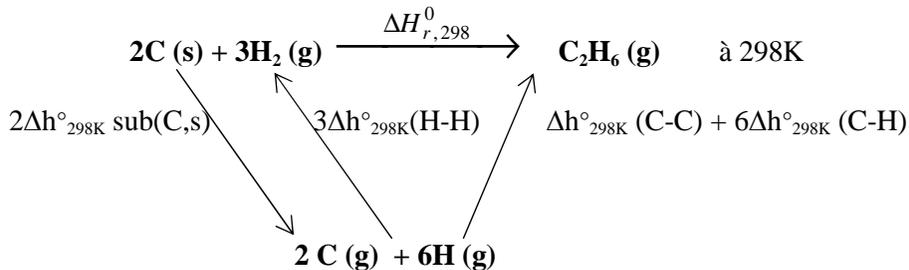
2) La chaleur de formation de C₂H₄ (g) est :

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

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

$$\Delta h_{f,298}^{\circ} (\text{C}_2\text{H}_6 (\text{g})) = -19,46 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

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

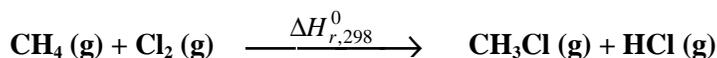


$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = \Delta h_{f,298}^{\circ} (\text{C}_2\text{H}_6, \text{g})$$

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

$$\Delta h_{298}^{\circ} (\text{C}-\text{C}) = -76,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Exercice I. C. 15. :



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

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

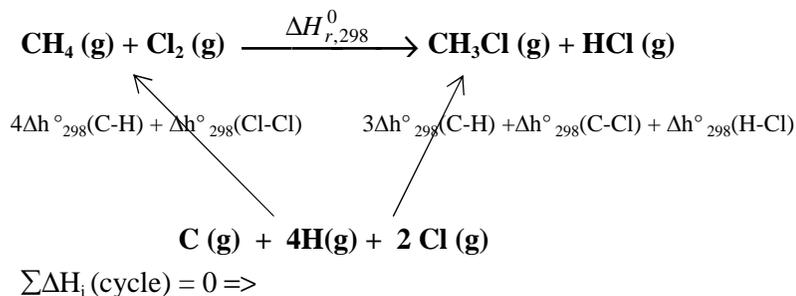
$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = \Delta h_{f,298}^{\circ} (\text{CH}_3\text{Cl}, \text{g}) + \Delta h_{f,298}^{\circ} (\text{HCl}, \text{g}) - \Delta h_{f,298}^{\circ} (\text{CH}_4, \text{g}) - \Delta h_{f,298}^{\circ} (\text{Cl}_2, \text{g})$$

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

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

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

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 :

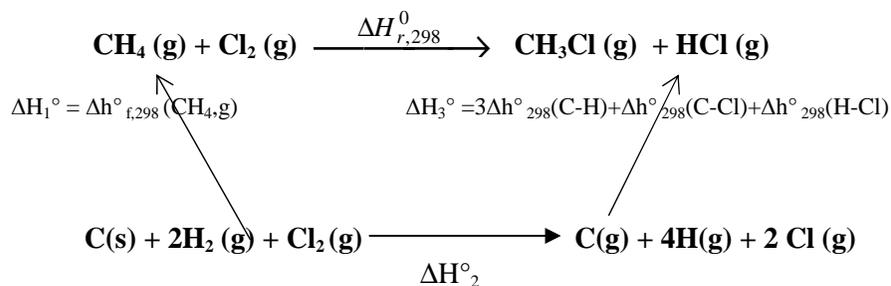


$$4\Delta h_{298}^\circ(\text{C-H}) + \Delta h_{298}^\circ(\text{Cl-Cl}) + \Delta H_{r,298}^\circ - 3\Delta h_{298}^\circ(\text{C-H}) - \Delta h_{298}^\circ(\text{C-Cl}) - \Delta h_{298}^\circ(\text{H-Cl}) = 0$$

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

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

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



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

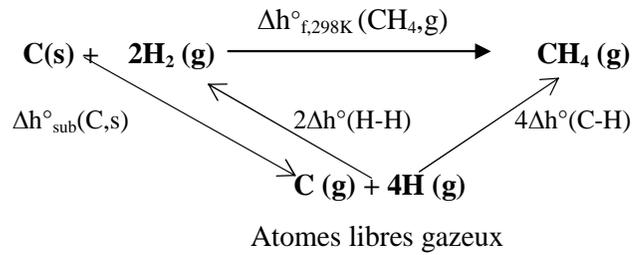
$$\sum \Delta H_i(\text{cycle}) = 0 \quad \Delta H_1^\circ + \Delta H_{r,298}^\circ - \Delta H_3^\circ - \Delta H_2^\circ = 0$$

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

$$- \Delta h_{\text{sub}}^\circ(\text{C},\text{s}) + 2\Delta h_{298}^\circ(\text{H-H}) + \Delta h_{298}^\circ(\text{Cl-Cl}) = 0$$

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

Si nous avons l'enthalpie molaire standard de formation du méthane $\Delta h^\circ_{f,298}(\text{CH}_4, \text{g})$, nous pouvons écrire le cycle suivant :



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

$$\Delta h^\circ_{\text{sub}}(\text{C,s}) + 4\Delta h^\circ_{298\text{K}}(\text{C-H}) - 2\Delta h^\circ_{298\text{K}}(\text{H-H}) - \Delta h^\circ_{f,298\text{K}}(\text{CH}_4, \text{g}) = 0$$

$$\Rightarrow \Delta h^\circ_{\text{sub}}(\text{C,s}) = 2\Delta h^\circ_{298\text{K}}(\text{H-H}) - 4\Delta h^\circ_{298\text{K}}(\text{C-H}) + \Delta h^\circ_{f,298\text{K}}(\text{CH}_4, \text{g})$$

$$\Delta h^\circ_{\text{sub}}(\text{C,s}) = 2(-104) - 4(-99) + (-17,9)$$

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