

SEANCE 12

Objectifs : Savoir appliquer les lois de Hess aux réactions chimiques ; savoir utiliser l'enthalpie de formation et l'énergie de liaison dans les calculs de l'effet énergétique d'une réaction. Savoir interpréter la variation de l'entropie lors d'une transformation ; généraliser l'utilisation de l'énergie libre A et l'enthalpie libre (énergie de Gibbs) G pour la prévision des possibilités des transformations.

Consignes/Activités d'introduction : déterminer l'effet énergétique d'une réaction. En utilisant le deuxième et le troisième principe de thermodynamique, notion de l'entropie, l'enthalpie libre et l'énergie libre, déterminer la possibilité d'une transformation

**Contenu : Travaux Dirigés Le premier principe de thermodynamique ;
Travaux Dirigés Le deuxième et troisièmes principes de thermodynamique**

Le premier principe de thermodynamique et les fonctions d'état du système : l'énergie interne, l'enthalpie, les lois de Hess et leurs applications. Détermination de la possibilité d'une réaction.

Activités :

1. Calculer l'effet énergétique d'une réaction en utilisant les méthodes des combinaisons linéaires, de cycle de Hess et la loi de Hess,
2. L'utilisation de l'enthalpie de formation et de l'énergie de liaison dans les calculs de l'effet énergétique d'une réaction,
3. Comparer l'utilisation de l'enthalpie de formation et l'énergie de liaison pour calculer les effets thermiques des réactions
4. Faire les exercices d'application :
 - Calculer la variation de l'entropie,
 - Calculer la variation de l'énergie de Gibbs,
 - Prévoir la possibilité d'une réaction.

1. Calculer l'enthalpie de la réaction suivante : $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$:

- En appliquant la combinaison d'équations et connaissant les enthalpies standard de combustion de $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$ (-726.6 kJ/mol), $\text{H}_2(\text{g})$ (-285.9 kJ/mol) et $\text{CH}_4(\text{g})$ (-890.4 kJ/mol),
- A partir des enthalpies standard de formation des réactifs et des produits : $\Delta_h \text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) = -238.7$ kJ/mol ; $\Delta_h \text{CH}_4(\text{g}) = -74.8$ kJ/mol ; $\Delta_h \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = -285.2$ kJ/mol,
- A partir des enthalpies de liaison :
Les énergies de liaison : C-O = -350 kJ/mol, H-H = -436 kJ/mol, C-H = -415 kJ/mol, H-O = -463 kJ/mol.
Les enthalpies d'évaporation : $\Delta_{h_{ev}}(\text{H}_2\text{O}) = 44$ kJ/mol, $\Delta_{h_{ev}}(\text{CH}_3\text{OH}) = 35.3$ kJ/mol.

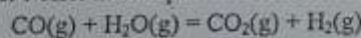
2. Calculer l'affinité protonique de NH_3 . On donne :

- Enthalpie de formation de $\text{NH}_3(\text{g})$; $\Delta_h f(\text{NH}_3 \text{g}) = -11$ kcal/m
- Enthalpie de formation de $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$; $\Delta_h f(\text{NH}_4\text{Cl s}) = -75$ kcal/m
- Energie réticulaire (énergie de formation d'une mole de substance à l'état cristallin à partir des ions en phase gazeuse) de $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$; $E_r = -163$ kcal/m
- Enthalpie de formation de $\text{H}^+(\text{g})$; $\Delta_h f(\text{H}^+ \text{g}) = 366$ kcal/m
- Enthalpie de formation de $\text{Cl}^-(\text{g})$; $\Delta_h f(\text{Cl}^- \text{g}) = -58$ kcal/m

3. Calculer l'énergie réticulaire ΔH_r du cristal KBr à partir des données suivantes :

- Enthalpie de formation du cristal KBr ; $\Delta_h f(\text{KBr s}) = -392$ kJ/m
- Enthalpie de vaporisation du Brome Br_2 ; $\Delta H_v = 30.7$ kJ/m
- Energie de liaison Br-Br ; $\Delta E(\text{Br-Br}) = -193$ kJ/m
- Affinité électronique de l'atome de Brome ; $\Delta A(\text{Br}) = -333$ kJ/m
- Energie d'ionisation de l'atome de K ; $I(\text{K}) = 419$ kJ/m
- Enthalpie de sublimation de K(s) ; $\Delta H(\text{sub}) = 90$ kJ/m.

4. Calculer l'effet thermique de la réaction suivante :



À la température de 1000°K.

On donne :

- Les effets thermiques des réactions de combustion de $\text{CO}(\text{g})$ et $\text{H}_2(\text{g})$ 300°K
 $\Delta U(\text{CO}) = -2.847 \cdot 10^5$ kJ/kmole ; $\Delta U(\text{H}_2) = -2.42 \cdot 10^5$ kJ/kmole
- Les capacités calorifiques molaires:
 $C_v(\text{CO}) = 19.59 + 4.2 \cdot 10^{-3} T$ kJ/km °K
 $C_v(\text{H}_2) = 19.46 + 3.1 \cdot 10^{-3} T$ kJ/km °K
 $C_v(\text{H}_2\text{O}) = 24.074 + 6.5 \cdot 10^{-3} T + 7.863 \cdot 10^{-6} T^2$ kJ/km °K
 $C_v(\text{CO}_2) = 21.38 + 1.4 \cdot 10^{-2} T - 3.677 \cdot 10^{-6} T^2$ kJ/km °K

5. Evaluer l'enthalpie de sublimation de la glycine $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ à 25°C et 1 atm à partir des données suivantes : enthalpie de combustion de la glycine solide à 25°C ;

$\Delta H_c = -234.0$ kJ/m, enthalpie de sublimation du graphite ; $\Delta H_s = 718.4$ kJ/m.

Enthalpies de formation :

Substance	H(g)	O(g)	N(g)	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
$\Delta_h f$, kJ/m	218.0	201.0	473.2	-393.5	-286.1

Energies de liaison :

Liaison	C=O	C-O	O-H	C-C	C-N	C-H	N-H
ΔE , kJ/m	-719.6	-351.5	-464.0	-347.7	-291.6	-410.0	-390.8

6. L'hydrazine a pour formule développée :

Calculer l'énergie de liaison N-N dans l'hydrazine à partir des enthalpies standards de formation suivantes :

Substances	NH_3 (g)	N_2H_4 (g)	N (g)	H (g)
Δh_f , kJ/m	-46.05	93.72	472.8	217.52

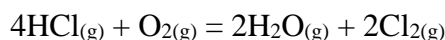
Justifier l'emploi de Δh_f de l'ammoniac au cours de ce calcul.

7. La transformation sous 1atm de 142g d'acide stéarique solide $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ à 50°C en acide stéarique liquide à 100°C nécessite un apport total de chaleur de 42.8 kJ. Quelle est 70°C la chaleur de fusion de l'acide stéarique, sachant que la température de fusion de l'acide stéarique solide sous 1atmm est 70°C ?

On donne les capacités calorifiques molaires à pression constante de l'acide stéarique :

$$C_p(s)=475 \text{ J/}^\circ\text{Km} \quad C_p(l)=655 \text{ J/}^\circ\text{Km}$$

8. Déterminer le sens de la réaction suivante à 1000°K :



On donne:

composé	C_p , (298-1000)°K, J/mol.°K	$\Delta h_{\text{formation}, 298^\circ}$, kJ/mol	S_{298° , kJ/mol
HCl	29.88	-92.4	186.9
O ₂	21.14	0	205.2
H ₂ O	37.06	-242	188.9
Cl ₂	36.5	0	223

9. Déterminer la possibilité de transformation du soufre rhombique en soufre monoclinique à la température de 25°C.

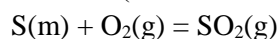
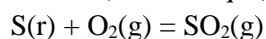
$$S(\text{rhombique}) = S(\text{monoclinique})$$

On donne à la température $t=25^\circ\text{C}$:

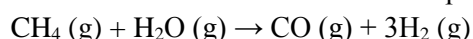
$$S^\circ(S \text{ rhombique}) = 7.78 \text{ cal/mol}^\circ\text{K} \quad S^\circ(S \text{ monoclinique}) = 7.62 \text{ cal/mol}^\circ\text{K}$$

Et les enthalpies de combustion à 25°C :

$$\Delta H(S \text{ rhombique}) = -70940 \text{ cal/mol} \quad \Delta H(S \text{ monoclinique}) = -71020 \text{ cal/mol.}$$



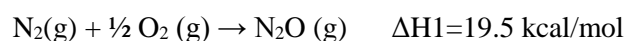
10. Calculer la variation standard d'enthalpie libre ΔG , qui accompagne à 373°K, la réaction :



On supposera que les ΔH° et ΔS° utilisées dans les calculs ne dépendent pas de la température.

- Que peut-on déduire de la valeur obtenue pour ΔG° quant à la possibilité que cette réaction se réalise spontanément, à 373°K,
- A quelle température cette réaction serait-elle spontanée, dans les conditions standard, on admettra que les ΔH° et ΔS° sont constants.
 $\Delta h_f \text{CH}_4(\text{g}) = -74.8 \text{ kJ/mol}$, $\Delta h_f \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = -241.8 \text{ kJ/mol}$, $\Delta h_f \text{CO}(\text{g}) = -110.5 \text{ kJ/mol}$
 $\Delta S \text{CH}_4(\text{g}) = 186.2 \text{ J/}^\circ\text{Kmol}$, $\Delta S \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 188.7 \text{ J/}^\circ\text{Kmol}$, $\Delta S \text{CO}(\text{g}) = 197.6 \text{ J/}^\circ\text{Kmol}$
 $\Delta S \text{H}_2(\text{g}) = 130.6 \text{ J/}^\circ\text{Kmol}$.

4. Expliquer pourquoi parmi les deux réactions suivantes thermodynamiquement impossibles dans les conditions standards une seule devienne réalisable à haute température.



On donne les valeurs d'entropie à 25°C

Substances	$\text{N}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{NO}(\text{g})$	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$
Entropie S, cal/°Kmol	52.55	50.34	45.75	49.01