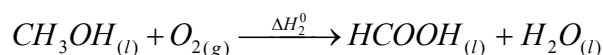
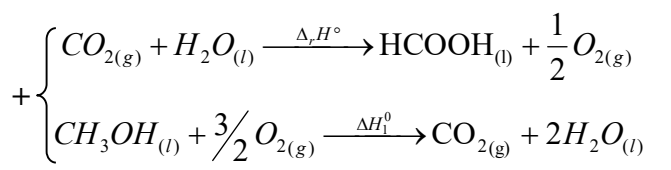




Exercice I

✚ L'enthalpie standard de la réaction : $CO_{2(g)} + H_2O_{(l)} \xrightarrow{\Delta_r H^\circ} HCOOH_{(l)} + \frac{1}{2} O_{2(g)}$

1^{ère} Méthode



$$\Delta H_2^0 = \Delta_r H^\circ + \Delta H_1^0 \Rightarrow \Delta_r H^\circ = \Delta H_2^0 - \Delta H_1^0$$

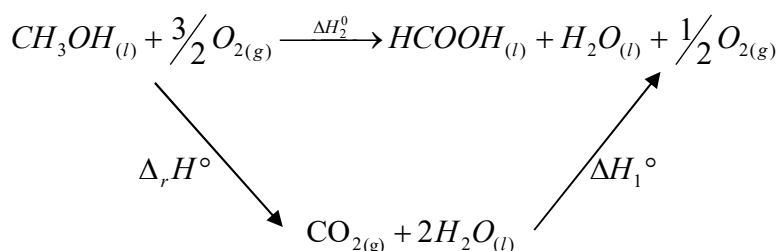
$$\Delta H_R^0 = -977 + 715 = -262 \text{ kJ}$$

✚ L'énergie interne standard de la réaction

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r U^\circ + \Delta n RT \Rightarrow \Delta_r U^\circ = \Delta_r H^\circ - \Delta n RT, \Delta n = \frac{1}{2} - 1 = -\frac{1}{2} \text{ moles}$$

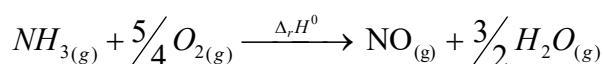
$$\Rightarrow \Delta_r U^\circ = \Delta_r H^\circ - \left(-\frac{1}{2}\right) RT = -262 + \frac{1}{2} \times 8,314 \cdot 10^{-3} \times 298 = -260,76 \text{ kJ}$$

2^{ème} Méthode



$$\Rightarrow \Delta_r H^\circ = \Delta H_2^0 - \Delta H_1^0 = -262 \text{ kJ}$$

Exercice II :



1. L'enthalpie de réaction $\Delta_r H^\circ$ à 298 K et 1 atm

$$\Delta_r H^\circ = [\Delta_f H^\circ(NO)_g + \frac{3}{2} \Delta_f H^\circ(H_2O)_g] - [\Delta_f H^\circ(NH_3)_g + \frac{5}{4} \Delta_f H^\circ(O_2)_g] \dots\dots\dots (1)$$

$$\Delta_f H^\circ(NH_3)_g = \Delta H^\circ_1, \Delta_f H^\circ(H_2O)_l = \Delta H^\circ_2, \Delta_f H^\circ(NO)_g = -\Delta H^\circ_3$$

$$\Delta H^\circ_4 = \Delta_f H^\circ(H_2O)_l - \Delta_f H^\circ(H_2O)_g \Rightarrow \Delta_f H^\circ(H_2O)_g = \Delta_f H^\circ(H_2O)_l - \Delta H^\circ_4$$

$$\Delta_f H^\circ(O_2)_g = 0 \text{ (Corps simple)}$$

$$(1) \Rightarrow \Delta_r H^\circ = -\Delta H^\circ_3 + \frac{3}{2}(\Delta_f H^\circ(H_2O)_l - \Delta H^\circ_4) - \Delta H^\circ_1$$

Finalement on obtient : $\Delta_r H^\circ = -\Delta H^\circ_3 + \frac{3}{2}(\Delta H^\circ_2 - \Delta H^\circ_4) - \Delta H^\circ_1$

$$\Delta_r H^\circ = -(-21,6) + \frac{3}{2}(-68,3 + 10,5) - (-11) = -54,1 \text{ Kcal}$$

2. L'enthalpie de réaction $\Delta_r H^\circ$ à 600 °C

D'après la loi de Kirchhoff : $\Rightarrow \Delta_r H^\circ_{873K} = \Delta_r H^\circ_{298K} + \int_{298K}^{873} \Delta C_p^\circ dT$,

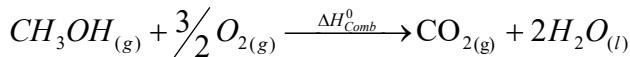
$$\Delta C_p = \sum n_i C_p(\text{produits}) - \sum n_i C_p(\text{Réactifs})$$

$$\Delta C_p = [C_p(NO)_g + \frac{3}{2}C_p(H_2O)_g] - [C_p(NH_3)_g + \frac{5}{4}C_p(O_2)_g] = 1,9 \text{ Cal.K}^{-1}$$

$$\Delta_r H^\circ_{873K} = -54,1 + 1,9 \cdot 10^{-3} \int_{298K}^{873} dT = -54,1 + 1,9 \cdot 10^{-3} \times (873 - 298) = -53 \text{ Kcal}$$

Exercice III

1) Réaction de combustion totale du méthanol à 298 K :



2) Variation d'enthalpie standard de combustion

$$+ \left\{ \begin{array}{l} \times \frac{3}{2} [2H_{2(g)} + O_{2(l)} \xrightarrow{\Delta H^\circ_2} 2H_2O_{(l)}] \\ \times (-1) [CO_{2(g)} + 3H_{2(g)} \xrightarrow{\Delta H^\circ_1} CH_3OH_{(g)} + H_2O_{(l)}] \end{array} \right.$$

$$CH_3OH_{(g)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} \xrightarrow{\Delta H^\circ_{Comb}} CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)}$$

$$\Delta H^\circ_{Comb} = \frac{3}{2}\Delta H^\circ_2 - \Delta H^\circ_1 \Rightarrow \Delta H^\circ_{Comb} = \frac{3}{2}(-570) - (-93) = -762 \text{ kJ}$$

3) Quantité de chaleur à volume constant

$$\Delta H^\circ_{Comb} = \Delta U^\circ_{Comb} + \Delta nRT \Rightarrow \Delta U^\circ_{Comb} = Q_V = \Delta H^\circ_{Comb} - \Delta nRT, \Delta n = 1 - 1 - \frac{3}{2} = -\frac{3}{2} \text{ moles}$$

$$\Rightarrow Q_V = \Delta H^\circ_{Comb} - \left(-\frac{3}{2}\right)RT = -762 + \frac{3}{2} \times 8,314 \cdot 10^{-3} \times 298 = -758,28 \text{ kJ}$$

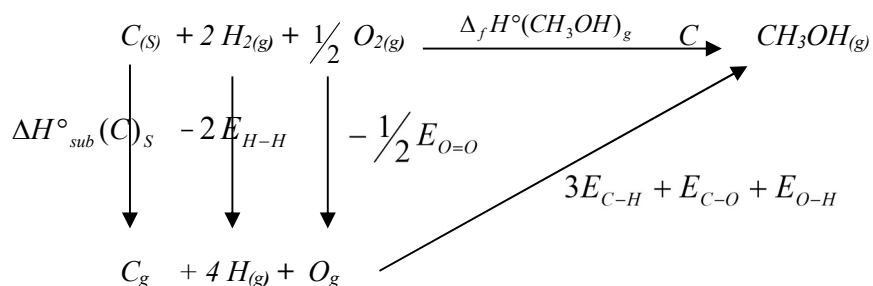
4) Enthalpie standard de formation du méthanol

$$\Delta H_{Comb}^0 = [\Delta_f H^\circ(CO_2)_g + 2\Delta_f H^\circ(H_2O)_l] - [\Delta_f H^\circ(CH_3OH)_g + \frac{3}{2}\Delta_f H^\circ(O_2)_g]$$

$$\Delta_f H^\circ(CH_3OH)_g = \Delta_f H^\circ(CO_2)_g + 2\Delta_f H^\circ(H_2O)_l - \Delta H_{Comb}^0 \quad 5)$$

$$\Delta_f H^\circ(CH_3OH)_g = -394,51 - 570 - (-762) = -202,51 \text{ kJ}$$

Enthalpie standard de formation de la liaison O-H dans la molécule $CH_3OH_{(g)}$



$$\Delta_f H^\circ(CH_3OH)_g = \Delta H^\circ_{sub}(C)_s - 2E_{H-H} - \frac{1}{2}E_{O=O} + 3E_{C-H} + E_{C-O} + E_{O-H}$$

$$E_{O-H} = \Delta_f H^\circ(CH_3OH)_g - (\Delta H^\circ_{sub}(C)_s - 2E_{H-H} - \frac{1}{2}E_{O=O} + 3E_{C-H} + E_{C-O}) = -442,81 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Exercice VII : Voir le corrigé (Tableau) de l'exercice V série N° 03