

**TD n°1 – CORRECTION****TC1 – APPLICATION DU PREMIER PRINCIPE À UN SYSTÈME EN RÉACTION CHIMIQUE****Correction TC1-1 : Variation de l'enthalpie d'un corps pur avec la température (\*)**

$$\Delta H = \Delta H_{\text{sol}} + m\Delta_{\text{fus}}H^\circ + \Delta H_{\text{liq}} + m\Delta_{\text{vap}}H^\circ + \Delta H_{\text{gaz}}$$

$$m = n \cdot M = 135 \text{ g} = 0,135 \text{ kg}$$

$$\Delta H_{\text{sol}} = mc_s(T_{\text{fus}} - T_0) = 0,135 \times 900 \times (933-298) = 77,15 \cdot 10^3 \text{ J} = 77,15 \text{ kJ}$$

$$m\Delta_{\text{fus}}H^\circ = 0,135 \times 397 = 53,60 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_{\text{liq}} = mc_L(T_{\text{vap}} - T_{\text{fus}}) = 0,135 \times 1090 \times (2740-933) = 265,90 \cdot 10^3 \text{ J} = 265,90 \text{ kJ}$$

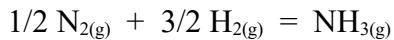
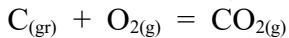
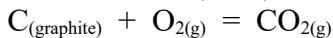
$$m\Delta_{\text{vap}}H^\circ = 0,135 \times 10,5 \cdot 10^3 = 1417,50 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_{\text{gaz}} = mc_G(T_1 - T_{\text{vap}}) = 0,135 \times 770 \times (2900-2740) = 16,63 \cdot 10^3 \text{ J} = 16,63 \text{ kJ}$$

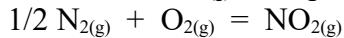
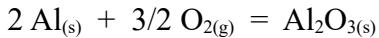
$$\Delta H = \mathbf{1830,8 \text{ kJ}}$$

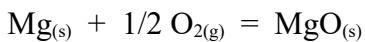
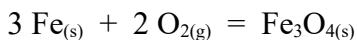
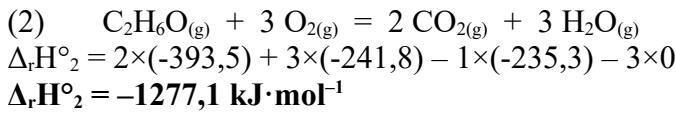
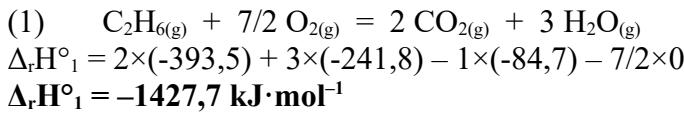
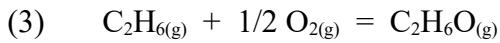
**Correction TC1-2 : Réactions de formation ?****1.**correct (même si l'espèce formée est fictive car NH<sub>3</sub> est gazeux à 25 °C)**2.**

incorrect car doit être relatif à 1 mol de l'espèce formée.

**3.**incorrect car CO<sub>(g)</sub> n'est pas un corps pur simple.**4.**incorrect car C<sub>(diamant)</sub> n'est pas l'état standard de référence du carbone, c'est C<sub>(graphite)</sub>.**5.**

correct

**6.**incorrect car O<sub>3(g)</sub> n'est pas l'état standard de référence de l'oxygène, c'est O<sub>2(g)</sub>.**7.**incorrect car Al<sub>(l)</sub> n'est pas la phase stable à 298 K, c'est Al<sub>(s)</sub>.

**Correction TC1-3 : Écriture de réactions de formation (\*)****1.****2.****3.****4.****Correction TC1-4 : Enthalpies standard de réaction (\*)****1.****2.**calcul direct :

$$\Delta_r H^\circ_3 = 1 \times (-235,3) - 1 \times (-84,7) - \frac{1}{2} \times 0$$

$$\Delta_r H^\circ_3 = -150,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

combinaison linéaire :

$$(3) = (1) - (2)$$

$$\Delta_r H^\circ_3 = \Delta_r H^\circ_1 - \Delta_r H^\circ_2$$

$$\Delta_r H^\circ_3 = -150,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**Correction TC1-5 : Énergies de liaisons (\*)****1.****2.**

$$\Delta_r H^\circ_1 = 1 \times \Delta_f H^\circ(\text{C}) + 4 \times \Delta_f H^\circ(\text{H}) - 1 \times \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4)$$

$$\Delta_r H^\circ_1 = 1 \times (717,7) + 4 \times (218,0) - 1 \times (-74,4)$$

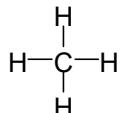
$$\Delta_r H^\circ_1 = 1664 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**3.**

Lors de la réaction d'atomisation, 4 liaisons C–H sont cassées.

$$\Delta_r H^\circ_1 = 4 \times D_{\text{C-H}}$$

$$\text{d'où } D_{\text{C-H}} = 416 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



**4.**

**L'énergie de liaison est une valeur moyenne calculée sur un grand nombre de composés comportant des liaisons C–H.** Voilà pourquoi la valeur calculée pour CH<sub>4</sub> n'est qu'une estimation.

**5.**

On considère la réaction d'atomisation (2) : C<sub>3</sub>H<sub>8(g)</sub> = 3 C<sub>(g)</sub> + 8 H<sub>(g)</sub>

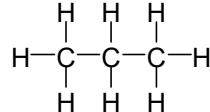
$$\Delta_rH^\circ_2 = 3 \times \Delta_fH^\circ(C) + 8 \times \Delta_fH^\circ(H) - 1 \times \Delta_fH^\circ(C_3H_8)$$

$$\Delta_rH^\circ_2 = 4001 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Lors de la réaction d'atomisation, 8 liaisons C–H et 2 liaisons C–C sont cassées.

$$\Delta_rH^\circ_2 = 8 \times D_{C-H} + 2 \times D_{C-C}$$

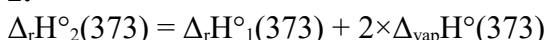
$$\text{d'où } D_{C-C} = 357 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**Correction TC1-6 : Synthèse de l'eau liquide ou vapeur (\*)****1.**

$$\Delta_rH^\circ_1(298) = 2 \times \Delta_fH^\circ(298, H_2O(l)) = -570 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Approximation d'Ellingham, Δ<sub>r</sub>H° est indépendant de T, Δ<sub>r</sub>H°<sub>1</sub>(373) = Δ<sub>r</sub>H°<sub>1</sub>(298)

$$\Delta_rH^\circ_1(373) = -570 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**2.**

$$\Delta_rH^\circ_2(373) = -482 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Approximation d'Ellingham : Δ<sub>r</sub>H°<sub>2</sub>(573) = Δ<sub>r</sub>H°<sub>2</sub>(373)

$$\Delta_rH^\circ_2(573) = -482 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**Correction TC1-7 : Influence de la température sur l'enthalpie standard de réaction (\*\*)****1.****2.1.**

Approximation d'Ellingham : Δ<sub>r</sub>H° est indépendant de T

$$\Delta_rH^\circ(750) = \Delta_rH^\circ(298)$$

$$\Delta_rH^\circ(750) = 237,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**2.2.**

$$d\Delta_rH^\circ/dT = \Delta_rC_p^\circ = \sum v_i C_{p_i}^\circ = 4 \times 28,8 + 1 \times 103,7 - 1 \times 166,0 = 52,9$$

$$d\Delta_rH^\circ = 52,9 \cdot dT$$

on intègre entre 298 K et 750 K : Δ<sub>r</sub>H°(750) – Δ<sub>r</sub>H°(298) = 52,9 × (750–298)

$$\Delta_rH^\circ(750) = \Delta_rH^\circ(298) + 52,9 \times (750-298) = 237,8 \cdot 10^3 + 52,9 \times (750-298) = 261,7 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_rH^\circ(750) = 261,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**2.3.**

$$d\Delta_rH^\circ/dT = \Delta_rC_p^\circ = \sum v_i C_{p_i}^\circ = 4 \times (28,3 + 0,002T) + 1 \times (46,4 + 0,229T) - 1 \times (98,75 + 0,29T)$$

$$d\Delta_rH^\circ/dT = 60,85 - 0,053T$$

on intègre entre 298 K et 750 K : Δ<sub>r</sub>H°(750) – Δ<sub>r</sub>H°(298) = 60,85 × (750–298) – 0,053/2 × (750<sup>2</sup>–298<sup>2</sup>)

$$\Delta_rH^\circ(750) = 237,8 \cdot 10^3 + 60,85 \times (750-298) - 0,053/2 \times (750^2-298^2) = 252,8 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_rH^\circ(750) = 252,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**2.4.**

La valeur la plus correcte est de  $252,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**L'approximation d'Ellingham** donne une valeur approchée à  $|252,8-237,8|/252,8 = 0,06$  soit **6 %**.

En utilisant **les capacités standard indépendantes de la température**, la valeur est approchée à  $|261,7-252,8|/252,8 = 0,04$  soit **4 %**.

**3.**

On cherche T pour laquelle  $\Delta_rH^\circ(T) = 237,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  à 1 % soit  $237,8 \times 1,01 = 240,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

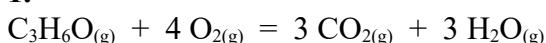
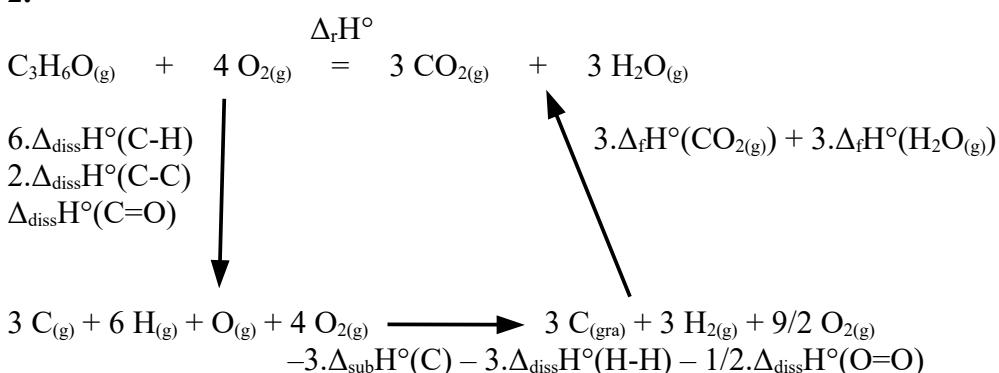
D'après **2.3.**,  $\Delta_rH^\circ(T) = \Delta_rH^\circ(298) + 60,85 \times (T-298) - 0,053/2 \times (T^2-298^2)$

$$240,2 \cdot 10^3 = 237,8 \cdot 10^3 + 60,85 \times (T-298) - 0,053/2 \times (T^2-298^2)$$

Après résolution (solving), on obtient  $T = 353 \text{ K}$ .

**L'approximation d'Ellingham est valable à 1 % près jusqu'à 353 K (donc sur un domaine de 55 K).**

**Correction Exercice TC1-8 : Enthalpie standard de dissociation de la liaison C=O (\*\*)**

**1.****2.**

Par la loi de Hess :

$$\begin{aligned}
 \Delta_rH^\circ &= 6 \cdot \Delta_{\text{diss}}H^\circ(\text{C-H}) + 2 \cdot \Delta_{\text{diss}}H^\circ(\text{C-C}) + \Delta_{\text{diss}}H^\circ(\text{C=O}) - 3 \cdot \Delta_{\text{sub}}H^\circ(\text{C}) - 3 \cdot \Delta_{\text{diss}}H^\circ(\text{H-H}) - 1/2 \cdot \Delta_{\text{diss}}H^\circ(\text{O=O}) \\
 &\quad + 3 \cdot \Delta_fH^\circ(\text{CO}_{2(g)}) + 3 \cdot \Delta_fH^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta_{\text{diss}}H^\circ(\text{C=O}) &= \Delta_rH^\circ - 6 \cdot \Delta_{\text{diss}}H^\circ(\text{C-H}) - 2 \cdot \Delta_{\text{diss}}H^\circ(\text{C-C}) + 3 \cdot \Delta_{\text{sub}}H^\circ(\text{C}) + 3 \cdot \Delta_{\text{diss}}H^\circ(\text{H-H}) \\
 &\quad + 1/2 \cdot \Delta_{\text{diss}}H^\circ(\text{O=O}) - 3 \cdot \Delta_fH^\circ(\text{CO}_{2(g)}) - 3 \cdot \Delta_fH^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)})
 \end{aligned}$$

$$\Delta_{\text{diss}}H^\circ(\text{O=O}) = 743,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**Correction TC1-9 : Synthèse de l'eau (\*)****1.**Pour une transformation à pression constante (monobare),  $Q = \Delta H$ .Or  $\Delta H = \xi \cdot \Delta_r H^\circ$ , avec  $\Delta_r H^\circ = 2 \cdot \Delta_f H^\circ(H_2O_{(l)}) = -570 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 

$$n(H_2O) = m/M = 1/18 \cdot 10^{-3} = 55,56 \text{ mol}$$



$$\begin{array}{cccc} \text{EI} & 2n & n & 0 \\ \text{EF} & 2n-2\xi & n-\xi & 2\xi \end{array}$$

$$n(H_2O) = 2\xi \text{ soit } \xi = 27,78 \text{ mol}$$

$$\Delta H = 27,78 \times (-570) = -15833 \text{ kJ}$$

$$\mathbf{Q = -15,8 \text{ MJ}}$$

**2.** $\Delta_r H^\circ < 0$  (et donc  $Q < 0$ ), la réaction est exothermique.**Correction TC1-10 : Température de flamme (\*\*)****1.**

$$\Delta_r H^\circ = 3 \times (-243) + 2 \times (87,9) - 2 \times (-46,5)$$

$$\Delta_r H^\circ = -460,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**2.**

$$\Delta H = Q \text{ (monobare)}$$

$$Q = 0 \text{ (adiabatique)}$$

$$\text{soit } \Delta H = 0$$

La transformation est divisée en deux parties : réaction à température constante puis échauffement des espèces.

$$\Delta H = \xi \cdot \Delta_r H^\circ + \sum n_i C_{pi} \cdot (T-298)$$

Les gaz étant introduits en proportions stœchiométriques, il ne reste que 2 équivalents de NO et 3 équivalents de  $H_2O$  à réchauffer.

$$0 = \xi \cdot \Delta_r H^\circ + (2 \cdot \xi \cdot C_p(\text{NO}) + 3 \cdot \xi \cdot C_p(\text{H}_2\text{O})) \times (T-298)$$

$$\text{soit } T = 298 - \Delta_r H^\circ / (2C_p(\text{NO}) + 3C_p(\text{H}_2\text{O}))$$

$$\mathbf{T = 3192 \text{ K}}$$

**2.**

$$\begin{array}{cccc} \text{EI} & 2n & 5n/2 & 0 \\ & & & 2nx \end{array}$$

$$\begin{array}{cccc} \text{EF} & 2n-2\xi & 5n/2-5\xi/2 & 2\xi \\ & & & 2nx+3\xi \end{array}$$

$$\text{réaction totale } 2n-2\xi=0 \text{ soit } \xi = n$$

$$\text{Le même raisonnement donne } 0 = \xi \cdot \Delta_r H^\circ + (2 \cdot \xi \cdot C_p(\text{NO}) + (2 \cdot \xi \cdot x + 3 \cdot \xi) \cdot C_p(\text{H}_2\text{O})) \times (1000-298)$$

$$\text{soit } 2 \cdot x = (-\Delta_r H^\circ / (1000-298) - 2 \cdot C_p(\text{NO}) / C_p(\text{H}_2\text{O})) - 3$$

$$\mathbf{ce qui donne x = 7,4}$$