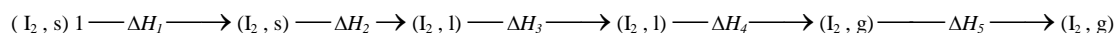


Exercice 1

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



$$T_1=300K \quad 387K \quad 387K \quad 457K \quad 457K \quad T_4=500K$$

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

$$\Delta H_1^0 = \int_{300}^{387} n C_p(I_2, s) dT$$

$$\Delta H^{\circ}_1 = 5,4 (387-300) = 469,8 \text{ kcal} = 0,4698 \text{ kcal}$$

L'enthalpie de fusion est : $\Delta H^{\circ}_2 = n \Delta h^{\circ}_{\text{fusion}} (I_2, s)$

$$\Delta H^{\circ}_2 = 3,74 \text{ kcal.}$$

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

$$\Delta H_3^0 = \int_{387}^{457} n C_p(I_2, l) dT$$

$$\Delta H^{\circ}_3 = 19,5 (457 - 387) = 1,365 \text{ kcal.}$$

L'enthalpie de vaporisation est : $\Delta H^{\circ}_4 = n \cdot \Delta h^{\circ}_{\text{vaporisation}} (I_2, l)$

$$\Delta H^{\circ}_4 = 6,10 \text{ kcal.}$$

L'enthalpie d'échauffement d'iode gazeux est : $\Delta H_5^0 = \int_{457}^{500} n C_p(I_2, g) dT$

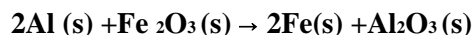
$$\Delta H^{\circ}_5 = 9 (500-457) = 0,387 \text{ kcal.}$$

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 2



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

$$\Delta H^{\circ}_r = \sum \Delta H^{\circ}_f(\text{produits}) - \sum \Delta H^{\circ}_f(\text{réactifs})$$

$$\Delta H^{\circ}_r = \sum \Delta H^{\circ}_f(\text{produits}) - \sum \Delta H^{\circ}_f(\text{réactifs})$$

$$\Delta H^{\circ}_r, 298 = 2 \Delta H^{\circ}_f, 298 (Fe, s) + \Delta H^{\circ}_f, 298 (Al_2O_3, s) - 2 \Delta H^{\circ}_f, 298 (Al, s) - \Delta H^{\circ}_f, 298 (Fe_2O_3, s)$$

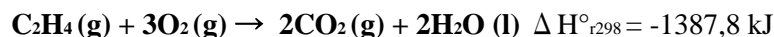
L'enthalpie molaire standard de formation d'un corps simple est nulle.

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

$$\Delta H^{\circ}_r, 298 = \Delta H^{\circ}_f, 298 (Al_2O_3, s) - \Delta H^{\circ}_f, 298 (Fe_2O_3, s)$$

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

Exercice 3



1. On applique la loi de Hess :

$\Delta H^{\circ}_r, 298 = 2 \Delta H^{\circ}_f, 298 (CO_2, g) + 2 \Delta H^{\circ}_f, 298 (H_2O, l) - \Delta H^{\circ}_f, 298 (C_2H_4, g)$ L'enthalpie molaire standard de formation $C_2H_4(g)$ est :

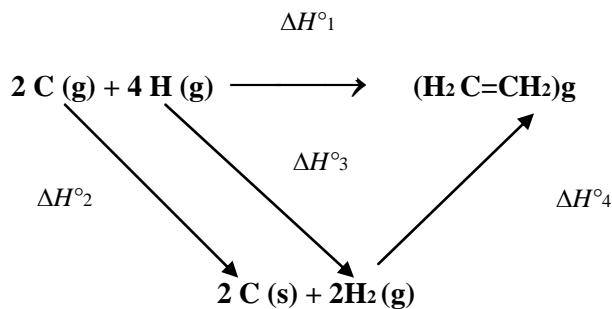
$$\Delta H^{\circ}_f, 298 (C_2H_4, g) = 2 \Delta H^{\circ}_f, 298 (CO_2, g) + 2 \Delta H^{\circ}_f, 298 (H_2O, l) - \Delta H^{\circ}_r, 298$$

$$\Delta H^{\circ}_f, 298 (C_2H_4, g) = 2(-392,9) + 2(-284,2) + 1387,8$$

$$\Delta H^{\circ}_f, 298 (C_2H_4, g) = 33,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

2. L'énergie de liaison C=C dans $C_2H_4(g)$:

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



Pour le cycle nous avons : $\Delta H^{\circ}_2 + \Delta H^{\circ}_3 + \Delta H^{\circ}_4 - \Delta H^{\circ}_1 = 0$

$$\Delta H^{\circ}_1 = \Delta h^{\circ}_{298}(\text{C}=\text{C}) + 4 \Delta h^{\circ}_{298}(\text{C}-\text{H})$$

$$\Delta H^{\circ}_2 = -2 \Delta h^{\circ}_{\text{sub},298}(\text{C},\text{s})$$

$$\Delta H^{\circ}_3 = 2 \Delta h^{\circ}_{298}(\text{H}-\text{H})$$

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

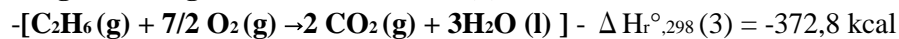
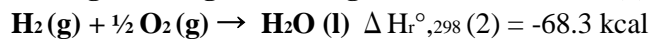
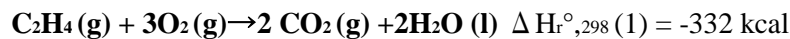
Nous trouvons : $\Delta h^{\circ}_{298}(\text{C}=\text{C}) = -611,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Exercice 4

1) Pour calculer l'enthalpie $\Delta H^{\circ}_{\text{r},298}$ 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 $T = 298\text{K}$



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

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

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

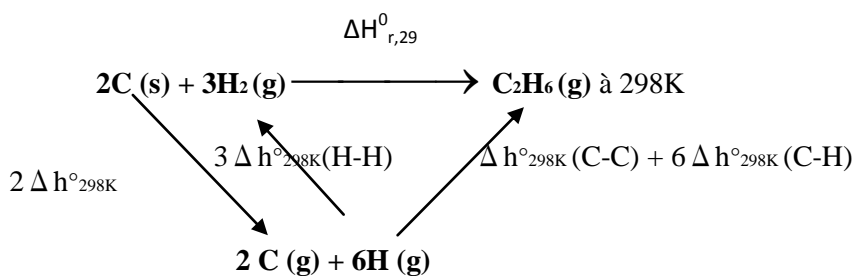
2) La chaleur de formation de $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ est :

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

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

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

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



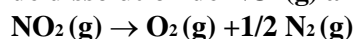
$$\Delta H_{\text{r},298}^{\circ} = \Delta h^{\circ}_{\text{f},298}(\text{C}_2\text{H}_6,\text{g})$$

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

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

Exercice 5

1. Variation d'entropie standard $\Delta S^{\circ}_{\text{r},298}$ accompagnant la réaction de dissolution de $\text{NO}_2(\text{g})$ à 298K.



$$\Delta S^{\circ}_{\text{r},298} = \Delta S^{\circ}_{\text{f},298}(\text{O}_2,\text{g}) - 1/2 \Delta S^{\circ}_{\text{f},298}(\text{N}_2,\text{g}) - \Delta S^{\circ}_{\text{f},298}(\text{NO}_2,\text{g})$$

$$\Delta S^{\circ}_{\text{r},298} = - \Delta S^{\circ}_{\text{f},298}(\text{NO}_2,\text{g})$$

$$\Delta S_{r, 298}^{\circ} = 14,35 \text{ u.e.}$$

2. Variation d'entropie standard $\Delta S_{r, 298}^{\circ}$ accompagnant la réaction de dissolution de $\text{CaCO}_3(\text{s})$:



$$\Delta S_{r, 298}^{\circ} = S_{298}^{\circ}(\text{CaO}, \text{s}) + S_{298}^{\circ}(\text{CO}_2, \text{g}) - S_{298}^{\circ}(\text{CaCO}_3, \text{s})$$

$$\Delta S_{r, 298}^{\circ} = 9,5 + 51,1 - 22,2 = 38,4 \text{ u.e.}$$

$$\Delta S_{r, 298}^{\circ} = 38,4 \text{ u.e.}$$

La variation d'entropie standard accompagnant la réaction de dissolution de $\text{CaCO}_3(\text{s})$ est supérieure à celle accompagnant la réaction de dissolution de $\text{NO}_2(\text{g})$. Pour ces deux réactions les variations d'entropie sont positives car le désordre augmente avec la dissociation.