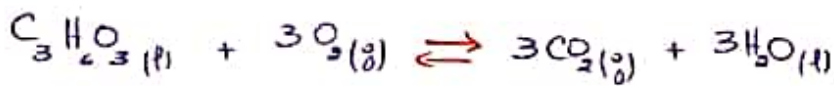
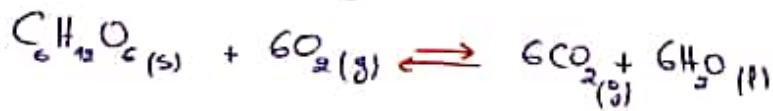


Corrigé de la Série N°4:

Exercice n°1:

1) Réaction de Combustion du glucose et de l'acide lactique



2) Enthalpies molaires standard de formation du glucose (solide) et de l'acide lactique (liquide)

* glucose =

$$\Delta H_{\text{comb}}^{\circ}(\text{glucose}, \text{s}) = 6\Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{CO}_2, \text{g}) + 6\Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{glucose}, \text{s}) - 6\Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{O}_2, \text{g})$$

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

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{glucose}, \text{s}) &= 6\Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{CO}_2, \text{g}) + 6\Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta H_{\text{comb}}^{\circ}(\text{glucose}, \text{s}) \\ &= 6(-394) + 6(-286) - (-2816)\end{aligned}$$

$$\Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{glucose}, \text{s}) = -1264 \text{ kJ mol}^{-1}$$

* Acide lactique =

$$\Delta H_{\text{comb}}^{\circ}(\text{acide}, \text{l}) = 3\Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{CO}_2, \text{g}) + 3\Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{acide}, \text{l}) - 3\Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{O}_2, \text{g})$$

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

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{acide}, \text{l}) &= 3\Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{CO}_2, \text{g}) + 3\Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta H_{\text{comb}}^{\circ}(\text{acide}, \text{l}) \\ &= 3(-394) + 3(-286) - (-1364)\end{aligned}$$

$$\Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{acide lactique}, \text{l}) = -676 \text{ kJ mol}^{-1}$$

3) Enthalpie molaire standard de cette réaction



Selon la loi de Hess

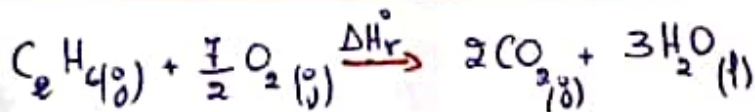
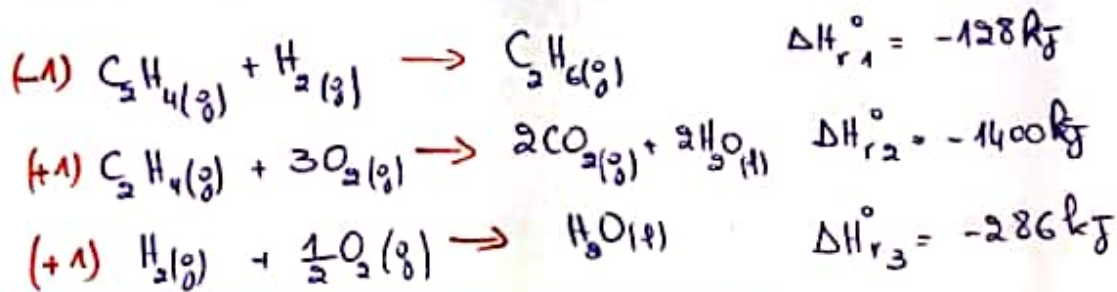
$$\begin{aligned}\Delta H_r^\circ(\text{glycolyse}, T=298K) &= 2 \Delta H_f^\circ(\text{acide lactique}, l) - \Delta H_f^\circ(\text{glucose}, s) \\ &= 2(-676) - (-1264)\end{aligned}$$

$$\Delta H_r^\circ(\text{glycolyse}, T=298K) = -88 \text{ kJ}$$

Exercice N°2:

- variation d'enthalpie $\Delta H_{r, 298K}^\circ$ de la combustion d'une mole d'éthane C_2H_6

il faut combiner ces réactions pour obtenir la réaction de combustion de C_2H_6 voulu

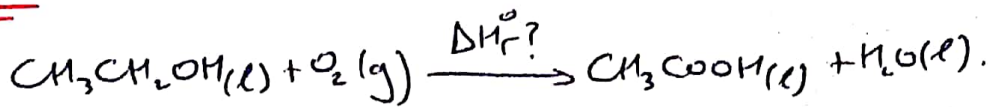


$$\Delta H_{r, 298K}^\circ = -\Delta H_{r1}^\circ + \Delta H_{r2}^\circ + \Delta H_{r3}^\circ$$

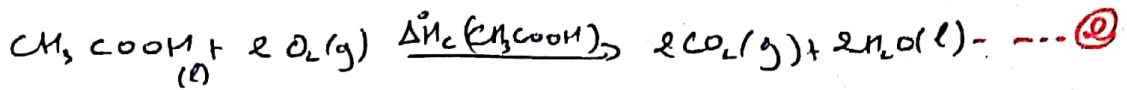
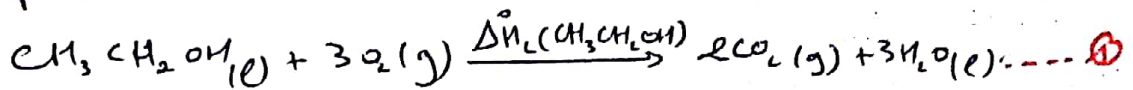
$$= -(-128) - 1400 - 286$$

$$\Delta H_{r, 298K}^\circ = -1558 \text{ kJ}$$

Exercice n°3:



a) À partir des ΔH_c° ?



① - ② :



$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_c^\circ(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_l - \Delta H_c^\circ(\text{CH}_3\text{COOH})_l.$$

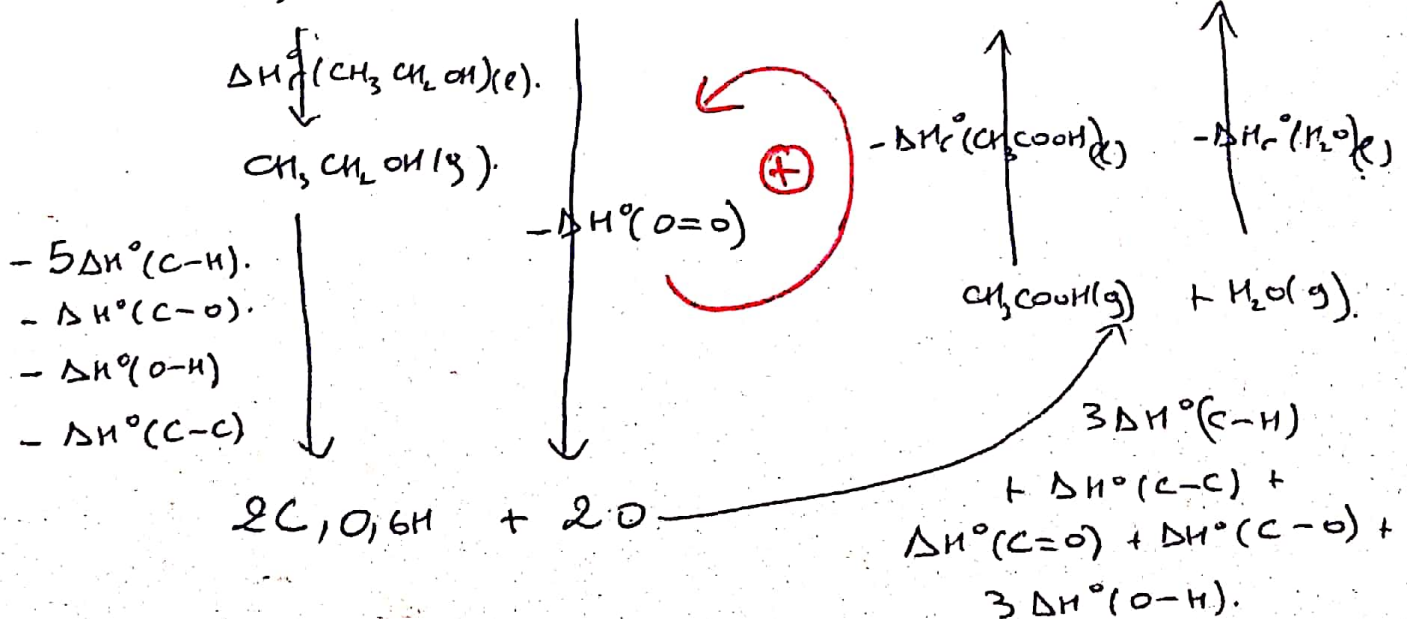
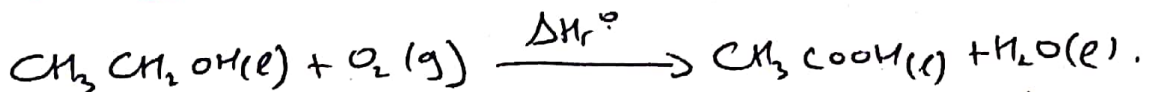
$$\Delta H_r^\circ = -453 \text{ kJ/mol}$$

b) À partir des ΔH_f° ?

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{COOH})_l + \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})_l - \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_l$$

$$\Delta H_r^\circ = -492,6 \text{ kJ/mol}$$

c) À partir des ΔH° de liaisons:



Suite de l'exercice 3:

$$\begin{aligned} \sum \Delta H^\circ &= 0 \\ - \Delta H_f^\circ + \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) - 5 \Delta H^\circ(\text{C-H}) - \Delta H^\circ(\text{C-O}) - \Delta H^\circ(\text{O-H}) \\ - \Delta H^\circ(\text{C-C}) - \Delta H^\circ(\text{O=O}) + \Delta H^\circ(\text{O-H}) + \Delta H^\circ(\text{C-O}) + \Delta H^\circ(\text{C=O}) \\ + \Delta H^\circ(\text{C-C}) + 3 \Delta H^\circ(\text{C-H}) - \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}) &= 0. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \Delta H_f^\circ &= \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) - 2 \Delta H^\circ(\text{C-H}) + 2 \Delta H^\circ(\text{O-H}) - \Delta H^\circ(\text{O=O}) \\ &+ \Delta H^\circ(\text{C=O}) - \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}) \\ &= 37,4 - 2(-415) + 2(-463) + 464 - 724 - 44,1 - 2417 \end{aligned}$$

$$\Delta H_f^\circ = -387,4 \text{ kJ/mol}$$

La différence observée entre les valeurs de ΔH_f° calculées à partir des enthalpies de combustion et de formation d'une part, et celle calculée à partir des enthalpies de liaison d'autre part, est due aux valeurs non précises des enthalpies de liaison données par les tables thermodynamiques et qui sont des valeurs moyennes sur plusieurs molécules.

Exercice 4:



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

$$1/ \Delta H_r^\circ = \sum \nu_i \Delta H_f^\circ(\text{produits}) - \sum \nu_j \Delta H_f^\circ(\text{réactifs}).$$

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2)_{(g)} + 2 \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})_{(l)} - \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH})_{(l)} - \frac{3}{2} \Delta H_f^\circ(\text{O}_2)_{(g)}$$

$$\rightarrow \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH})_{(l)} = \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2)_{(g)} + 2 \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})_{(l)} - \Delta H_r^\circ$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH})_{(l)} = -238,7 \text{ kJ/mol}$$

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

Suite de l'exercice 4 (2)

$$\sum \Delta H^\circ_{\text{cycle}} = 0$$

$$\Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2 + \Delta H^\circ_3 + \Delta H^\circ_4 + \Delta H^\circ_{400K} - \Delta H^\circ_{298} - \Delta H^\circ_5 - \Delta H^\circ_6 - \Delta H^\circ_7 - \Delta H^\circ_8 = 0$$

$$\Delta H^\circ_1 = \int_{298}^{337,5} C_p(\text{CH}_3\text{OH})_{(l)} dT = 81,6(337,5 - 298) = \underline{3223,2 \text{ J}}$$

$$\Delta H^\circ_2 = n \Delta H^\circ_f(\text{CH}_3\text{OH})_l = \underline{35400 \text{ J}}$$

$$\Delta H^\circ_3 = \int_{337,5}^{400} C_p(\text{CH}_3\text{OH})_g dT = 53,5(400 - 337,5) = \underline{3343,75 \text{ J}}$$

$$\Delta H^\circ_4 = \int_{298}^{400} \frac{3}{2} C_p(\text{O}_2)_{(g)} dT = \frac{3}{2} (34,7)(400 - 298) = \underline{5309,1 \text{ J}}$$

$$\Delta H^\circ_5 = \int_{298}^{400} C_p(\text{CO})_{(g)} dT = 36,4(400 - 298) = \underline{3712,8 \text{ J}}$$

$$\Delta H^\circ_6 = \int_{298}^{373} 2 C_p(\text{H}_2\text{O})_{(l)} dT = 2(75,2)(373 - 298) = \underline{11280 \text{ J}}$$

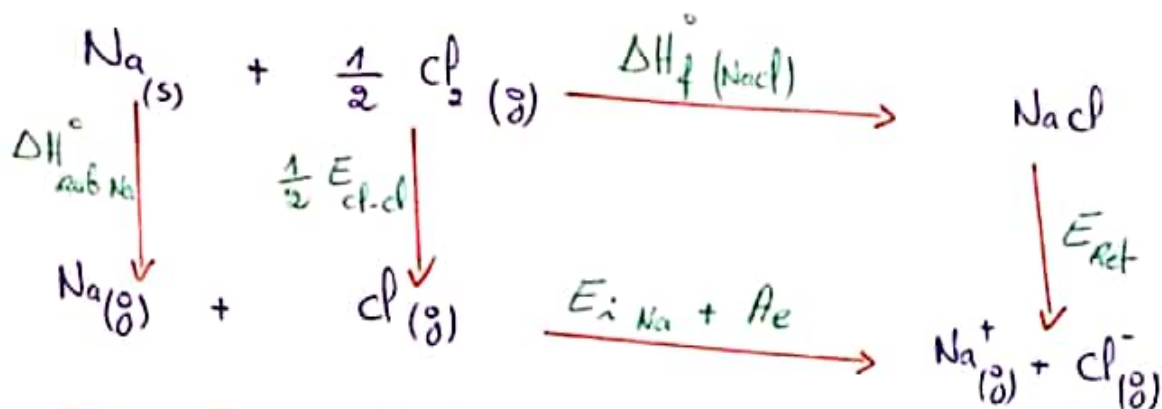
$$\Delta H^\circ_7 = 2 \Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O})_l = 2(44 \cdot 10^3) = \underline{88000 \text{ J}}$$

$$\Delta H^\circ_8 = \int_{373}^{400} 2 C_p(\text{H}_2\text{O})_{(g)} dT = 2(38,2)(400 - 373) = \underline{2062,8 \text{ J}}$$

$$\Rightarrow \Delta H^\circ_{r,400K} = -667420,45 \text{ J} \\ = \underline{-667,42 \text{ kJ}}$$

Exercice N°5:

Détermination du cycle de Born Haber



En appliquant la loi de Hess on peut calculer l'énergie réticulaire de NaCl

$$-\Delta H_f^\circ(\text{NaCl}) + \Delta H_{\text{sub}}^\circ \text{Na} + \frac{1}{2} E_{\text{cl-cl}} + E_{i,\text{Na}} + A_e - E_{\text{Ret}} = 0$$

$$E_{\text{Ret}} = \Delta H_{\text{sub}}^\circ \text{Na} + \frac{1}{2} E_{\text{cl-cl}} + E_{i,\text{Na}} + A_e - \Delta H_f^\circ \text{NaCl}$$

$$E_{\text{Ret}} = 109 + \frac{1}{2} \cdot 242 + 494 - 359 - (-411)$$

$$E_{\text{Ret}} = 776 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Rem = plus E_{Ret} est élevée, plus le cristal est stable
(pour $\text{CaO}_{(s)}$, $E_{\text{Ret}} = 4000 \text{ kJ mol}^{-1}$)