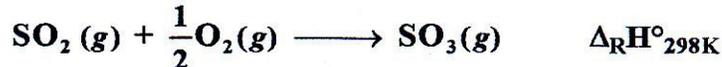


**Barème** : I (8,5 pts) - II (4 pts) - III (7,5 pts)

I - a- Définir l'enthalpie de formation d'un corps composé et donner un exemple.

C'est l'énergie échangée, à P et T constantes, lors de la formation d'un composé à partir de ces corps simples

b- Calculer les variations d'enthalpie  $\Delta_R H^\circ_{298K}$  et d'énergie interne  $\Delta_R U^\circ_{298K}$  standard ; à la température  $T_1 = 298K$  et sous la pression  $P = 1 \text{ atm}$ . pour la réaction :



$$\Delta_R H^\circ_{298K} = \sum \Delta_f H^\circ_{298K} (\text{Produits}) - \sum \Delta_f H^\circ_{298K} (\text{Réactifs})$$

$$\Delta_R H^\circ_{298K} = (-395) - (-297) = \underline{-98 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

$$\Delta_R H^\circ_{298K} = \Delta_R U^\circ_{298K} - \Delta n \times RT$$

$$\Delta_R U^\circ_{298K} = \Delta_R H^\circ_{298K} - \Delta n \times RT \quad \text{avec} \quad \Delta n = 1 - (1 + 1/2) = -1/2$$

$$\Delta_R U^\circ_{298K} = (-98) - 1/2(8,32 \times 10^{-3}) \times 298 = \underline{-96,76 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

c- Est ce que  $\Delta_R H^\circ_{298K}$  représente l'enthalpie de formation du produit  $\text{SO}_3$ . Justifier votre réponse.

Non ;  $\Delta_R H^\circ_{298K}$  ne représente pas l'enthalpie de formation du produit  $\text{SO}_3$ , car il est préparé à partir d'un corps simple  $\text{O}_2$  est un corps composé  $\text{SO}_2$ ,

d- Calculer la variation d'enthalpie  $\Delta_R H^\circ_{318K}$  de cette réaction, à la température  $T_2 = 318K$  et sous la même pression.

$$\Delta_R H^\circ_{318K} = \Delta_R H^\circ_{298K} + \int_{298K}^{318K} \Delta C_p \times dT$$

$$\Delta C_p = C_p(\text{SO}_3) - C_p(\text{SO}_2) - 1/2 C_p(\text{O}_2)$$

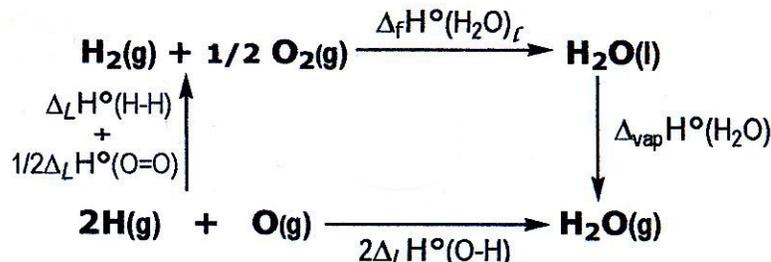
$$= 51 - (40 + 1/2 \times 29) = \underline{-3,5 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$$

$$\Delta_R H^\circ_{318K} = -98 - 3,5(318 - 298) \times 10^{-3} = -98 - 0,07 = \underline{-98,07 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

**Données** :  $R = 8,32 \text{ JK}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

	$\text{SO}_2$	$\text{O}_2$	$\text{SO}_3$
$\Delta_f H^\circ_{298K} (\text{en kJ.mol}^{-1})$	-297		-395
$C_p (\text{en J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	40	29	51

II - En utilisant le cycle thermodynamique; calculer l'énergie de formation de la liaison O-H dans la molécule de l'eau. Pour commencer écrire la réaction de formation de l'eau liquide à partir des corps simples.



$$2\Delta_L H^\circ(\text{O-H}) = [\Delta_L H^\circ(\text{H-H}) + 1/2 \Delta_L H^\circ(\text{O=O})] + \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O})_l + \Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{H}_2\text{O})$$

$$\Delta_L H^\circ(\text{O-H}) = 1/2 [-435 - 1/2 \times 494] + (-284) + 42$$

$$\Delta_L H^\circ(\text{O-H}) = \underline{-462 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

**Données** : en  $(\text{kJ.mol}^{-1})$

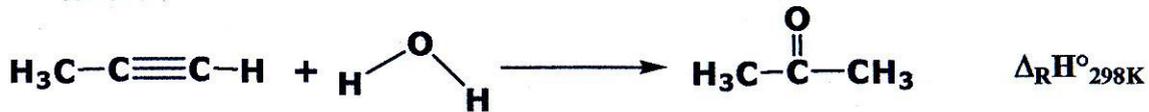
$$\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O})_l = -284$$

$$\Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{H}_2\text{O})_l = 42$$

$$\Delta_L H^\circ(\text{H-H})_g = -435$$

$$\Delta_L H^\circ(\text{O=O})_g = -494$$

III – Sous certaines conditions ; on peut préparer l'acétone "  $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$  " selon le chemin réactionnel suivant :



a- Définir l'enthalpie de formation d'une liaison covalente.

C'est l'énergie échangée, à P et T constantes, lors de l'association de deux atomes  $\text{A}_g$  et  $\text{B}_g$  pour former la liaison  $\text{A-B}_g$ .

b- Calculer la variation de l'enthalpie  $\Delta_{\text{R}}\text{H}^{\circ}_{298\text{K}}$  standard de la réaction. Les réactifs et les produits sont supposés tous à l'état gazeux.

$$\Delta_{\text{R}}\text{H}^{\circ}_{298\text{K}} = [6\Delta_{\text{L}}\text{H}^{\circ}(\text{C-H}) + 2\Delta_{\text{L}}\text{H}^{\circ}(\text{C-C}) + \Delta_{\text{L}}\text{H}^{\circ}(\text{C=O})] - [4\Delta_{\text{L}}\text{H}^{\circ}(\text{C-H}) + \Delta_{\text{L}}\text{H}^{\circ}(\text{C-C}) + \Delta_{\text{L}}\text{H}^{\circ}(\text{C}\equiv\text{C}) + 2\Delta_{\text{L}}\text{H}^{\circ}(\text{O-H})]$$

$$\Delta_{\text{R}}\text{H}^{\circ}_{298\text{K}} = 2\Delta_{\text{L}}\text{H}^{\circ}(\text{C-H}) + \Delta_{\text{L}}\text{H}^{\circ}(\text{C-C}) + \Delta_{\text{L}}\text{H}^{\circ}(\text{C=O}) - \Delta_{\text{L}}\text{H}^{\circ}(\text{C}\equiv\text{C}) - 2\Delta_{\text{L}}\text{H}^{\circ}(\text{O-H})$$

$$\Delta_{\text{R}}\text{H}^{\circ}_{298\text{K}} = 2(-413) + (-347) + (-719) - (-811) - 2(-462) = \underline{\underline{-157 \text{ kJ.mol}^{-1}}}$$

c- Avant de faire les calculs montrer qu'on peut prévoir le signe de  $\Delta\text{S}$ .

- Calculer la variation de l'entropie  $\Delta_{\text{R}}\text{S}^{\circ}_{298\text{K}}$  standard. Vérifier que le signe est en accord avec la question précédente.

$\Delta\text{S}$  mesure le désordre moléculaire, la variation du nombre de moles  $\Delta n$  permet de prévoir l'augmentation ou la diminution de l'entropie.

$$\Delta n = \sum n_i(\text{produits}) - \sum n_i(\text{réactifs}) = 1 - (1+1) = -1 \rightarrow \underline{\underline{\Delta n < 0 \text{ donc } \Delta\text{S} < 0}}$$

- Calcul :

$$\Delta_{\text{R}}\text{S}^{\circ}_{298\text{K}} = \sum \text{S}^{\circ}_{298\text{K}}(\text{Produits}) - \sum \text{S}^{\circ}_{298\text{K}}(\text{Réactifs})$$

$$\Delta_{\text{R}}\text{S}^{\circ}_{298\text{K}} = \text{S}^{\circ}_{298\text{K}}(\text{acétone}) - [\text{S}^{\circ}_{298\text{K}}(\text{propyne}) + \text{S}^{\circ}_{298\text{K}}(\text{eau})]$$

$$\Delta\text{S}^{\circ}_{298\text{K}} = 304 - (249 + 189) = \underline{\underline{-134 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} < 0}}$$

d- En supposant que la réaction soit réalisée dans un ystème isolé, quels sont les critères thermodynamiques pour que :

Deuxième Principe de la thermodynamique : pour une transformation réversible  $\underline{\underline{\Delta\text{S}_{\text{système}} = \text{Q}_{\text{rév}}/\text{T}}}$   
pour une transformation irréversible  $\underline{\underline{\Delta\text{S}_{\text{système}} > \text{Q}_{\text{irrév}}/\text{T}}}$

Le ystème isolé est supposé isolé :

(i) si la réaction est réversible  $\underline{\underline{\Delta\text{S}_{\text{système}} = 0}}$ .

(ii) si la réaction est spontanée  $\underline{\underline{\Delta\text{S}_{\text{système}} > 0}}$

Données :

Entropie absolue ( $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ) :  $\text{S}^{\circ}_{298\text{K}}(\text{propyne}) = 249$     $\text{S}^{\circ}_{298\text{K}}(\text{eau}) = 189$     $\text{S}^{\circ}_{298\text{K}}(\text{acétone}) = 304$ .

Enthalpies de formation de liaisons ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ ) :

Liaisons	C=O	O-H	C-H	C-C	C≡C
$\Delta_{\text{L}}\text{H}^{\circ}$	- 719	- 462	- 413	- 347	-811