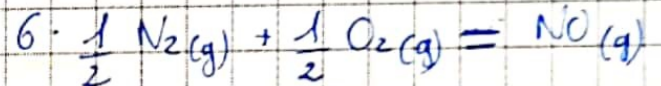
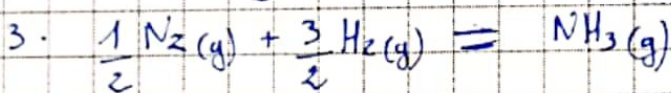
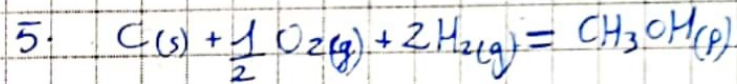
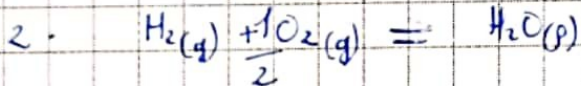
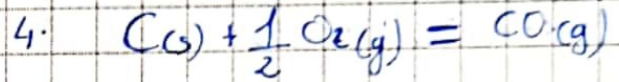


* Uniquement s'il s'agit d'un examen.

Les applications du cours

Ex 1



Ex 2

1. $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(NH_4Cl) - \Delta_f H^\circ(HCl) - \Delta_f H^\circ(NH_3) = -92,0 + 314 + 46$
 $= 268 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

2. $\Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ(NH_3) - 3\Delta_f H^\circ(H_2) - \Delta_f H^\circ(N_2) = 2 \times (-46) + 0 + 0$
 $= -92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

3. $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(CO_2) + \Delta_f H^\circ(H_2) + 2\Delta_f H^\circ(NH_3) - 2\Delta_f H^\circ(H_2O) - \Delta_f H^\circ(N_2) - \Delta_f H^\circ(CH_4)$
 $= -393 - 0 - 2 \times 46 + 2 \times 242 + 0 + 74,9 = 73,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(1) et (3) sont endothermiques (2) est exothermique

Ex 3



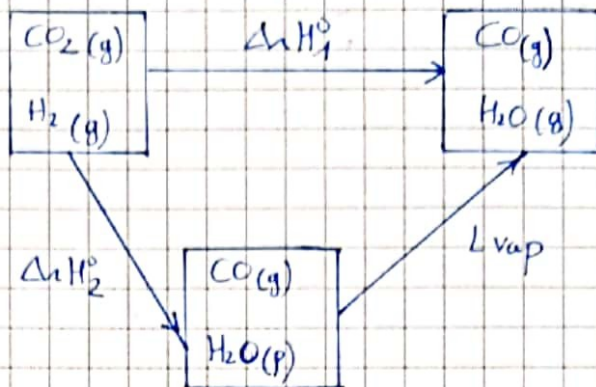
$\Delta_{\text{comb}} H^\circ = 6\Delta_f H^\circ(CO_2) + 3\Delta_f H^\circ(H_2O) - \frac{15}{2} \Delta_f H^\circ(O_2) - \Delta_f H^\circ(C_6H_6)$
 $= 6 \times (-393,5) + 3 \times (-285,8) - 0 - 49,0$
 $= -3267,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

N°

.../...

Ex 4

cycle

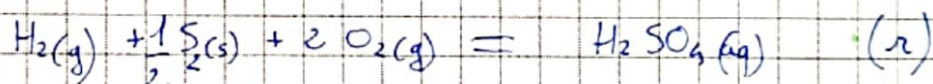


$$\Delta_r H_1^\circ = \Delta_r H_2^\circ + L_{\text{vap}}$$

$$= \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + \Delta_f H^\circ(\text{CO}) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) + L_{\text{vap}}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \Delta_f H^\circ(\text{CO}) &= \Delta_r H_1^\circ - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - L_{\text{vap}} \\ &= -2,84 - (-285,8) + (-393,5) - 44,27 \\ &= -1,55 \times 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

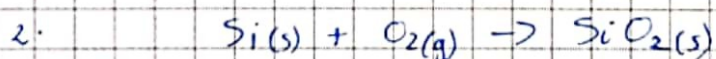
Ex 5



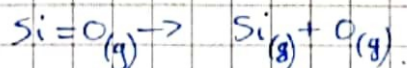
$$\begin{aligned} (r) &= (6) + (1) - (2) + (3) - 2(4) - 2(5) \\ &= -285,6 + (-297,0) - 32,2 + (-308,9) - 2 \times (-91,9) - (-72,3) \times 2 \\ &= -597 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Ex 6

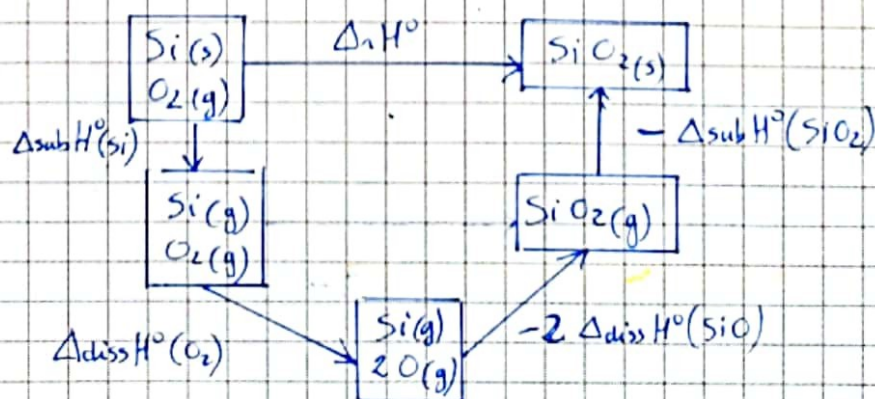
1. Ce sont les états de référence standards des éléments Si et O $\Rightarrow = 0$



3. EL = énergie nécessaire pour casser une liaison de manière homolytique



4.



N°

.../...ner

$$\Delta_f H^\circ = \Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{Si}) + \Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{O}_2) - 2\Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{SiO}) - \Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{SiO}_2)$$

$$\Rightarrow \Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{SiO}_2) = \Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{Si}) + \Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{O}_2) - 2\Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{SiO}) - \Delta_f H^\circ(\text{SiO})$$

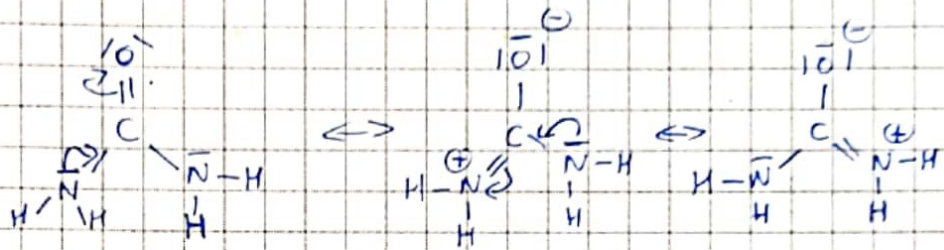
$$= 399 + 498 - 2 \times 796 - (-911)$$

$$= 216 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

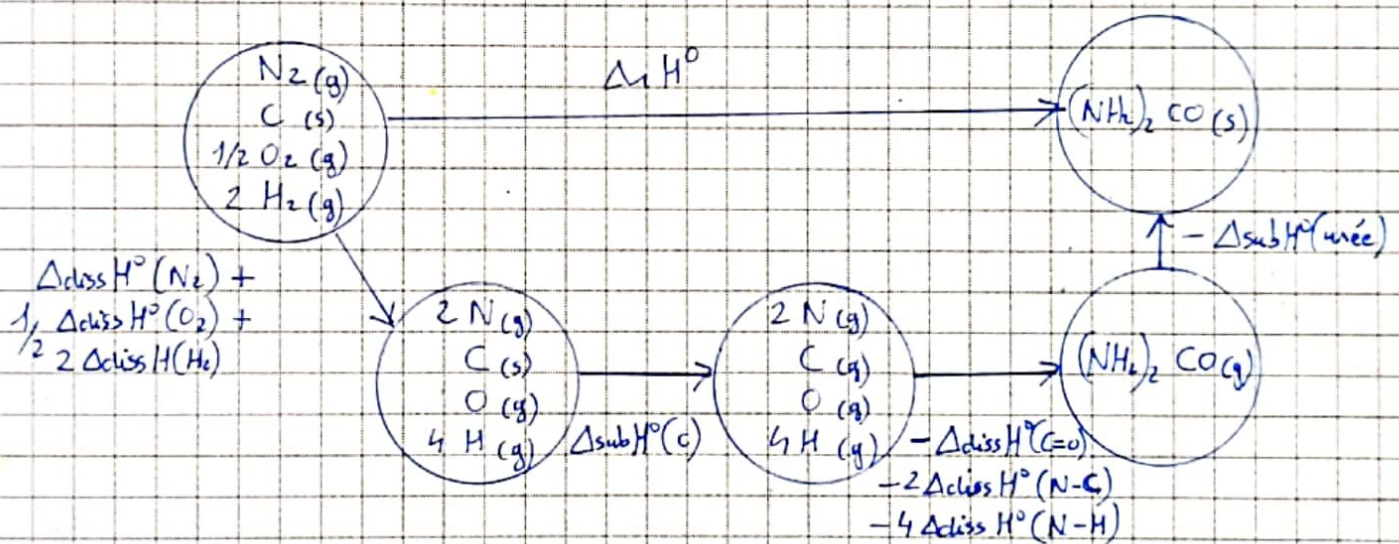
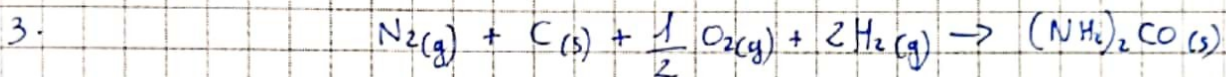
S'entraîner

Ex 1

1.



2. Molécule polaire et protique $\Rightarrow$ soluble dans l'eau



$$\Delta_f H^\circ = \Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{N}_2) + \frac{1}{2} \Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{O}_2) + 2 \Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{H}_2) + \Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{C}) - \Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{C=O}) - 2 \Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{N-C}) - 4 \Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{N-H}) - \Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{urée})$$

$$= 946 + \frac{1}{2} \times 494 + 2 \times 431 + 720 - 735 - 2 \times 293 - 4 \times 389 - 110$$

$$= -212 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

4. valeur exp < valeur théorique $\Rightarrow$ molécule + stable.

calcul tient compte de la forme 1 de Lewis mais effet mésomère stabilise

1.



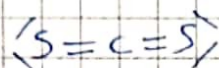
$$\Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{CS}_2) = \Delta_f H^\circ(\text{CS}_2(\text{g})) - \Delta_f H^\circ(\text{CS}_2(\text{l})) = L_{\text{vap}} \times M$$

$$\Rightarrow \Delta_f H^\circ(\text{CS}_2(\text{g})) = L_{\text{vap}} \times M + \Delta_f H^\circ(\text{CS}_2(\text{l}))$$

$$= 360 \times 10^{-3} \times 76 + 88$$

$$= \underline{115 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

2.



$$\Delta_n H^\circ(\text{CS}_2(\text{g})) = 2 \Delta_{\text{cliss}} H^\circ(\text{C}=\text{S})$$

$$\Rightarrow \Delta_{\text{cliss}} H^\circ(\text{C}=\text{S}) = \frac{-\Delta_f H^\circ(\text{CS}_2(\text{g})) + \Delta_f H^\circ(\text{C}(\text{g})) + 2 \Delta_f H^\circ(\text{S}(\text{g}))}{-2}$$

$$= \frac{115 - 717 - 2 \times 277}{-2}$$

$$= \underline{578 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

3.

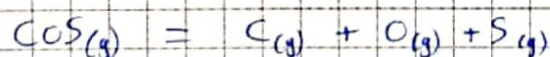


$$\Delta_n H^\circ = 2 \Delta_{\text{cliss}} H^\circ(\text{C}=\text{O}) = 2 \Delta_f H^\circ(\text{O}(\text{g})) + \Delta_f H^\circ(\text{C}(\text{g})) - \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g}))$$

$$\Rightarrow \Delta_{\text{cliss}} H^\circ(\text{C}=\text{O}) = \frac{2 \Delta_f H^\circ(\text{O}(\text{g})) + \Delta_f H^\circ(\text{C}(\text{g})) - \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g}))}{2}$$

$$= \frac{2 \times 249 + 717 - (-393)}{2} = \underline{804 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

4.

Reac cliss^e liaisons COS

$$\Delta_n H^\circ = \Delta_{\text{cliss}} H^\circ(\text{C}=\text{O}) + \Delta_{\text{cliss}} H^\circ(\text{C}=\text{S}) = \Delta_f H^\circ(\text{C}(\text{g})) + \Delta_f H^\circ(\text{O}(\text{g})) + \Delta_f H^\circ(\text{S}(\text{g})) - \Delta_f H^\circ(\text{COS})$$

$$\Rightarrow \Delta_f H^\circ(\text{COS}) = -\Delta_{\text{cliss}} H^\circ(\text{C}=\text{O}) - \Delta_{\text{cliss}} H^\circ(\text{C}=\text{S}) + \Delta_f H^\circ(\text{C}(\text{g})) + \Delta_f H^\circ(\text{O}(\text{g})) + \Delta_f H^\circ(\text{S}(\text{g}))$$

$$= -804 - 578 + 717 + 249 + 277 = \underline{-139 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

* Uniquement s'il s'agit d'un examen.

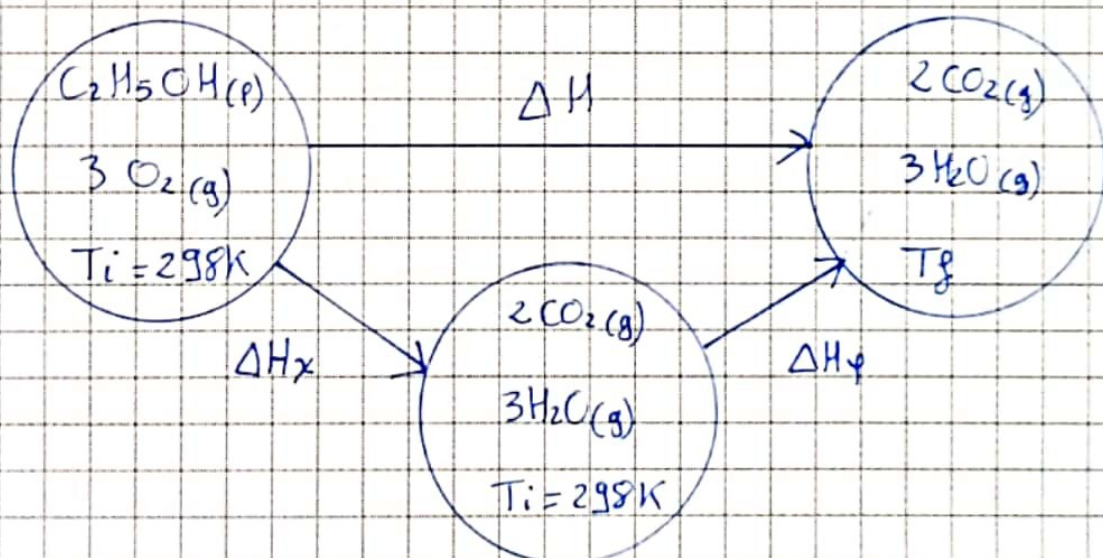
Ex3



Tab avancé EI	mo	3 mo	0	0
EF	0	0	2 mo	3 mo

$$\Rightarrow \xi = m_0$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Transf}^\circ \text{ monobare} \Rightarrow \Delta H = Q \\ \text{" adiabatique} \Rightarrow Q = 0 \end{array} \right\} \Delta H = 0$$



$$\Delta H_x = \Delta_r H^\circ \times \xi_f = \Delta_r H^\circ \times m_0$$

$$\Delta_r H^\circ = 3 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 2 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$$

$$= 3 \times (-241,8) + 2 \times (-394,0) - (-277,0) = -1236 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f = m_0 (2 C_{p,m}^\circ(\text{CO}_2) + 3 C_{p,m}^\circ(\text{H}_2\text{O})) (T_f - T_i)$$

$$= m_0 \times (37,1 \times 2 + 3 \times 33,6) (T_f - T_i)$$

$$= 175 m_0 (T_f - T_i)$$

$$\Delta H = \Delta H_x + \Delta H_f = 0 \Rightarrow T_f = \frac{-\Delta H_x \times m_0}{175 m_0} + T_i = \frac{-1236}{175 \times 10^3} + 298 = 7360 \text{ K}$$

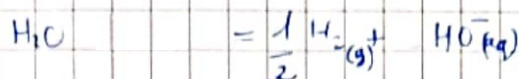
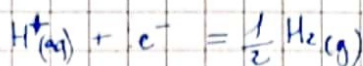
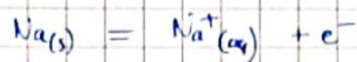
↑
Δ en J · K⁻¹ · mol⁻¹

N°

.../.

Ex 4

1.



2. Il faut évaluer l'enthalpie de réaction

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{Na}^+) + \Delta_f H^\circ(\text{HO}^-) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O})$$

$$= -240 - 230 + 290 = -180 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \rightarrow \text{exothermique}$$

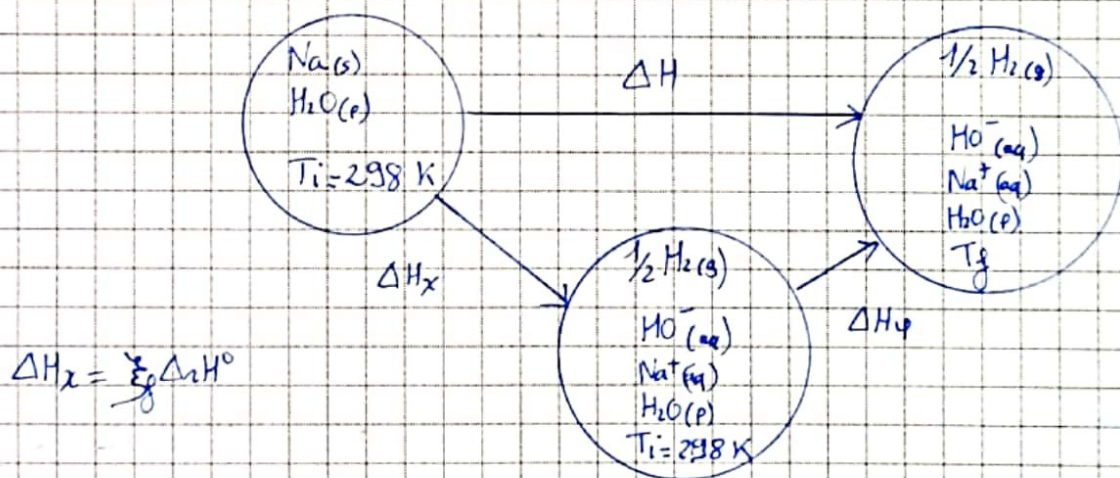
3. On considère la transformation monobare et adiabatique $\Rightarrow \Delta H = 0$

$$n_{\text{Na}} = \frac{m}{M} = \frac{0,230}{23} = 0,01 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow \xi_f = 0,01 \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m}{M} = \frac{eV}{M} = \frac{1 \times 100}{18} = 5,6 \text{ mol}$$

$\Rightarrow$ l'excès d'eau



$$\Delta H_x = \xi_f \Delta_r H^\circ$$

$$\Delta H_f = \left[\xi_f (C_{p,m}(\text{HO}^-) + C_{p,m}(\text{Na}^+)) + n_{\text{H}_2\text{O}} C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}) \right] \Delta T$$

$\text{H}_2 = \text{gaz} \rightarrow$ sort du système

$$\Delta H = \Delta H_x + \Delta H_f = 0$$

$$\Rightarrow \xi_f \Delta_r H^\circ + \left[\xi_f (C_{p,m}(\text{HO}^-) + C_{p,m}(\text{Na}^+)) + n_{\text{H}_2\text{O}} C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}) \right] (T_f - T_i) = 0$$

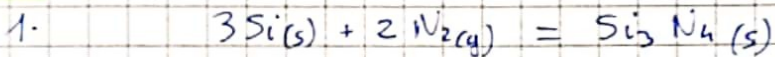
$$\Rightarrow T_f = T_i - \frac{\xi_f \Delta_r H^\circ}{\xi_f (C_{p,m}(\text{HO}^-) + C_{p,m}(\text{Na}^+)) + n_{\text{H}_2\text{O}} C_{p,m}(\text{H}_2\text{O})}$$

$$= 298 - \frac{0,01 \times (-180)}{0,01(50 + 150) + 5,6 \times 80} = 302 \text{ K}$$

N°

.../...

Ex 5



2. Ces enthalpies valent 0 car il s'agit des états standards de référence de ces éléments

$$\Delta_c H_f^\circ = -744 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3. $K^\circ = 10^{112} \gg 10^4 \Rightarrow \text{reaction totale} \Rightarrow \xi_f = \xi_{\max}$

4. $T_f = T_i - \frac{\Delta_c H^\circ}{C_p} = \frac{298 - 744}{95 \times 10^{-3}} = 8130 \text{ K}$

Conditions réelles $\neq$ adiabatiques $\rightarrow$ non

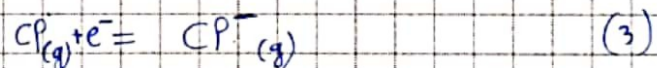
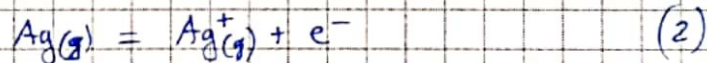
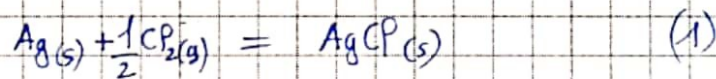
5. $m_{\text{Si}_f} = m_0 - 3 \xi_f = 0,9 \text{ mo} \Rightarrow \xi_f = \frac{0,1}{3} \text{ mo}$

l'étape de transf^{er} φ chauffe Si_3N_4 , mais aussi le Si qui reste

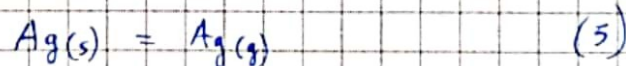
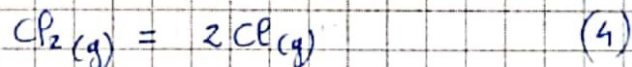
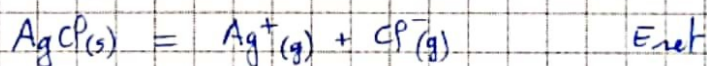
$$\Rightarrow T_f = T_i - \frac{\frac{0,1}{3} \Delta_c H^\circ}{\frac{0,1}{3} C_{p,m}(\text{Si}_3\text{N}_4) + 0,9 C_{p,m}(\text{Si})} = \frac{298 - \frac{0,1}{3} \times (-744)}{\frac{0,1}{3} \times 95,0 \times 10^{-3} + 0,9 \times 23,9 \times 10^{-3}} = 1303 \text{ K}$$

Ex6

1.



2.



$$E_{\text{net}} = -(1) + (2) + (3) + \frac{1}{2} (4) + (5)$$

$$= -127 + 727 - 350 + \frac{1}{2} \times 242 + 285 = 910 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3. MgO est + stable que AgCl. Les charges ioniques sont + fortes donc les interactions électrostatiques sont renforcées.

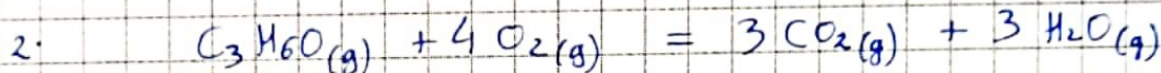
N°

.../...

• Uniquement s'il s'agit d'un examen.

Ex.7

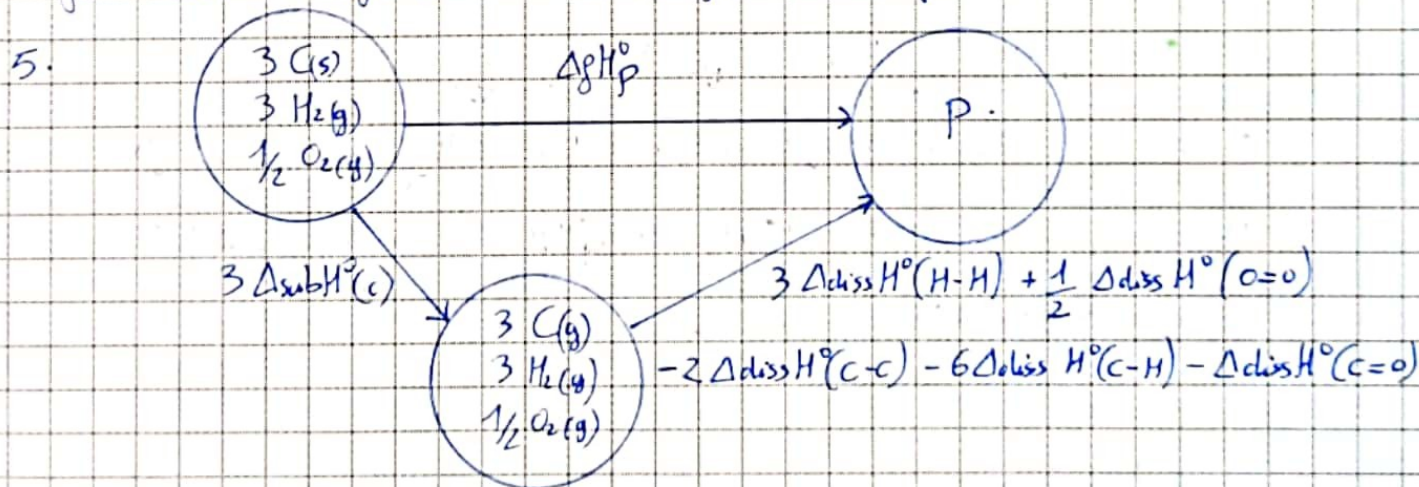
1. Enthalpie de la réaction de formation de l'EC à partir de ses éléments pris dans leur ESR.



$$3. \quad \Delta_{comb} H^\circ = 3 \Delta_f H^\circ(H_2O) + 3 \Delta_f H^\circ(CO_2) - \Delta_f H^\circ(p)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \Delta_f H^\circ &= 3 \Delta_f H^\circ(H_2O) + 3 \Delta_f H^\circ(CO_2) - \Delta_{comb} H^\circ \\ &= 3 \times (-241,8) + 3 \times (-393,5) - (-1700) \\ &= \underline{-205,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} \end{aligned}$$

4. Nrg nécessaire à la rupture homolytique d'une liaison. Positif car il faut fournir de l'énergie à cette liaison pour la rompre



$$\begin{aligned} \Delta_{diss} H^\circ(C=O) &= 3 \times 716,7 + 3 \times 435,2 + \frac{1}{2} \times 495,3 - 2 \times 347,0 - 6 \times 412,0 + 205,9 \\ &= \underline{743,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} \end{aligned}$$

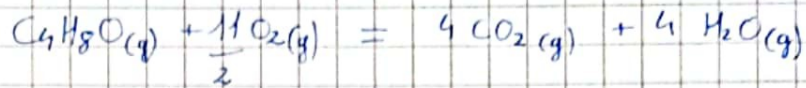
6. La liaison C=O est plus solide que C-O.

7. En s'inspirant du cycle précédent. butanone C_4H_8O

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ &= 4 \Delta_{sub} H^\circ(c) + 4 \Delta_{diss} H^\circ(H-H) + \frac{1}{2} \Delta_{diss} H^\circ(O=O) - 3 \Delta_{diss} H^\circ(C-C) - 8 \Delta_{diss} H^\circ(C-H) - \Delta_{diss} H^\circ(C=O) \\ &= 4 \times 716,7 + 4 \times 435,2 + \frac{1}{2} \times 495,3 - 3 \times 347,0 - 8 \times 412,0 - 743,3 = -225 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

N°

.../...



$$\begin{aligned} \Delta_{\text{comb}} H^\circ &= 4 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 4 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}) \\ &= 4 \times (-241,8) + 4 \times (-393,5) - (-225) \\ &= -2346 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

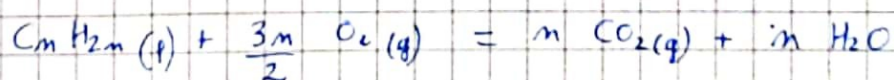
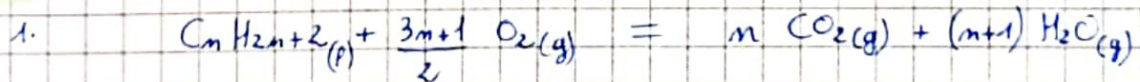
Approfondir

Ex 1

$$\begin{aligned} * \Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{P-H}) &= \frac{\Delta_f H^\circ(\text{P}) + 3 \Delta_f H^\circ(\text{H}) - \Delta_f H^\circ(\text{PH}_3)}{3} \\ &= \frac{334 + 3 \times 218 - 23}{3} = 322 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} * \quad 2 \text{P}(\text{g}) + 4 \text{H}(\text{g}) &= \text{P}_2\text{H}_4(\text{g}) \\ \Delta_r H^\circ &= \Delta_f H^\circ(\text{P}_2\text{H}_4) - 4 \Delta_f H^\circ(\text{H}) - 2 \Delta_f H^\circ(\text{P}) = -4 \Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{P-H}) - \Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{P-P}) \\ \Rightarrow \Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{P-H}) &= 4 \Delta_f H^\circ(\text{H}) + 2 \Delta_f H^\circ(\text{P}) - \Delta_f H^\circ(\text{P}_2\text{H}_4) - 4 \Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{P-H}) \\ &= 4 \times 218 + 2 \times 334 - 20 - 4 \times 322 = 232 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Ex 2



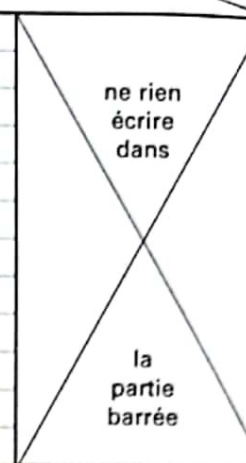
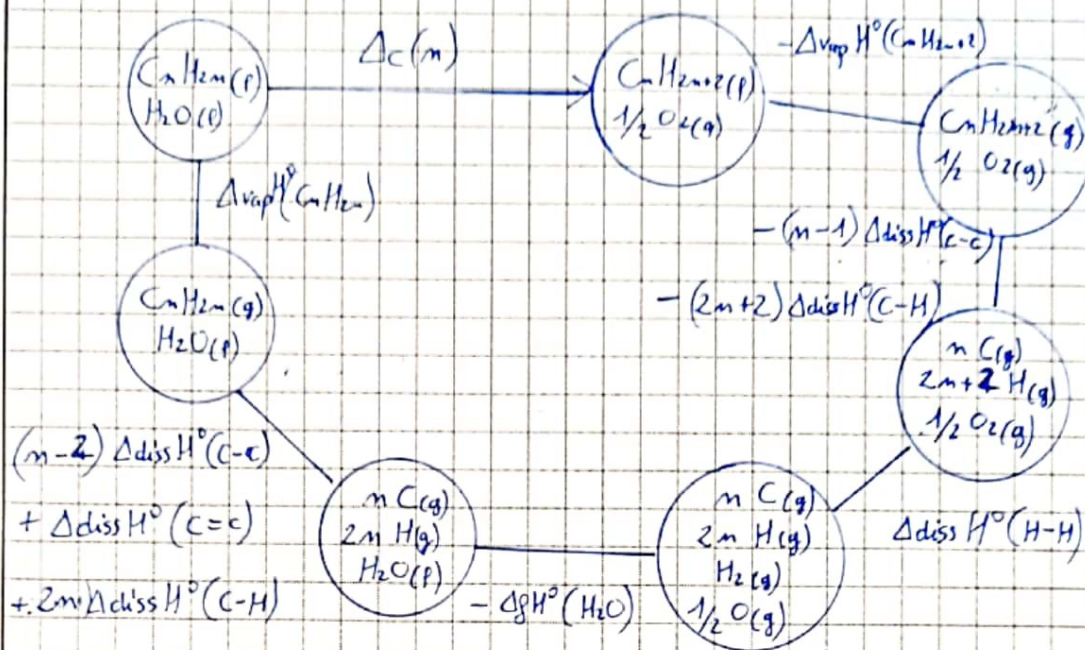
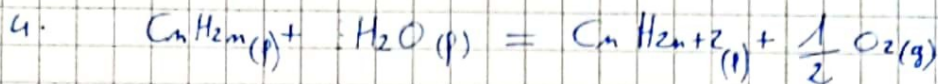
2. $\Delta_c(5) = 159 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\Delta_c(6) = 157 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta_c(7) = 160 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \Delta_c(8) = 157 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Rightarrow \Delta_c(m)$ est à peu près constant

N°

.../...



$$\Delta_c(m) = \Delta_{\text{vap}} H^\circ(C_n H_{2m}) - \Delta_{\text{diss}} H^\circ(C-C) + \Delta_{\text{diss}} H^\circ(C=C) - 2 \Delta_{\text{diss}} H^\circ(C-H) - \Delta_f H^\circ(H_2O) + \Delta_{\text{diss}} H^\circ(H-H) - \Delta_{\text{vap}} H^\circ(C_n H_{2m+2})$$

5. $\Delta_c(m) = \Delta_{\text{diss}} H^\circ_{C=C} - \Delta_{\text{diss}} H^\circ_{C-C} + \Delta_{\text{diss}} H^\circ_{H-H} - 2 \Delta_{\text{diss}} H^\circ_{C-H} - \Delta_f H^\circ_{H_2O(p)}$

n n'intervient pas dans la relation

6. $\Delta_c = 602 - 346 + 436 - 2 \times 412 - (-285,8) = 154 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

du m^e ordre de grandeur qu'à la question 2

7. $\Delta_c > 0$ donc $\Delta_{\text{comb}} H^\circ(\text{alcène}) > \Delta_{\text{comb}} H^\circ(\text{alcane})$

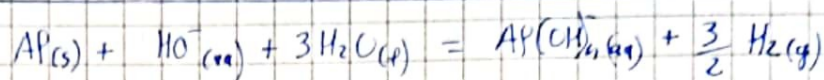
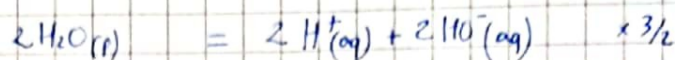
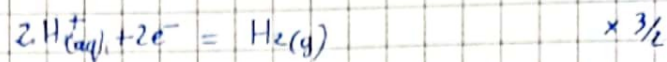
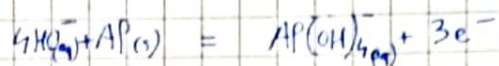
or ces valeurs sont négatives donc la comb^e d'un alcane est ⊕ exothermique que la comb^e d'un alcène, ce qui est contre-intuitif

8. La comb^e d'un alcane libère 1 H₂O de plus que l'alcène, l'énergie pour chauffer les produits est donc ⊕ grande; ce qui peut expliquer une T_{flamme} ⊕ basse.

N°

.../...

1.



2.

$$n_{\text{AP}} = \frac{m}{M} = \frac{21,8 \times 10^{-3}}{27} = 8,1 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$\Rightarrow$ soude en excès

$$\Delta T_1 = 0,6^\circ\text{C}$$

$$\Delta T_2 = 0,3^\circ\text{C}$$

$$\Delta H = \Delta H_x + \Delta H_f = 0$$

$$\Delta H_x = \Delta_c H^\circ \times n_{\text{AP}}$$

$$\Delta H_f = \dots C_p \Delta T_1$$

$$\dots \hookrightarrow C_p \Delta T_2 = RI^2 \Delta t \quad \text{phase 2}$$

$$\Delta_c H^\circ \times \frac{m_{\text{AP}}}{M} + \frac{RI^2 \Delta t \Delta T_1}{\Delta T_2} = 0$$

$$\Rightarrow \Delta_c H^\circ = - \frac{RI^2 \Delta t \Delta T_1}{\Delta T_2} \times \frac{M}{m_{\text{AP}}} = -402 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

N°

.../...