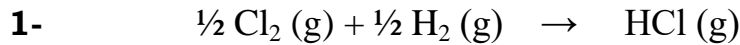


**Filière SMP/SMC**  
**Thermochimie Série 2 – Corrigé**

**Exercice 1**



a-  $\xi_{\max 1} = 0,2 \text{ mol}$

$Q_1 = \xi_{\max 1} \Delta_r H_I^\circ = -18,462 \text{ kJ}$

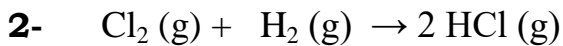
b-  $\xi_{\max 2} = 0,02 \text{ mol}$

$Q_2 = \xi_{\max 2} \Delta_r H_I^\circ = -1,8462 \text{ kJ}$

H<sub>2</sub> est le réactif limitant et Cl<sub>2</sub> est le réactif en excès.

c-  $\xi_{\max 3} = 0,1 \text{ mol}$

$Q_3 = \xi_{\max 3} \Delta_r H_I^\circ = -9,231 \text{ kJ}$



$\Delta_r H_{II}^\circ = 2\Delta_r H_I^\circ = -184,62 \text{ kJ / mol}$

$\xi'_{\max 1} = 0,1 \text{ mol}$

$Q_1 = \xi'_{\max 1} \Delta_r H_{II}^\circ = -18,462 \text{ kJ}$

$\xi'_{\max 2} = 0,01 \text{ mol}$

$Q_2 = \xi'_{\max 2} \Delta_r H_{II}^\circ = -1,8462 \text{ kJ}$

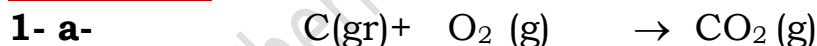
H<sub>2</sub> est le réactif limitant et Cl<sub>2</sub> est le réactif en excès.

$\xi'_{\max 3} = 0,05 \text{ mol}$

$Q_3 = \xi'_{\max 3} \Delta_r H_{II}^\circ = -9,231 \text{ kJ}$

L'avancement dépend de la façon d'écrire l'équation bilan d'une réaction chimique.

**Exercice 2**



1- b- L'expérience est réalisée dans une bombe calorimétrique, donc, à volume constant : la quantité de chaleur  $Q_{\text{réact}}$  est égale à la variation de l'énergie interne du système réactionnel :

$Q_{\text{syst.réact}}$  : quantité de chaleur fournie par le système réactionnel

$Q_{\text{cal}}$  : quantité de chaleur reçue par le calorimètre.

$Q_{\text{syst.réact}} + Q_{\text{cal}} = 0 \Rightarrow Q_{\text{syst.réact}} = - Q_{\text{cal}} = - C.\Delta T$

A.N.  $Q_{\text{syst.réact}} = -11804,46 \text{ J}$



t = 0  $\frac{0,36}{12} \quad \sim \quad 0$

t<sub>f</sub>  $3.10^{-2} - \xi_{\max} \quad \sim \quad \xi_{\max}$

$3.10^{-2} - \xi_{\max} = 0 \rightarrow \xi_{\max} = 3.10^{-2} \text{ mol}$

$Q_{\text{syst.réact}} = Q_v = \xi.\Delta_c U^\circ_{298} \rightarrow \Delta_c U^\circ_{298} = Q_v / \xi$

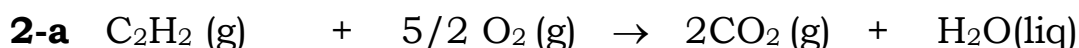
$$\Delta_c U^\circ_{298} = -393,48 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r H^\circ_T = \Delta_r U^\circ_T + \Delta_r v_g \cdot RT \quad \text{ou} \quad \Delta_c H^\circ_{298} = \Delta_c U^\circ_{298} + \Delta_r v_g \cdot R \cdot 298 \quad \Delta_r v_g = 0$$

$$\Delta_c H^\circ_{298}(\text{C, gr}) = -393,48 \text{ kJ/mol}$$

La réaction de combustion de C(gr) est aussi la réaction de formation de CO<sub>2</sub>(g).

$$\Delta_f H^\circ_{298}(\text{CO}_2, \text{g}) = \Delta_c H^\circ_{298}(\text{C, gr}) = -393,48 \text{ kJ/mol}$$



**2-b-**

$$\Delta_c H^\circ_{298}(\text{C}_2\text{H}_2, \text{g}) = \Delta_f H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O, liq}) + 2\Delta_f H^\circ_{298}(\text{CO}_2, \text{g}) - \Delta_f H^\circ_{298}(\text{C}_2\text{H}_2, \text{g})$$

$$\Delta_c H^\circ_{298}(\text{C}_2\text{H}_2, \text{g}) = -1299,46 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

**2-c-** La quantité de chaleur libérée par la combustion de 1 kg de carbone :

$$Q = \xi \cdot \Delta_c H^\circ_{298}(\text{C, gr}) = \frac{m_c}{M_c} \cdot \Delta_c H^\circ_{298}(\text{C, gr})$$

(on peut utiliser  $\xi$  ou  $n$  pour C et C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> à  $t_{\text{final}}$   $n - \xi = 0$  donc  $n = \xi$ )

$$\text{D'autre part } Q = n_{\text{C}_2\text{H}_2} \cdot \Delta_c H^\circ_{298}(\text{C}_2\text{H}_2, \text{g}) \text{ donc } n_{\text{C}_2\text{H}_2} = \frac{m_c \cdot \Delta_c H^\circ_{298}(\text{C, s})}{M_c \cdot \Delta_c H^\circ_{298}(\text{C}_2\text{H}_2, \text{g})}$$

$$\text{et } V_{\text{C}_2\text{H}_2} = \frac{n_{\text{C}_2\text{H}_2} RT}{P}$$

$$n_{\text{C}_2\text{H}_2} = \mathbf{25,23 \text{ mol}} \quad \text{et} \quad V_{\text{C}_2\text{H}_2} = \mathbf{616,6 \text{ L}}$$

### Exercice 3

$$\mathbf{1-} \quad (I) = -2 \cdot (1) + (2) - 2 \cdot (3)$$

$$\Delta_r H^\circ_{298} = -2\Delta_r H^\circ(1) + \Delta_r H^\circ(2) - 2\Delta_r H^\circ(3)$$

$$\Delta_r H^\circ_{298} = \mathbf{-88,6 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

$$\mathbf{2-} \quad \Delta_r H^\circ_{350} = \Delta_r H^\circ_{298} + \int_{298}^{350} [2 \cdot C_p(\text{N}_2\text{O}_5, \text{g}) - C_p(\text{O}_2, \text{g}) - 4C_p(\text{NO}_2, \text{g})] \cdot dT$$

$$\Delta_r H^\circ_{350} = \mathbf{-89,08 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

$$\mathbf{3-} \quad \Delta_r U^\circ_T = \Delta_r H^\circ_T - \Delta_r v_g \cdot RT \quad \text{avec } \Delta_r v_g = -3$$

$$\Delta_r U^\circ_{350} = \Delta_r H^\circ_{350} - \Delta_r v_g \cdot R \cdot 350$$

$$\Delta_r U^\circ_{350} = \mathbf{-80,35 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

$$\mathbf{4-} \quad |\Delta_r H^\circ_{350}| > |\Delta_r U^\circ_{350}| \quad \text{ou} \quad \Delta_r H^\circ_{350} < \Delta_r U^\circ_{350}$$

Donc la réaction (I) est plus exothermique à pression constante.



$$t = 0 \quad m/M \text{ ou } 4,6/46$$

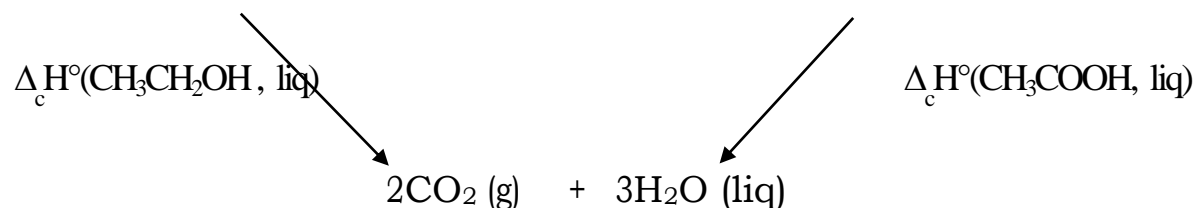
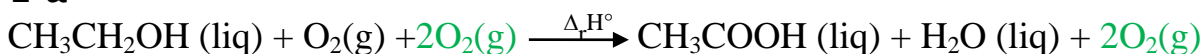
$$t_f \quad 0,1 - 4\xi_{\text{max}}$$

$$0,1 - 4\xi_{\text{max}} = 0 \rightarrow \xi_{\text{max}} = \mathbf{0,025 \text{ mol}}$$

$$Q_v = \Delta U^\circ_{350} = \xi \cdot \Delta_r U^\circ_{350} \quad \rightarrow \quad \underline{Q_v = \Delta U^\circ_{350} = -2 \text{ kJ}}$$

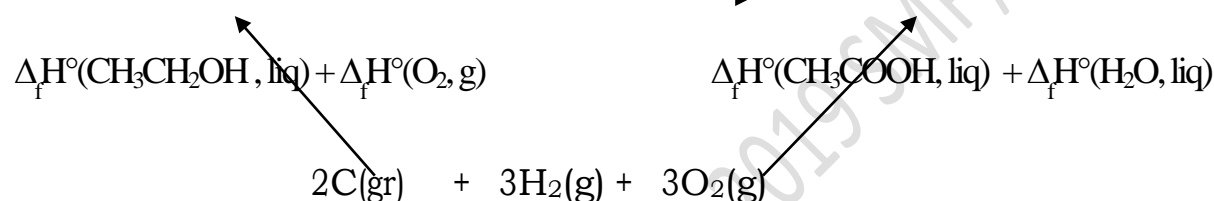
### Exercise 4

1-a-



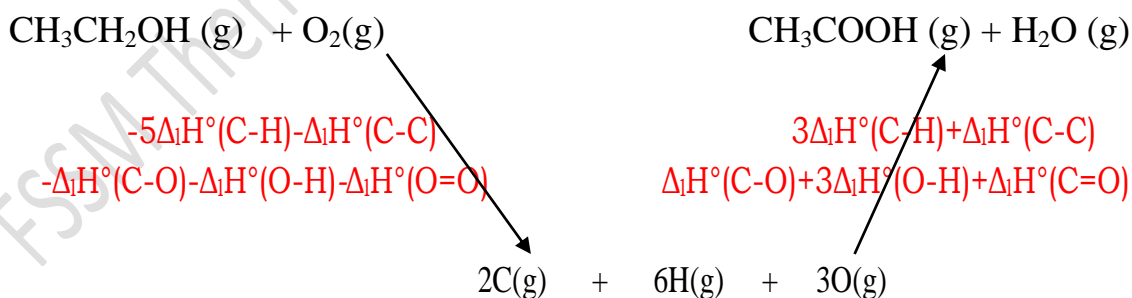
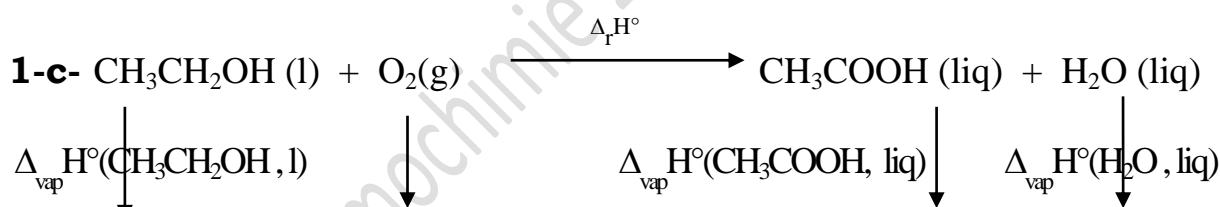
$$\Delta_r H^\circ = \Delta_c H^\circ(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}, \text{l}) - \Delta_c H^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}, \text{l})$$

$$\Delta_r H^\circ = -493 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}, \text{l}) + \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}, \text{l}) - \Delta_f H^\circ(\text{O}_2, \text{g})$$

$$\Delta_r H^\circ = -492,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H^\circ = \Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}, \text{l}) - 2\Delta_1 H^\circ(\text{C-H}) - \Delta_1 H^\circ(\text{O=O}) + 2\Delta_1 H^\circ(\text{O-H}) + \Delta_1 H^\circ(\text{C=O}) - \Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}, \text{liq}) - \Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{liq})$$

$$\Delta_r H^\circ = -387,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2-

1-a-  $\Delta_r H^\circ = -493 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;

1-b-  $\Delta_r H^\circ = -492,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

1-c-  $\Delta_r H^\circ = -387,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

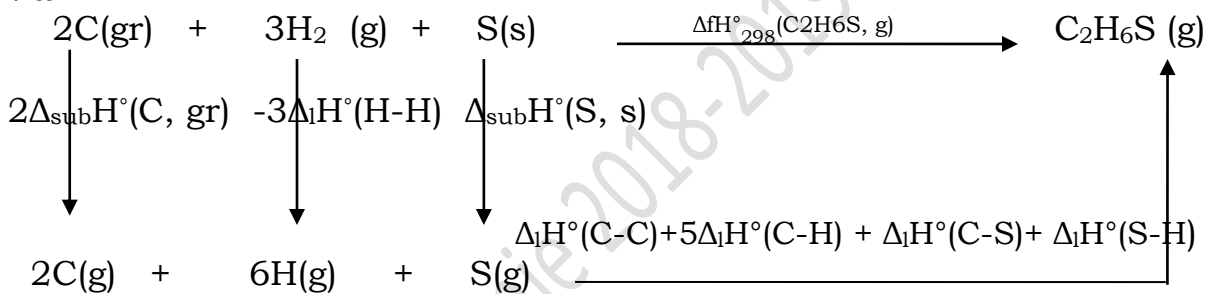
La différence observée entre les valeurs de  $\Delta_r H^\circ$  calculées à partir des enthalpies de combustion et de formation d'une part, et celle calculée à partir des enthalpies de liaisons d'autre part, est due aux valeurs non précises des enthalpies de liaisons données par les tables thermodynamiques et qui sont des valeurs moyennes sur plusieurs molécules.

**Exercice 4**

1-  $\Delta_c H^\circ_{298\text{K}} = 3\Delta_f H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}, \text{liq}) + 2\Delta_f H^\circ_{298}(\text{CO}_2, \text{g}) + \Delta_f H^\circ_{298}(\text{SO}_2, \text{g}) - \Delta_f H^\circ_{298}(\text{C}_2\text{H}_6\text{S}, \text{liq})$

$\Delta_c H^\circ_{298}(\text{C}_2\text{H}_6\text{S}, \text{liq}) = -1867,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

2-a



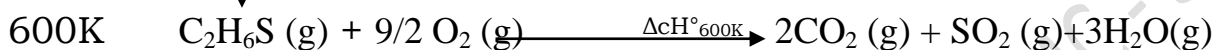
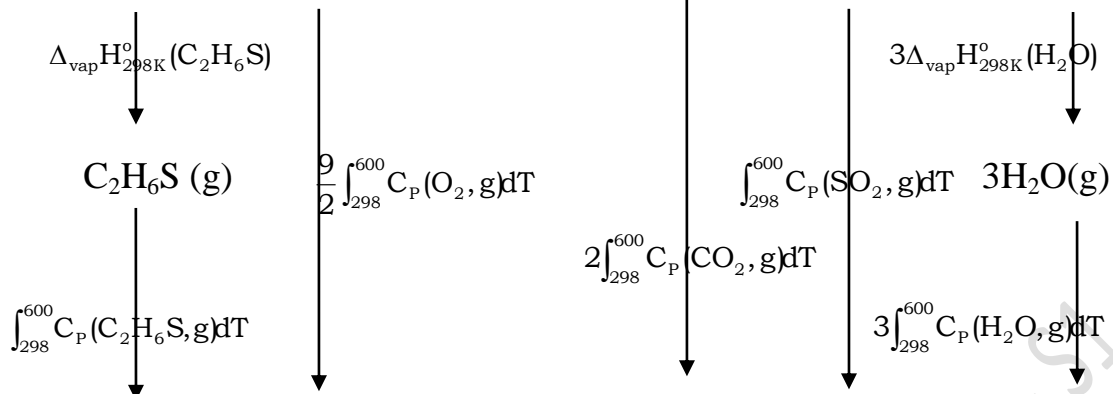
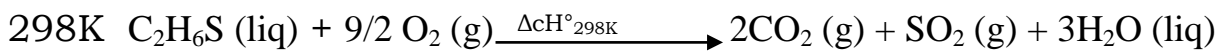
$\Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_6\text{S}, \text{g}) = 2\Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{C}, \text{gr}) - 3\Delta_1 H^\circ(\text{H}-\text{H}) + \Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{S}, \text{s}) + \Delta_1 H^\circ(\text{C}-\text{C}) + 5\Delta_1 H^\circ(\text{C}-\text{H}) + \Delta_1 H^\circ(\text{C}-\text{S}) + \Delta_1 H^\circ(\text{S}-\text{H})$

$\Delta_f H^\circ_{298}(\text{C}_2\text{H}_6\text{S}, \text{g}) = -48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

2-a-  $\Delta_{\text{vap}} H^\circ_{298\text{K}}(\text{C}_2\text{H}_6\text{S}) = \Delta_f H^\circ_{298\text{K}}(\text{C}_2\text{H}_6\text{S}, \text{g}) - \Delta_f H^\circ_{298\text{K}}(\text{C}_2\text{H}_6\text{S}, \text{liq})$

$\Delta_{\text{vap}} H^\circ_{298}(\text{C}_2\text{H}_6\text{S}) = 25,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

3-



$$\Delta_c\text{H}^\circ_{600\text{K}} = \Delta_c\text{H}^\circ_{298\text{K}} + 3\Delta_{\text{vap}}\text{H}^\circ_{298\text{K}}(\text{H}_2\text{O}) + 3\int_{298}^{600} C_P(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) dT + \int_{298}^{600} C_P(\text{SO}_2, \text{g}) dT + 2\int_{298}^{600} C_P(\text{CO}_2, \text{g}) dT$$

$$- \frac{9}{2} \int_{298}^{600} C_P(\text{O}_2, \text{g}) dT - \int_{298}^{600} C_P(\text{C}_2\text{H}_6\text{S}, \text{g}) dT - \Delta_{\text{vap}}\text{H}^\circ_{298\text{K}}(\text{C}_2\text{H}_6\text{S})$$

$$\Delta_c\text{H}^\circ_{600\text{K}} = \Delta_c\text{H}^\circ_{298\text{K}} + \left[ 3C_P(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) + C_P(\text{SO}_2, \text{g}) + 2C_P(\text{CO}_2, \text{g}) - \frac{9}{2} C_P(\text{O}_2, \text{g}) - C_P(\text{C}_2\text{H}_6\text{S}, \text{g}) \right] (T_2 - T_1)$$

$$+ 3\Delta_{\text{vap}}\text{H}^\circ_{298\text{K}}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_{\text{vap}}\text{H}^\circ_{298\text{K}}(\text{C}_2\text{H}_6\text{S})$$

$$\Delta_c\text{H}^\circ_{600\text{K}} = -1759,02 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$4- \quad \Delta_r\text{H}^\circ_T = \Delta_r\text{U}^\circ_T + \Delta_r\nu_g \cdot RT \quad \text{ou} \quad \Delta_c\text{U}^\circ_{600} = \Delta_c\text{H}^\circ_{600} - \Delta_r\nu_g \cdot R \cdot 600 \quad \Delta_r\nu_g =$$

0,5

$$\Delta_c\text{U}^\circ_{600} = -1761,49 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

## Corrigé des exercices supplémentaire

### Exercice I

$$1- \quad (I) = (a) + (b) - (c) + 2(d) \quad \text{ou} \quad (I) = -(b) - (c) \quad \text{ou} \quad (I) = (a/2) + (d) - (c)$$

$$\Delta_r\text{H}^\circ_{298} = \Delta_r\text{H}^\circ_{(a)} + \Delta_r\text{H}^\circ_{(b)} - \Delta_r\text{H}^\circ_{(c)} + 2\Delta_r\text{H}^\circ_{(d)} = -418,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$2- \quad \Delta_r\text{H}^\circ_{(b)} = \Delta_f\text{H}^\circ(\text{SiH}_4, \text{g}) + \frac{1}{2} \Delta_f\text{H}^\circ(\text{O}_2, \text{g}) - \Delta_f\text{H}^\circ(\text{H}_2, \text{g}) - \Delta_f\text{H}^\circ(\text{SiH}_2\text{O}, \text{g})$$

$$\Delta_f\text{H}^\circ(\text{SiH}_2\text{O}, \text{g}) = \Delta_f\text{H}^\circ(\text{SiH}_4, \text{g}) - \Delta_r\text{H}^\circ_{(b)}$$

$$\Delta_f\text{H}^\circ(\text{SiH}_2\text{O}, \text{g}) = -98,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

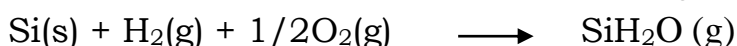
$$3-a- \quad \text{D'après la réaction : } n(\text{SiH}_4) - \xi_{\text{max}} = 0 \rightarrow \xi_{\text{max}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$Q_p = \Delta\text{H}^\circ = \xi_{\text{max}} \cdot \Delta_r\text{H}^\circ \quad Q_p = \Delta\text{H}^\circ = -8,372 \text{ kJ}$$

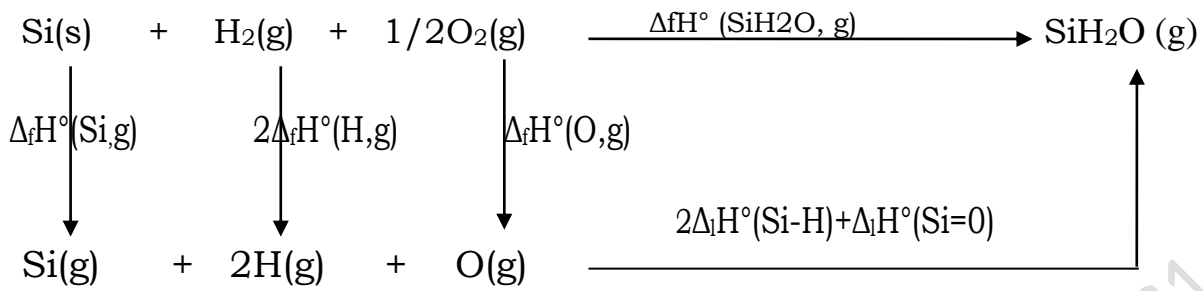
$$b- \quad Q_v = Q_p - \xi \Delta_r\nu_g \cdot R \cdot T \quad \text{ou} \quad \Delta\text{U}^\circ = \Delta\text{H}^\circ - \xi \Delta_r\nu_g \cdot R \cdot T \quad \text{avec} \quad \Delta_r\nu_g = -1$$

$$\Delta\text{U}^\circ = -8,322 \text{ kJ}$$

4-a- Réaction de formation de SiH<sub>2</sub>O (g):



**4-b-**



$$\Delta_f H^\circ(\text{SiH}_2\text{O, g}) = \Delta_f H^\circ(\text{Si, g}) + 2\Delta_f H^\circ(\text{H, g}) + \Delta_f H^\circ(\text{O, g}) + 2\Delta_1 H^\circ(\text{Si-H}) + \Delta_1 H^\circ(\text{Si=O})$$

$$\Delta_1 H^\circ(\text{Si=O}) = \Delta_f H^\circ(\text{SiH}_2\text{O, g}) - \Delta_f H^\circ(\text{Si, g}) - 2\Delta_f H^\circ(\text{H, g}) - \Delta_f H^\circ(\text{O, g}) - 2\Delta_1 H^\circ(\text{Si-H})$$

$$\Delta_1 H^\circ(\text{Si=O}) = -647,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

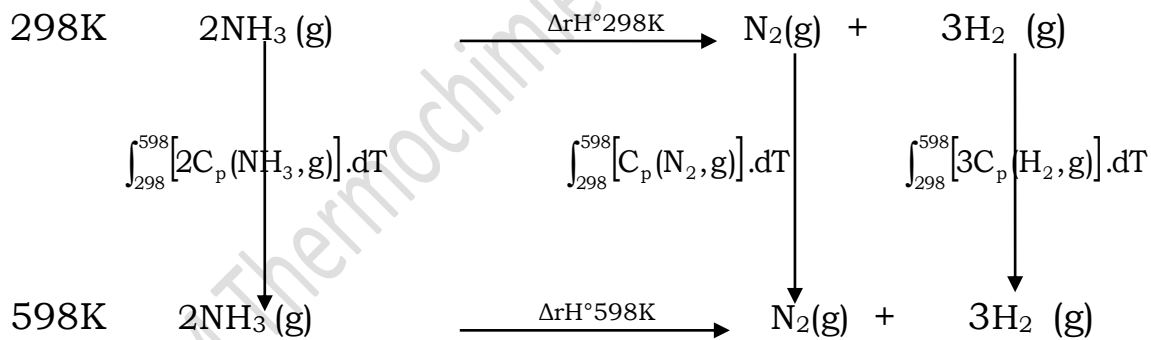
**Exercice II**

**a-**  $\Delta_r H^\circ_{298} = -2\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3, \text{g}) = 92,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

**b-**  $\Delta_r H^\circ_T = \Delta_r U^\circ_T + \Delta_r v_g \cdot RT$  donc  $\Delta_r U^\circ_T = \Delta_r H^\circ_T - \Delta_r v_g \cdot RT$

Avec  $\Delta_r v_g = 2$   $\Delta_r U^\circ_{298} = \Delta_r H^\circ_{298} - \Delta_r v_g \cdot R \cdot T = 87,25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

**c-**



$$\Delta_r H^\circ_{598} = \Delta_r H^\circ_{298} + \int_{298}^{598} [C_p(\text{N}_2, \text{g}) + 3C_p(\text{H}_2, \text{g}) - 2C_p(\text{NH}_3, \text{g})] \cdot dT$$

$$\Delta_r H^\circ_{598} = \Delta_r H^\circ_{298} + \int_{298}^{598} [C_p(\text{N}_2, \text{g}) + 3C_p(\text{H}_2, \text{g}) - 2C_p(\text{NH}_3, \text{g})] \cdot dT$$

$$\Delta_r H^\circ_{598} = 105,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$