

# TUTORAT UE 1 2013-2014 – Chimie générale

## CORRECTION Séance n° 1- Semaine du 23/09

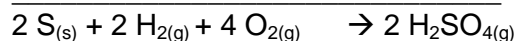
### Thermodynamique Nurit

#### QCM n°1 : E.

Méthode par combinaison d'équations :



$$\begin{array}{l} 2 \Delta H^\circ_1 = 2 \times (-130) = -260 \text{ kJ.mol}^{-1} \\ -\Delta H^\circ_2 = -196 \text{ kJ.mol}^{-1} \\ 2 \Delta H^\circ_3 = 2 \times (-297) = -594 \text{ kJ.mol}^{-1} \\ -2 \Delta H^\circ_4 = -2 \times (286) = -572 \text{ kJ.mol}^{-1} \end{array}$$



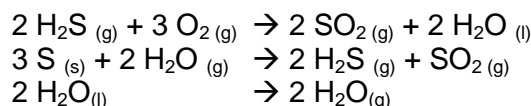
$$\begin{aligned} 2 \Delta H^\circ_F &= 2 \Delta H^\circ_1 - \Delta H^\circ_2 + 2 \Delta H^\circ_3 - 2 \Delta H^\circ_4 \\ &= -260 - 196 - 594 - 572 \\ &= -1622 \text{ kJ.mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{Soit } \Delta_f H^\circ = -811 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

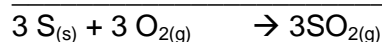
- A. Faux.
- B. Faux.
- C. Faux.
- D. Faux.
- E. Vrai.**

#### QCM n°2 : D, E.

Méthode par combinaison d'équations :



$$\begin{array}{l} 2 \Delta H^\circ_1 \\ - \Delta H^\circ_2 \\ 2 \Delta H^\circ_3 \end{array}$$



$$\begin{aligned} \text{Soit : } 3 \Delta_f H^\circ &= 2 \Delta H^\circ_1 - \Delta H^\circ_2 + 2 \Delta H^\circ_3 \\ \Delta_f H^\circ &= 1/3 (2 \Delta H^\circ_1 - \Delta H^\circ_2 + 2 \Delta H^\circ_3) \\ \text{d'où : } \Delta H^\circ_1 &= 1/2 (3 \Delta_f H^\circ + \Delta H^\circ_2 - 2 \Delta H^\circ_3) \end{aligned}$$

- A. Faux.
- B. Faux.
- C. Faux.
- D. Vrai.**
- E. Vrai.**

QCM n°3 : B, E.

- A. Faux. C'est un corps simple pris dans son état standard donc sa variation d'enthalpie de formation est nulle.  
B. **Vrai.**  $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{produits}) - \Delta_f H^\circ(\text{réactifs}) = \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - (\Delta_f H^\circ(\text{CO}) + \frac{1}{2} \Delta_f H^\circ(\text{O}_2))$  avec  $\Delta_f H^\circ(\text{O}_2) = 0$ .  
C. Faux.  $\Delta_r H^\circ = -283 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .  
D. Faux. Elle est exothermique :  $\Delta_r H^\circ < 0$ .  
E. **Vrai.**

QCM n°4 : A, C.

- A. **Vrai.**  
B. Faux. INDEPENDANTE.  
C. **Vrai.**  $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) - \Delta_f H^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3)$   
 $= -1676 - (-824,2)$   
 $= -851,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$   
D. Faux.  
E. Faux. Exothermique :  $\Delta_r H^\circ < 0$ .

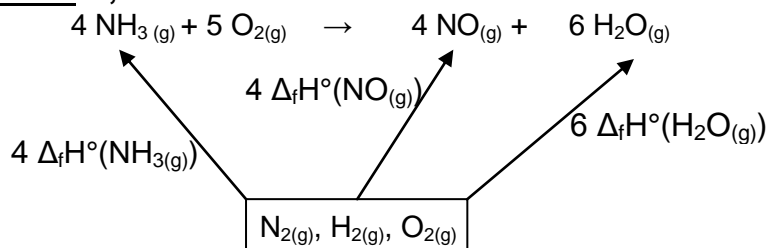
QCM n°5 : A, C.

- A. **Vrai.**  
B. Faux. Plus l'entropie d'un système est élevée, moins il peut fournir de travail.  
C. **Vrai.**  
D. Faux. Selon le second principe de la thermodynamique, l'entropie augmente au cours d'une transformation. Il y a donc toujours une production d'entropie.  
E. Faux. C'est l'inverse.

QCM n°6 : A, C.

- A. **Vrai.**  
B. Faux. C'est l'inverse.  
C. **Vrai.**  
D. Faux. Attention aux unités !  $\Delta_r S_1^\circ = -219,19 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ .  
E. Faux. C'est impossible à dire car cette notion dépend de  $\Delta_r H^\circ$  et de  $\Delta_r S^\circ$  cad de  $\Delta_r G^\circ$  quand les activités de tous les constituants sont prises égales à 1.  
 $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$

QCM n°7 : A, D.



**NB :** on aurait pu passer par la **loi de Hess**

$\Delta_r H_1^\circ = -4 \Delta_f H^\circ(\text{NH}_3(\text{g})) + 4 \Delta_f H^\circ(\text{NO}(\text{g})) + 6 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))$  et  $\Delta_f H^\circ(\text{O}_2) = 0$  car c'est un corps simple.

$$\Delta_r H_1^\circ = \frac{\Delta_r H_1^\circ + 4 \Delta_f H^\circ(\text{NH}_3(\text{g})) - 4 \Delta_f H^\circ(\text{NO}(\text{g}))}{6} = -241,86 = -241,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

- A. **Vrai.**  
B. Faux.  
C. Faux.  
D. **Vrai.**  
E. Faux.

**QCM n°8 : B.**

- A. Faux. car Q reçue :  $C_p \times \Delta T = 28,46 \times 1,78 = 50,6588 = 50,7 \text{ kJ}$ .  
**B. Vrai.** cf A.  
 C. Faux.  $\Delta_r U = Q \text{ déagée} = - Q \text{ reçue} = - 50,6588 = - 50,7 \text{ kJ}$  pour 4 g de Zinc.  
 D. Faux. cf C.  
 E. Faux. car  $\Delta_r U = [(- 50,6588) / 4] \times 65,38 = - 828,018086$   
 Or :  $\Delta_r H = \Delta_r U + R T \Delta n_{\text{gaz}}$  donc  $\Delta H = - 828,018086 + 8,31 \times 10^{-3} \times (1 - 0) \times 298$   
 $= - 825,541706 = - 825,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$  au dixième près.

**QCM n°9 : A, B, E.**

- A. Vrai.**  
**B. Vrai.** Car on a  $\Delta_r U = \Delta_r H - RT \Delta n = - 2043 - 8,31 \cdot 10^{-3} \times 298 \times (3 - 6)$   
 $= - 2035,57086 = - 2035,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , au dixième près.  
 C. Faux. cf B.  
 D. Faux.  
**E. Vrai.** Car  $\Delta_r H < 0$ .

**QCM n°10 : A, B, E.**

- A. Vrai.**  $\Delta_r S^\circ = 92,9 - (41,4 + 5,6 + 205 \times 3/2) = - 261,6 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .  
**B. Vrai.**  $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ + T \Delta_r S^\circ = 1207 + 0,261 \times 298 = 1285 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .  
 C. Faux. Cf B.  
 D. Faux. si  $a = 1$  :  $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + R T \ln \left( \frac{a_{(\text{CaCO}_3)}}{[(a_{(\text{Ca})} \times a_{(\text{C})} \times a_{(\text{O}_2)}^{3/2})]} \right)$   
 $= 1$

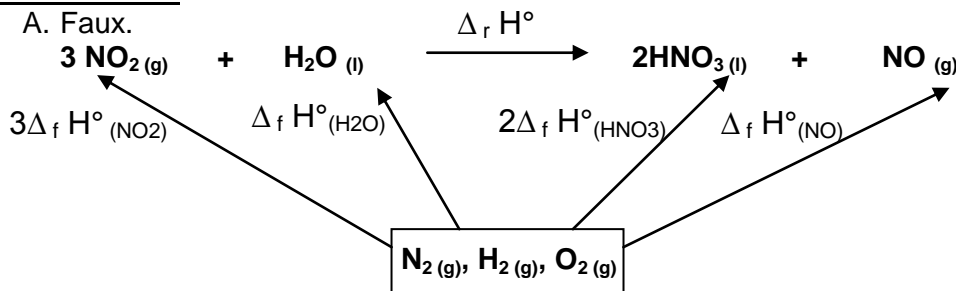
Et  $\ln(1) = 0$ , donc  $RT \times \ln(1) = 0$

$\Rightarrow \Delta_r G = \Delta_r G^\circ$  Le critère de spontanéité est donné par le signe de  $\Delta_r G^\circ$ .

$\Delta_r G^\circ > 0$  : réaction non spontanée.

- E. Vrai.**

**QCM n°11 : C.**



**NB :** on aurait pu passer par la **loi de Hess**

$$3 \Delta_f H^\circ_{(\text{NO}_2)} + \Delta_r H^\circ + \Delta_f H^\circ_{(\text{H}_2\text{O})} = 2 \Delta_f H^\circ_{(\text{HNO}_3)} + \Delta_f H^\circ_{(\text{NO})}$$

$$\Delta_r H^\circ = 2 \times (- 173,2) + 90,37 - 3 \times 33,85 - (- 285,8) = - 71,78 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

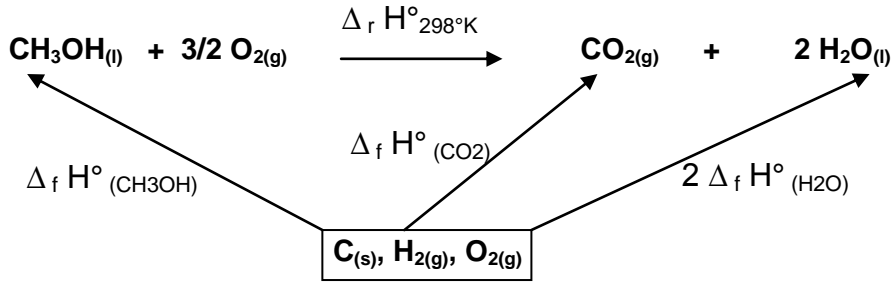
- B. Faux.

- C. Vrai.** Selon la loi de Kirchhoff :  $\Delta_r H_{T2} = \Delta_r H_{T1} + [n \times C_{p(\text{produits})} - n \times C_{p(\text{réactifs})}] \times \Delta T$   
 $\Delta_r H_{T2} = - 71780 + [29,84 + 2 \times 250 - 75,29 - 3 \times 37,30] \times (88 - 25) = - 50,19305$   
 $= - 50,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$  au dixième près.

- D. Faux.  
 E. Faux.

**QCM n°12 : B, D.**

A. Faux.  $\Delta_r H^\circ_{298} = -725,2 \text{ kJ}$  car la chaleur est « libérée » (cf énoncé).



**NB :** on aurait pu passer par la loi de Hess

$\Delta_f H^\circ_{(O_2)} = 0$  car c'est un corps simple.

On a donc :  $\Delta_f H^\circ_{(CH_3OH)} + \Delta_r H^\circ_{298 \text{ K}} - \Delta_f H^\circ_{(CO_2)} - 2 \Delta_f H^\circ_{(H_2O)} = 0$

$\Delta_f H^\circ_{(CH_3OH)} = \Delta_f H^\circ_{(CO_2)} + 2 \Delta_f H^\circ_{(H_2O)} - \Delta_r H^\circ_{298 \text{ K}}$

$\Delta_f H^\circ_{(CH_3OH)} = -393,5 + 2 \times (-285,8) - (-725,2) = -239,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

**B. Vrai.**

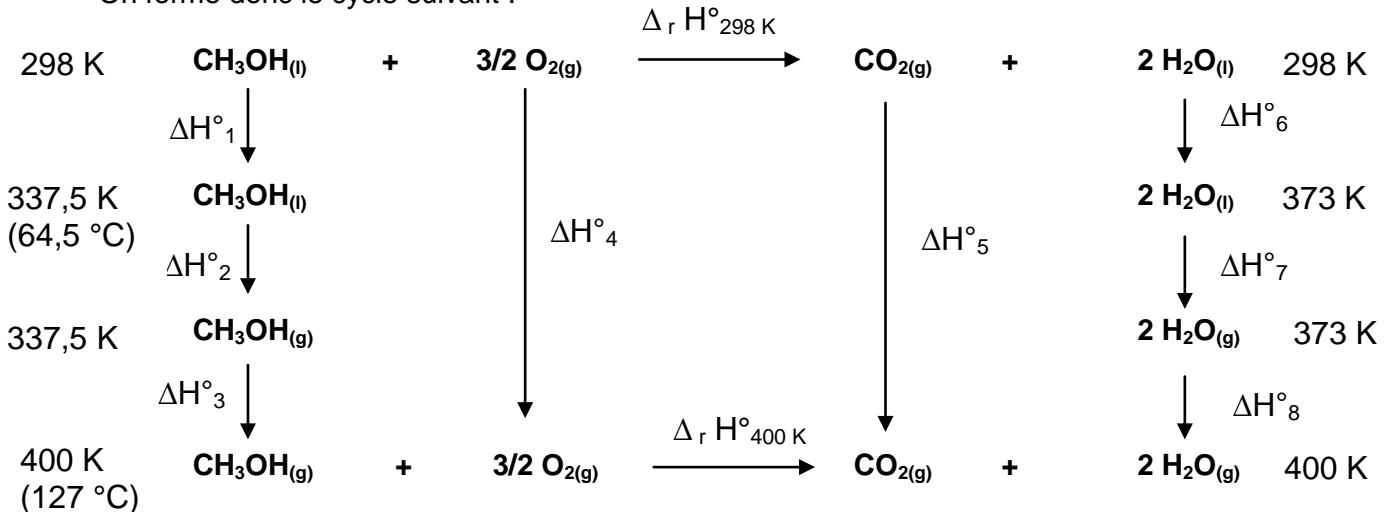
C. Faux. Selon la loi de Kirchhoff :  $\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + [n \times C_p(\text{produits}) - n \times C_p(\text{réactifs})] \times \Delta T$   
 $60^\circ\text{C} \rightarrow 333 \text{ K}$

$\Delta H^\circ_{333 \text{ K}} = \Delta_r H^\circ_{298 \text{ K}} + [37,11 + 2 \times 75,29 - 81,6 - (3/2) \times 29,36] \times (333 - 298) = -723028,25 \text{ J.mol}^{-1}$   
 $= -723,03 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , au centième près.

/!\ En prenant  $\Delta_r H^\circ_{298 \text{ K}} = -725,2 \text{ kJ}$  car c'est de la chaleur libérée donc réaction exothermique.

**D. Vrai.** A  $127^\circ\text{C}$  (soit  $400 \text{ K}$ ), le méthanol liquide et l'eau sont à l'état gazeux.

On forme donc le cycle suivant :



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

$\Delta H^\circ_1 = n \times C_p \times \Delta T = 81,6 \times (337,5 - 298) = 3223,2 \text{ J}$

$\Delta H^\circ_2 = n \times L_{VCH_3OH} = 35400 \text{ J}$

$\Delta H^\circ_3 = n \times C_p \times \Delta T = 43,89 \times (400 - 337,5) = 2743,125 \text{ J}$

$\Delta H^\circ_4 = n \times C_p \times \Delta T = (3/2) \times 29,36 \times (400 - 298) = 4492,08 \text{ J}$

$\Delta H^\circ_5 = n \times C_p \times \Delta T = 37,11 \times (400 - 298) = 3785,22 \text{ J}$

$\Delta H^\circ_6 = n \times C_p \times \Delta T = 2 \times 75,29 \times (373 - 298) = 11293,5 \text{ J}$

$\Delta H^\circ_7 = n \times L_{VH_2O} = 2 \times 44000 = 88000 \text{ J}$

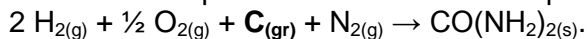
$\Delta H^\circ_8 = n \times C_p \times \Delta T = 2 \times 33,58 \times (400 - 373) = 1813,32 \text{ J}$

$\Delta_r H^\circ_{400 \text{ K}} = -666\,166,365 \text{ J} = -666,17 \text{ kJ}$

**E. Faux.**

**QCM n°13 : B, C, E.**

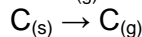
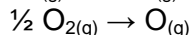
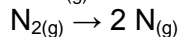
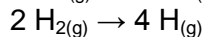
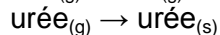
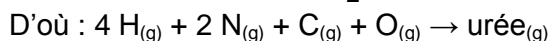
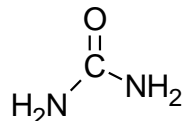
A. Faux. Les composés doivent être des corps simples pris dans leur état standard :



B. Vrai.

C. Vrai.

D. Faux. Molécule d'urée :



$$- 4 E_{\text{L}}(\text{N-H}) - 2 E_{\text{L}}(\text{C-N}) - 1 E_{\text{L}}(\text{C=O}) = - 2876 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

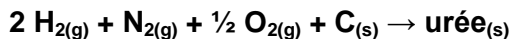
$$- \Delta H^{\circ}_{\text{sublimation}}(\text{urée}_{(\text{s})}) = - 110 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$2 E_{\text{L}}(\text{H}_2) = 2 \times (+435) = + 870 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$E_{\text{L}}(\text{N}_2) = + 945 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\frac{1}{2} E_{\text{L}}(\text{O}_2) = \frac{1}{2} \times (+ 502) = + 251 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

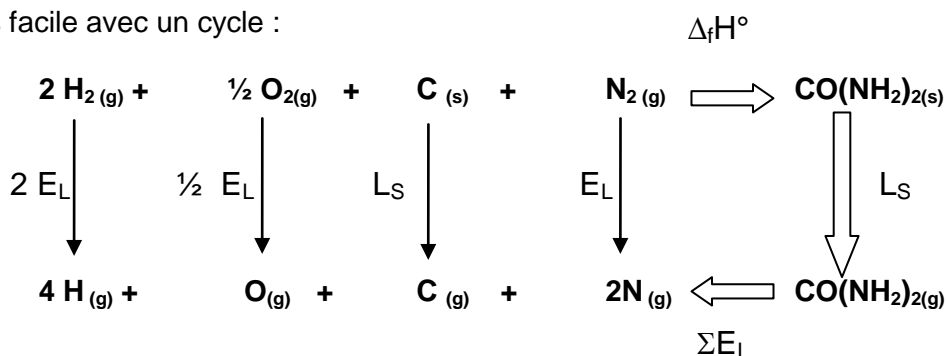
$$\Delta H^{\circ}_{\text{sublimation}}(\text{C}_{(\text{s})}) = + 720 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



$$\Delta H^{\circ}_{\text{f}}(\text{urée}_{(\text{s})}) = - 200 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

E. Vrai. Réaction exothermique car  $\Delta_{\text{f}}H^{\circ} < 0$ .

Plus facile avec un cycle :



Avec le cycle on obtient:

$$2E_{\text{L}}(\text{H}_2) + \frac{1}{2} E_{\text{L}}(\text{O}_2) + \Delta H^{\circ}_{\text{sublimation}}(\text{C}_{(\text{s})}) + E_{\text{L}}(\text{N}_2) = \Delta_{\text{f}}H^{\circ}(\text{urée}_{(\text{s})}) + \Delta H^{\circ}_{\text{sublimation}}(\text{urée}_{(\text{s})}) + \Sigma E_{\text{L}}$$

NB :  $\Sigma E_{\text{L}} = E_{\text{L}}(\text{N-H}) + 2 E_{\text{L}}(\text{C-N}) + 1 E_{\text{L}}(\text{C=O}) = 2876 \text{ kJ.mol}^{-1}$