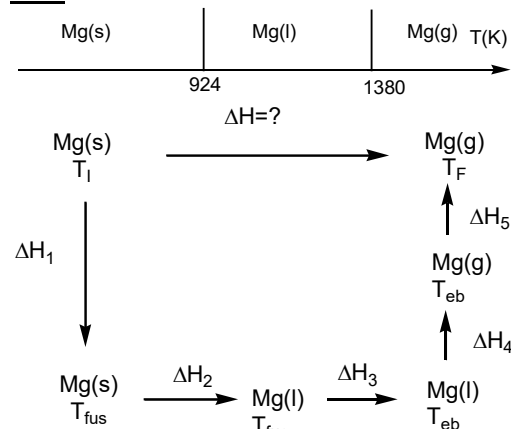


Ex 1

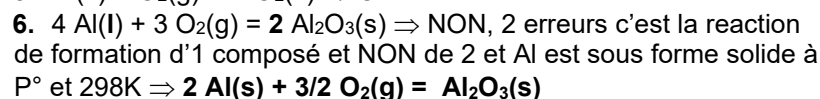
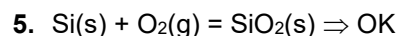


H est une fonction d'état donc ΔH est indépendante du chemin suivi. On va décomposer notre chemin en 5 étapes dont on sait calculer les ΔH_i .

- Pour 1, 3 et 5 : il y a juste échauffement du métal
 $\Delta H_i = m C_p(Mg(i)) \Delta T_i = n \times M \times 10^{-3} \times C_p(Mg(i)) \Delta T_i$
 $\Delta H_1 = 29.9 \text{ kJ}$
 $\Delta H_3 = 29.7 \text{ kJ}$
 $\Delta H_5 = 5.02 \text{ kJ}$
- Pour 2 et 4 changement d'état
 $\Delta H_i = \Delta_r H^\circ \times \xi = \Delta_r H^\circ \times n$
 $\Delta H_2 = 17.9 \text{ kJ}$
 $\Delta H_4 = 272 \text{ kJ}$
 $\Rightarrow \Delta H = 355 \text{ kJ}$

Ex 2 :

- $\frac{1}{2} N_2(g) + \frac{3}{2} H_2(g) = NH_3(g) \Rightarrow OK$
- $C(\text{diamant}) + O_2(g) = CO_2(g) \Rightarrow NON$ C n'est pas dans son ESR
 $\Rightarrow C(\text{graphite}) + O_2(g) = CO_2(g)$
- $Na^+(aq) + Cl^-(aq) = NaCl(s) \Rightarrow NON$ Na et Cl ne sont pas dans leurs ESR
 $\Rightarrow Na(s) + \frac{1}{2} Cl_2(g) = NaCl(s)$
- $C_3H_6O(l) = 3 C(\text{graphite}) + 3 H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \Rightarrow NON$, La réaction est écrite à l'envers (c'est une réaction de FORMATION)
 $\Rightarrow 3 C(\text{graphite}) + 3 H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) = C_3H_6O(l)$



Ex 3 :

- $K(s) + \frac{1}{2} O_2(g) + \frac{1}{2} H_2(g) \rightarrow KOH(s)$
- $5 C(\text{graphite}) + 5 H_2(g) + O_2(g) \rightarrow CH_3-COOC_3H_7(l)$ (soit $C_5H_{10}O_2$)
- $Na(s) + S(s) + 2 O_2(g) \rightarrow Na_2SO_4(s)$
- $2 Fe(s) + \frac{3}{2} O_2(g) \rightarrow Fe_2O_3(s)$
- $H_2(g) + S(s) \rightarrow H_2S(s)$

Ex 4 :

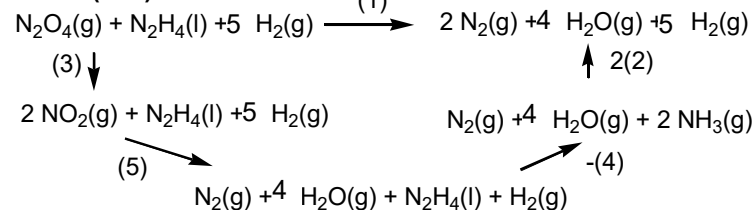
$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ_i$$

- $Mg(cr) + \frac{1}{2} CO_2 \rightarrow MgO(cr) + \frac{1}{2} C$
 $\Delta_r H^\circ = -601.6 + \frac{1}{2} 0 - (0 + \frac{1}{2} \times (-393.51)) = -404,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ exothermique
- $2 Cu_2O(cr) + Cu_2S(cr) \rightarrow 6 Cu(l) + SO_2(g)$
 $\Delta_r H^\circ = -296,81 + 6 \times 10,2 - (2 \times (-168,6) + (-79,5)) = 181,09 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- $HgS(cr) + O_2 \rightarrow Hg(g) + SO_2(g)$
 $\Delta_r H^\circ = -177.28 \text{ kJ.mol}^{-1} \Rightarrow$ exothermique
- $PbS(cr) + \frac{3}{2} O_2 \rightarrow PbO(cr) + SO_2(g)$
 $\Delta_r H^\circ = -516.9 \text{ kJ.mol}^{-1} \Rightarrow$ exothermique
- $UF_4(cr) + 2 Ca(cr) \rightarrow U(cr) + 2 CaF_2(cr)$
 $\Delta_r H^\circ = -585.8 \text{ kJ.mol}^{-1} \Rightarrow$ exothermique

Ex 5 :

D'où $\Delta_r H^\circ_1 = \Delta_r H^\circ_3 + \Delta_r H^\circ_5 - \Delta_r H^\circ_4 + 2 \Delta_r H^\circ_2$

AN : $\Delta_r H^\circ_1(298) = -543.74 \text{ kJ.mol}^{-1}_{(1)}$



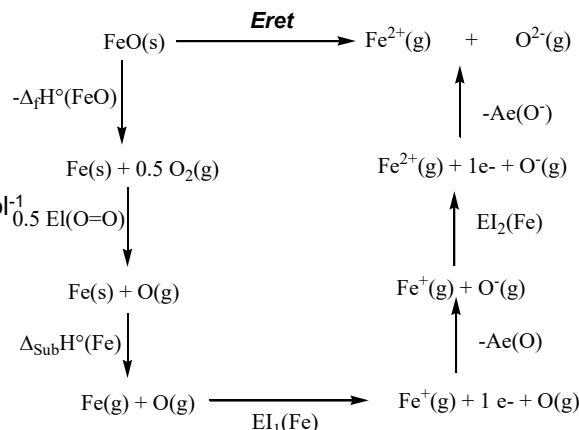
Ex 6 :

D'où $E_{\text{ret}} = 2255 \text{ kJ.mol}^{-1}$

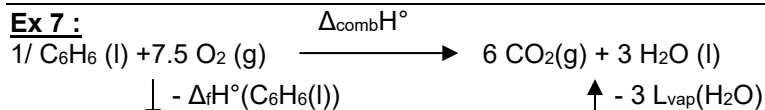
Avec

$E_{I1} = N_A \cdot e \cdot P_{I1} = 761 \text{ kJ.mol}^{-1}$

et $E_{I2} = 1560 \text{ kJ.mol}^{-1}$.



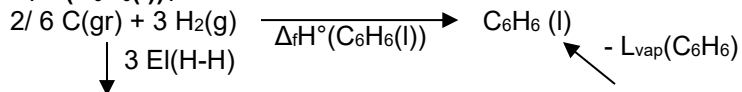
Ex 7 :



$$\Rightarrow \Delta_{\text{comb}} H^\circ = -\Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})) + 6 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) + 3 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) - 3 L_{\text{vap}}(\text{H}_2\text{O})$$

$$\Rightarrow \Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})) = -\Delta_{\text{comb}} H^\circ + 6 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) + 3 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) - 3 L_{\text{vap}}(\text{H}_2\text{O})$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}))_1 = +49.4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



$$\Rightarrow \Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})) = 3 E_{I(\text{H-H})} + 6 L_{\text{sub}}(\text{C}(\text{gr})) - 3 E_{I(\text{C}=\text{C})} - 3 E_{I(\text{C}-\text{C})} - 6 E_{I(\text{C}-\text{H})} - L_{\text{vap}}(\text{C}_6\text{H}_6)$$

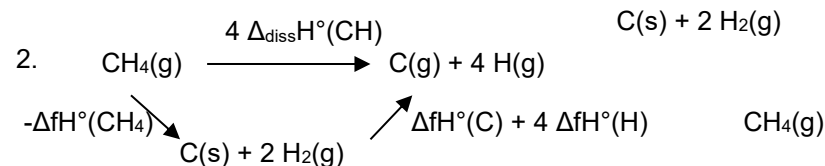
$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}))_2 = +245 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

3/ le calcul le plus fiable est le 1^{er} car il prend en compte une énergie réellement associée au benzène ($\Delta_{\text{comb}} H^\circ$). A l'inverse, dans la 2nde évaluation les liaisons sont considérées comme localisées, cela ne tient pas compte de la stabilisation liée à la conjugaison et l'aromaticité.

$$4/ E_r = \Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}))_2 - \Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}))_1 = 196 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

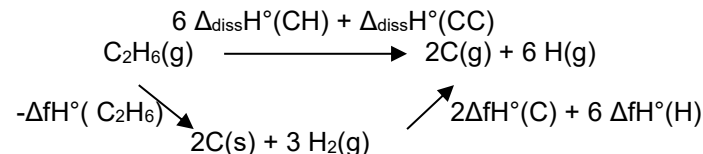
Ex 8 :

1. sublimation de C



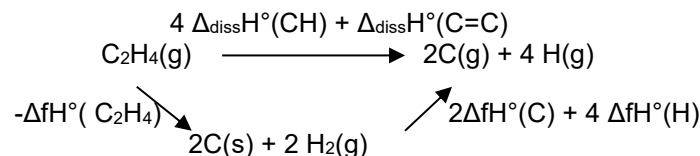
$$\Rightarrow \Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{CH}) = \frac{1}{4} \times (-\Delta_f H^\circ(\text{CH}_4) + \Delta_f H^\circ(\text{C}) + 4 \Delta_f H^\circ(\text{H}))$$

$$\Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{C-H}) = 415.82 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



$$\Rightarrow \Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{C-C}) = (-\Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_6) + 2 \Delta_f H^\circ(\text{C}) + 6 \Delta_f H^\circ(\text{H})) - 6 \Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{CH})$$

$$\Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{C-C}) = 331.11 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



$$\Rightarrow \Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{C}=\text{C}) = (-\Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_4) + 2 \Delta_f H^\circ(\text{C}) + 4 \Delta_f H^\circ(\text{H})) - 4 \Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{CH})$$

$$\Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{C}=\text{C}) = 589.68 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Avec un 4^{ème} cycle, on trouve :

$$\Rightarrow \Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{C}\equiv\text{C}) = (-\Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_2) + 2 \Delta_f H^\circ(\text{C}) + 2 \Delta_f H^\circ(\text{H})) - 2 \Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{CH})$$

$$\Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{C}\equiv\text{C}) = 810.32 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$3. E(\sigma(\text{C-C})) = \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{C-C}) = 331.11 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

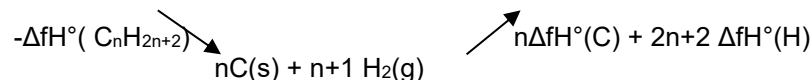
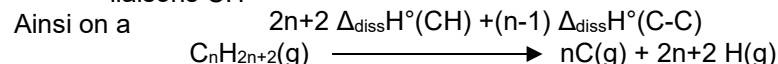
$$E(\pi(\text{CC})_{\text{alcène}}) = \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{C}=\text{C}) - \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{C-C}) = 258.57 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

car une double liaison d'alcène est constitué d'une liaison $\sigma(\text{CC})$ + 1 liaison $\pi(\text{CC})$

$$E(\pi(\text{CC})_{\text{alcyne}}) = \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{C}\equiv\text{C}) - \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{C}=\text{C}) = 220.64 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Donc la 1^{ère} liaison π d'alcyne est la plus fragile puis la π d'alcène (où la 2nde d'alcène). **La fonction alcyne est la plus réactive.**

4. Dans un alcane $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, il y a **(n-1)** liaisons CC et $2n+2$ liaisons CH



$$\Delta_f H^\circ(C_n H_{2n+2}) = -(2n+2)\Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{CH}) - (n-1)\Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{C-C}) + n\Delta_f H^\circ(\text{C}) + (2n+2)\Delta_f H^\circ(\text{H})$$

$$\text{AN : } \Delta_f H^\circ(C_n H_{2n+2}) = -10.07 \times n - 64.53$$

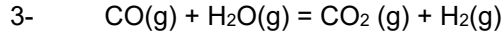
Ex 9 :

1. Les $\Delta_f H^\circ_i$ non fournies valent 0, car les éléments sont déjà dans leur ESR.

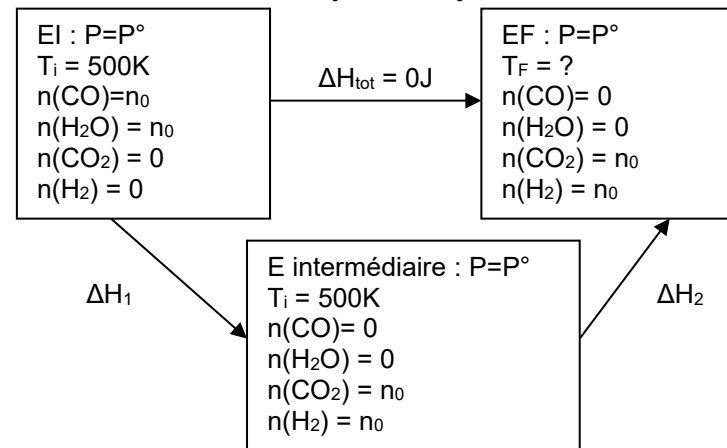
$$2- \Delta_r H^\circ(500K) = \Delta_r H^\circ(298K) = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ_i = -41.2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

En effet l'approximation d'Ellingham stipule que $\Delta_r H^\circ$ (et $\Delta_r S^\circ$) sont indépendants de T, si :

- La gamme de T est raisonnable
- Il n'y a pas de changement d'état de l'un des constituants (ils sont déjà tous gazeux à 298K, ils le resteront à 500K)



El	n_0	n_0	0	0
EF	0	0	n_0	n_0



La transformation globale est adiabatique, isobare donc $\Delta H_{\text{tot}}=0J$
On décompose cette transformation en 2 étapes dont on sait déterminer les ΔH_i .

1- Réaction à T et P constant

$$\Delta H_1 = \Delta_r H^\circ \times \xi = \Delta_r H^\circ \times n_0$$

2- Echauffement de ce qui reste

$$\Delta H_2 = \int_{T_i}^{T_f} \sum_{\text{ires tant}} n_i C_{p,mi} dT = [n_0 C_p(\text{CO}_2) + n_0 C_p(\text{H}_2)] \times (T_f - T_i)$$

$$\text{D'où } T_f = T_i - \Delta_r H^\circ / (C_p(\text{CO}_2) + C_p(\text{H}_2))$$

$$\text{Soit } T_f = 1.05 \cdot 10^3 \text{ K}$$

4- Ce modèle considère que l'on a aucun fuite thermique, ce qui n'est pas vrai, bien que ce soit une approximation pas trop mauvaise. En réalité on a $T < T_f$ mais T_f donne un bon ordre de grandeur.

5- seule ΔH_2 va changer puisqu'il restera $9n_0$ mol de H_2O en plus de ce qui a été produit :

$$\Delta H_2' = \int_{T_i}^{T_{f2}} \sum_{\text{ires tant}} n_i C_{p,mi} dT$$

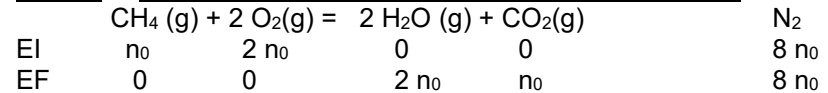
$$\Delta H_2' = [n_0 C_p(\text{CO}_2) + n_0 C_p(\text{H}_2) + 9 n_0 C_p(\text{H}_2\text{O})] \times (T_{f2} - T_i)$$

$$\text{D'où } T_{f2} = T_i - \Delta_r H^\circ / (C_p(\text{CO}_2) + C_p(\text{H}_2) + 9 C_p(\text{H}_2\text{O}))$$

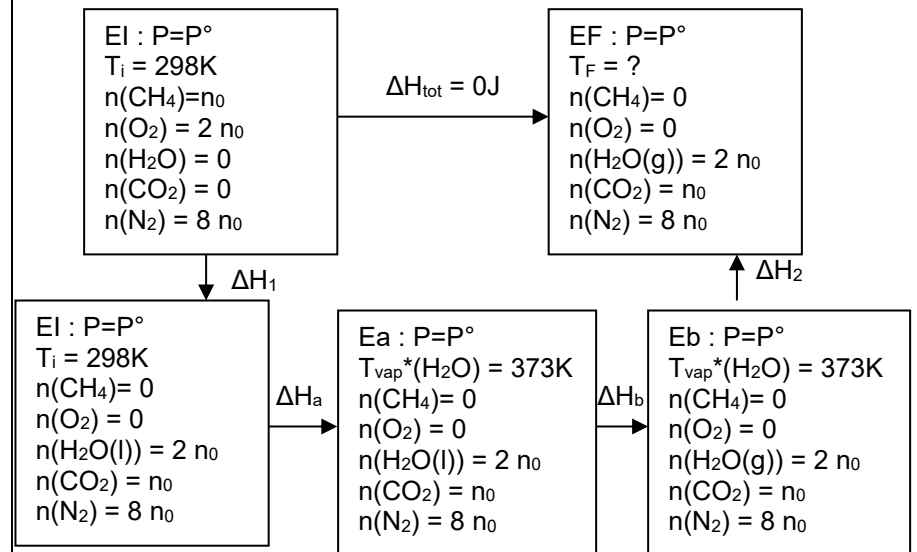
$$\text{Soit } T_{f2} = 609 \text{ K}$$

La température finale est plus faible : l'excès d'eau a permis d'absorber une partie de l'exothermicité de la réaction. Cela peut éviter l'emballement d'une réaction, la fusion du réacteur...

Ex 10 : 1. L'air est constitué de 20% d'O₂ et de 80% de N₂.



					N_2
El	n_0	$2 n_0$	0	0	$8 n_0$
EF	0	0	$2 n_0$	n_0	$8 n_0$



La transformation globale est adiabatique, isobare donc $\Delta H_{\text{tot}}=0J$

☼☼☼ : il y a un changement d'état de H_2O qui passe de liquide à

298K à gazeux à T_F .

On décompose cette transformation en 4 étapes dont on sait déterminer les ΔH_i .

1- Réaction à T et P constant

$$\Delta H_1 = \Delta_r H^\circ \times \xi = \Delta_r H^\circ \times n_0 = \Delta_{\text{comb}} H^\circ \times n_0$$

a- Echauffement de ce qui reste jusqu'à 373K

$$\Delta H_a = \int_{T_i}^{T_{\text{vap}}^*(H_2O)} \sum_{i \text{ restant}} n_i C_{p,mi}^\circ dT$$

$$\Delta H_a = [2n_0 C_p(H_2O(l)) + n_0 C_p(CO_2) + 8n_0 C_p(N_2)] \times (T_{\text{vap}}^*(H_2O) - T_i)$$

b- Vaporisation de l'eau à T=373K et P constant

$$\Delta H_b = \Delta_{\text{vap}} H^\circ \times 2n_0$$

2- Echauffement de ce qui reste de 373K à T_F

$$\Delta H_2 = \int_{T_i}^{T_F} \sum_{i \text{ restant}} n_i C_{p,mi}^\circ dT$$

$$\Delta H_2 = [2n_0 C_p(H_2O(g)) + n_0 C_p(CO_2) + 8n_0 C_p(N_2)] \times (T_F - T_{\text{vap}}^*(H_2O))$$

$$T_F = T_{\text{vap}}^*(H_2O) - \frac{\Delta_{\text{comb}} H^\circ + (2C_p(H_2O(l)) + C_p(CO_2) + 8C_p(N_2)) (T_{\text{vap}}^*(H_2O) - T_i) + 2\Delta_{\text{vap}} H^\circ}{(2C_p(H_2O(g)) + C_p(CO_2) + 8C_p(N_2))}$$

$$T_F = 2.65 \cdot 10^3 \text{ K}$$

Ex 11 :

0. cf. cours

$$1. \Delta_r H(298K)^\circ = -296,90 - 347,98 + 202,92$$

$$\Delta_r H(298K) = -441,96 \text{ kJ.mol}^{-1} = \Delta_r H(1350K) \text{ d'après l'approx d'Ellingham}$$

$$2. T_f = 298 + 441,96 \cdot 10^3 / (1 \times 58,05 + 1,5 \times 34,24 + 1,5 \times 4 \times 30,65) = 1804,8K$$

$T_f > 1350 \text{ K}$: réaction auto-entretenu

$$3. 1350 = 298 + 441,96 \cdot 10^3 / (1 \times 58,05 + 1,5 \times 34,24 + 1,5 \times 4 \times 30,65 + n \times 72,5)$$

$$n = 1/72,5 \times (441,96 \cdot 10^3 / (1350 - 298) - (1 \times 58,05 + 1,5 \times 34,24 + 1,5 \times 4 \times 30,65)) = 1,75$$

pour 1 mol de ZnS, on peut tolérer 1,75 mol de SiO_2

soit 97,5 g de ZnS avec au max $60,1 \times 1,75 = 105,2 \text{ g}$ de SiO_2 :

teneur minimale du minerai en ZnS = $97,5 / (97,5 + 105,2) = 0,4810$

soit 48.1% minimum en ZnS (% massique).

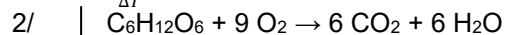
Ex 12 :

1/ A pression constante, le système {calorimètre + eau} étant

adiabatique : $\Delta H = Q_p = 0 = W_{\text{elec}}^{\text{recu}} + (C + m(H_2O) \times c_p) \Delta T$

$$\text{Soit } 0 = -U \times I \times \Delta t + (C + m(H_2O) \times c_p) \Delta T$$

$$\Rightarrow C = \frac{U \times I \times \Delta t}{\Delta T} - m(H_2O) \times c_p = \mathbf{654 \text{ J.K}^{-1}}$$



$$\text{Avec } n_0 = m(\text{glu})/M(\text{glu}) = 2.09 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

La transformation étant adiabatique isobare, $\Delta H=0 \text{ J}$

On décompose cette transformation en :

- La réaction à T_i constante $\Rightarrow \Delta H_1 = \Delta_r H^\circ \times n_0$
- L'élévation de température de tout ce qui reste (calorimètre inclus) $\Rightarrow \Delta H_2 = (C + 6n_0 C_{pm}(CO_2) + 6n_0 c_p(H_2O) \times M(H_2O)) \Delta T$

$$\Rightarrow \Delta_r H^\circ = - (C/n_0 + 6 C_{pm}(CO_2) + 6 c_p(H_2O) \times M(H_2O)) \Delta T$$

$$\Rightarrow \Delta_r H^\circ = \mathbf{-2.79 \cdot 10^6 \text{ J.mol}^{-1} = -2.79 \cdot 10^3 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

☹☹☹ aux unités !!!

c_p est ici massique... alors que C_{pm} est molaire

$$1 \text{ kJ.kg}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 1 \text{ J.g}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$