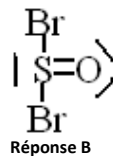


Correction du tutorat de chimie générale n°2 :

1. Pour les QCMs de la VSEPR nous utilisons les fiches que nous avons faites avec les méthodes indiquées. Le soufre a 6 électrons de valence (Napoléon Mangea Allègrement Six Prussien Sans → 6 e⁻). L'oxygène est forcément bivalent et les halogènes monovalents donc le soufre a besoin de faire 2x1 + 2 = 4 électrons célibataires et du coup 1 doublet non liant. La VSEPR du soufre est donc AX₃E.



Réponse B

2. A : molécule impossible car l'oxygène n'a pas de valence secondaire (car 2d n'existe pas).

B : molécule plane en V.

C : molécule tétraédrique.

D : molécule linéaire.

E : molécule en chevalet.

Réponse E

3. 1 : Vrai

2 : Faux : H représente l'enthalpie et c'est G qui représente l'enthalpie libre !

3 : Vrai : H>0 → endothermique et inversement.

4 : Faux : c'est G qui permet cela, ΔG>0 → réaction de la droite vers la gauche et inversement pour ΔG<0.

- 5 : Vrai

Réponse A

4. Même si l'énoncé paraît à première vue effrayant, l'exercice est en fait très facile. Le tableau d'avancement est ici facultatif : on part de 0 mole d'eau à 0,72/18 = 0,04 moles. D'où l'avancement :

$$v = \frac{n_{(H_2O)f} - n_{(H_2O)i}}{V_{(H_2O)}} = \frac{0,04 - 0}{4} = 0,01 \text{ mole}$$

Réponse C

5. QCM difficile à faire en plusieurs étapes :

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(Fe_3O_4, s, 298K) - 4 \times \Delta H_f^\circ(H_2O, g, 298K) = -1118,4 - 4 \times (-241,8) = -151,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Nous venons de calculer la variation d'enthalpie standard de la réaction hors nous voulons connaître la dans un premier temps la variation d'enthalpie, il faut pour cela avoir l'avancement de la réaction.

$$z = \frac{n_{(Fe)f} - n_{(Fe)i}}{V_{(Fe)}} = \frac{0 - \frac{5,585}{55,85}}{-3} = 0,033 \text{ mole}$$

De là on en tire ΔH = ε.ΔH_f[°]

$$= 0,033 \times (-151,2) = -4,99 \text{ kJ}$$

Mais nous savons qu'à V constant c'est l'énergie interne (ΔU) qui est égale à la quantité de chaleur (ΔQ).

$$\text{Hors } \Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + \Delta(n_{\text{gaz}}) \cdot RT = \Delta U \text{ car } \Delta V_{\text{gaz}} = 0 \text{ donc } \Delta H = \Delta U = \Delta Q_v = -4,99 \text{ kJ.}$$

Réponse D

6. On sait que Δ_rG[°]_{500K} = Δ_rH[°]_{500K} - T. Δ_rS[°]_{500K} ; Δ_rS[°]_{500K} = 192,3 - (191,5 / 2) - (3 × 130,6 / 2) = -99,35 J mol⁻¹ K⁻¹.

$$\Delta_r G^\circ_{500K} = -46100 - [500 \times (-99,35)] = 3575 \text{ J mol}^{-1}. \text{ Hors } \Delta_r G^\circ = -R \cdot T \ln(K).$$

$$\text{On trouve donc après transformation et calculs : } K_{500K} = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{R \cdot T}} = e^{-\frac{3575}{8,314 \times 500}} = 0,42.$$

Réponse A

7. La loi des gaz parfaits donne :

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{3 \times 8,314 \times 273,15}{101325 \times 10^5} = 0,06724 \text{ m}^3 = 67,24 \text{ dm}^3 = 67,24 \text{ L.}$$

Réponse B

8. D'après le principe de Chatelier selon lequel toute modification de l'un des facteurs de l'équilibre provoque une transformation du système qui tend à s'opposer à cette modification, on obtient la

Réponse D.

$$\ln \frac{K_{p,800}}{0,254} = -\frac{-33,10^3}{8,3} \times \left(\frac{1}{800} - \frac{1}{500} \right)$$

9. D'après la loi de Van t'Hoff :
Après calcul on obtient K_{p, 800} = 5.

Réponse B.

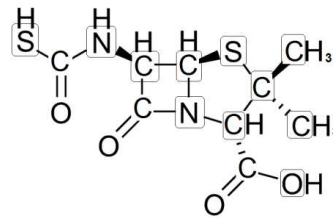
10. La réaction est la suivante : C₂H₅OH (g) + 3 O₂ (g) = 3 H₂O + 2 CO₂

Il faut utiliser ici la Loi de Kirchhoff : comme T est proche de 298 K, on peut se servir de la formule ΔH_{T2} = ΔH_{T1} + C_p·ΔT. Ici C_p = 3×75,2 + 2×37,1 - 91,2 - 3×29,4 = 120,4 J.mol⁻¹. K⁻¹. Donc ΔH₅₀₀ = -800 + 120,4.10⁻³×25 = -797 kJ.mol⁻¹. La boîte se réchauffe, car l'enthalpie est négative, donc la réaction est exothermique.

Réponse C.

11. Réponse C

Tous les atomes encadrés sont hybridés sp³. Dans ce genre d'exercice, un moyen rapide pour retrouver les hybridations de chaque atome est de regarder la somme du nombre de liaisons et de doubles non liants qu'il a. En effet, un atome ayant 4 liaisons ou doublet non liants sera hybridé sp³, s'il en a 3 il sera hybridé sp² et s'il en a 2 il sera hybridé sp. Les 6 carbones encadrés font quatre liaisons, ils sont donc hybridés sp³. Les 2 atomes de soufre et l'atome d'oxygène encadré font deux liaisons, mais ils ont deux doublets non-liants, ils sont donc hybridés sp³. Les deux atomes d'azote font trois liaisons et ont un doublet non liant, ils sont donc hybridés sp³. Le reste des atomes est hybridé sp².



12. Réponse C

L'eau est hybridée AX₂E₂, et est donc coudée en « v » (ceci dit une molécule à trois atomes est obligatoirement plane...). La configuration électronique du Xe est 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 3d¹⁰ 4s² 4p⁶ 4d¹⁰ 5s² 5p⁶. Sa couche électronique externe est 5s² 5p⁶. Il a donc 8 e⁻ de valence. Il fait ici 4 liaisons simples, il lui « reste » donc 4 e⁻, soit deux doubles non liants. Il est donc hybridé AX₄E₂, ce qui correspond à une molécule carrée plane. Le soufre (couche électronique externe : 3s² 3p⁴) a 6 e⁻ de valence. Il fait une liaison double avec l'oxygène et une liaison simple avec chaque chlore. Il a donc un doublet non liant. Il est AX₃E, c'est une pyramide à base triangulaire. SF₄ est AX₄E et a une forme de bascule. L'ion Al³⁺ a 4 e⁻ de valence, il fait quatre liaisons et est donc AX₄, de forme tétraédrique. Le B a 3 électrons de valence, il fait trois liaisons et est donc AX₃, de forme triangulaire plane.

13. Réponse D

2. Une molécule AX₃E₂ a une forme en « T ».

3. L'atome de soufre a 6 électrons de valence et sa couche de valence est 3s² 3p⁴

4. Le phosphore est moins électronégatif que l'azote.

6. Le carbone ¹²₆C possède 7 neutrons, 6 électrons et 6 protons.

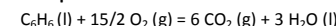
14. Réponse A

1. La température n'est pas une variable extensive.

4. Une réaction endothermique a un H>0

5. L'énergie de liaison est positive.

15. Réponse B

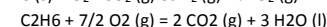
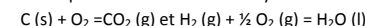


$$\text{On a } \Delta H = \Delta U + \Delta nRT \text{ ici } \Delta n = 6 - \frac{15}{2} = -1,5. \text{ Donc } \Delta U = \Delta H - \Delta nRT = -3276 \times 10^3 - (-1,5) \times 8,31 \times 273 = -3276,6 \times 10^3 \text{ J.mol}^{-1} = -3276 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\text{Donc pour } 0,5 \text{ mol } \Delta U = -1636,3 \text{ kJ}$$

16. Réponse D

Les enthalpies de combustion du graphite et du dihydrogène correspondent aux enthalpies de formation du dioxyde de carbone et de l'eau.



$$\Delta H^\circ_{\text{comb}}(\text{éthane}) = -1560 \text{ kJ.mol}^{-1} = 3 \Delta H^\circ_{H_2O(l)} + 2 \Delta H^\circ_{CO_2(g)} - \Delta H^\circ_{\text{éthane}}. \text{ On en déduit que } \Delta H^\circ_{\text{éthane}} = -84,4 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

17. Réponse A

2 C(g) + 5/2 H₂(g) + 1/2 Cl₂(g) = CH₃-CH₂Cl(g) En utilisant les énergies de liaison, on a : ΔH[°]_f(CH₃CH₂Cl) = EI_(C-Cl) + 5 EI_(C-H) - 5/2 EI_(H₂) - 1/2 EI_(Cl₂) - 2 ΔH[°]_f(sublimation C) = 94,7.

Or les énergies de liaison de H₂ correspondent à l'enthalpie de formation de 2 H, et l'énergie de liaison de Cl₂ à l'enthalpie de formation de 2 Cl.

$$\Delta H^\circ_f(CH_3CH_2Cl) = EI_{(C-Cl)} + 5 EI_{(C-H)} + EI_{(Cl-Cl)} - 5 \Delta H^\circ_{f(H(g))} - \Delta H^\circ_{f(Cl_2)} - 2 \Delta H^\circ_{f(sublimation C)} = 94,7$$

$$\text{On en déduit } EI_{(C-Cl)} = 328 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

18. Réponse B

1 : F La réaction absorbe 39,6 kJ, elle est donc endothermique.

2 : F -39,6 kJ correspond à l'enthalpie de la réaction de formation de N₂O₃ à partir de NO et NO₂ et non à partir de corps simples. Ce n'est donc pas une enthalpie de formation.

3 : F Si la réaction se déroule à volume constant (réipient clos) et que l'on augmente la pression, d'après le principe de Lechatelier, la réaction va plutôt de dérouler dans le sens favorisant une diminution de pression, c'est-à-dire le sens 2 ici.

19. Réponse C

(1) Exothermique (principe de Lechatelier)

(2) L'enthalpie libre

(3) Pression partielle

(4) Réversible

20. Réponse A

Pour les gaz, leur activité correspond à leur pression partielle. Par exemple ; P_{H₂} =

$$n_{H_2} \cdot R \cdot T / V \text{ Donc on a } K = 0,4 = \frac{\frac{n_{H_2} \cdot R \cdot T}{V} \cdot \frac{n_{H_2} \cdot R \cdot T}{V}}{\left(\frac{n_{HI} \cdot R \cdot T}{V} \right)^2} = \frac{n_{H_2}^2 \cdot n_{H_2}}{(n_{HI})^2}$$

Si x est l'avancement, à l'état final, on a n_{H₂} = n_{H₂} = x et n_{HI} = 3-2x. Donc

$$K = 0,4 = \frac{x^3}{(3-2x)^2}. \text{ A ce stade là, le plus simple est d'essayer les valeurs proposées, et on trouve } n_{H_2} = 0,84 \text{ mol.}$$