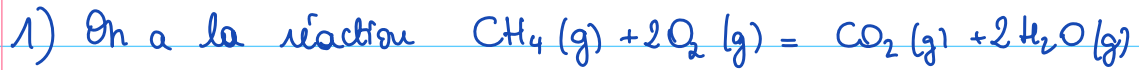


TD TC2

SF1



D'après la loi de Hess :

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) + 2\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4(\text{g})) - 2\Delta_f H^\circ(\text{O}_2(\text{g})) \\ &= -393,7 - 2 \times 241,8 + 74,8 - 2 \times 0 \\ &= \underline{\underline{-802 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}}\end{aligned}$$



$$\Delta_r H^\circ = 2 \times \Delta_f H^\circ(\text{NH}_3(\text{g})) = -2 \times 46,2 = \underline{\underline{-92,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}}$$

SF2



1) On a calculé au SF2 $\Delta_r H^\circ = -802 \text{ kJ.mol}^{-1}$

On a donc $\Delta H_{1\text{kg}} = \xi_{1\text{kg}} \Delta_r H^\circ$ avec $\xi_{1\text{kg}}$ l'avancement associé à la combustion d'un kg de CH_4 .

$$\text{On a } \xi_{1\text{kg}} = \frac{m_{1\text{kg}}}{M_{\text{CH}_4}}$$

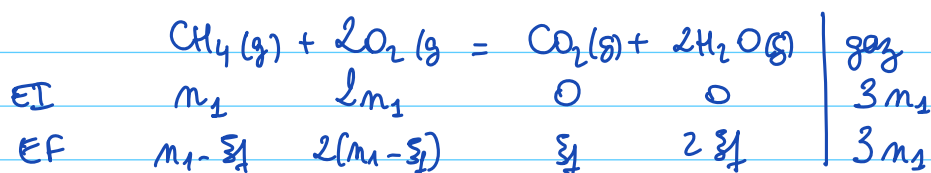
Par ailleurs, en appliquant le 1^{er} principe à une transformation isobare, isotherme, on a

$$\Delta H = Q$$

$$\text{Ainsi } Q_{1\text{kg}} = \frac{m_{1\text{kg}}}{M_{\text{CH}_4}} \times \Delta_r H^\circ = \underline{\underline{-50.10^3 \text{ kJ}}}$$

2) On a $Q = \xi_f \Delta_r H^\circ$

Il faut donc déterminer ξ_f :



$$\text{avec } n_1 = n_{\text{CH}_4}$$

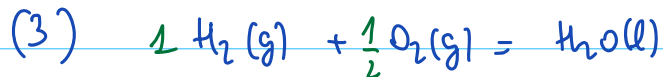
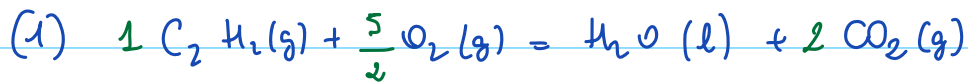
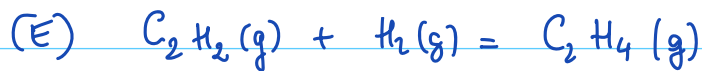
D'après la loi d'action de masse: $Q_{r,eq} = K^\circ$

$$\text{ie } \frac{(\xi_f / 3n_1)^{\cancel{1}} \times (2\xi_f / 3n_1)^{\cancel{2}}}{\frac{n_1 - \xi_f}{3n_1} \times (2 \frac{n_1 - \xi_f}{3n_1})^{\cancel{2}}} = K^\circ \text{ ie } \frac{\xi_f^3}{(n_1 - \xi_f)^3} = K^\circ$$

$$\Rightarrow \xi_f = \sqrt[3]{K^\circ} (n_1 - \xi_f) \quad \text{ie} \quad \xi_f = \frac{\sqrt[3]{K^\circ} n_1}{1 + \sqrt[3]{K^\circ}}$$

Au final $Q = -713 \text{ kJ}$

SF2 h3



$$(E) = (1) + (3) - (2)$$

$$\textcircled{c} \text{ Donc } \Delta_r H^\circ = \Delta_c H^\circ(C_2H_2(g)) + \Delta_c H^\circ(H_2(g)) - \Delta_c H^\circ(C_2H_4(g))$$

$$\underline{\underline{\Delta_r H^\circ = -175 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}}$$

② Pour s'en convaincre:

$$\Delta_c H^\circ(C_2H_2(g)) = \Delta_f H^\circ(H_2O) + 2 \Delta_f H^\circ(CO_2(g)) - \Delta_f H^\circ(C_2H_2)$$

$$- \Delta_c H^\circ(C_2H_4(g)) = 2 \Delta_f H^\circ(H_2O(l)) + 2 \Delta_f H^\circ(CO_2(g)) - \Delta_f H^\circ(C_2H_4(g))$$

$$+ \Delta_c H^\circ(H_2(g)) = \Delta_f H^\circ(H_2O(l))$$

$$\underline{\underline{= \Delta_f H^\circ(C_2H_4(g)) - \Delta_f H^\circ(C_2H_2(g)) + \Delta_f H^\circ(H_2O(l))}}$$

On a par le 1^{er} principe : $\Delta H = Q$

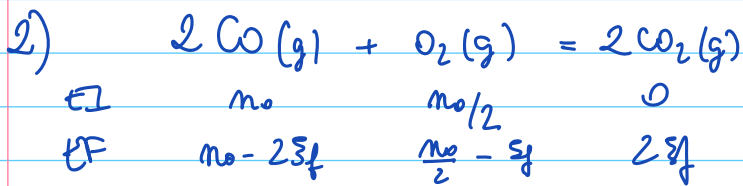
$$\text{Donc } Q = \sum_f \Delta_r H^\circ$$

$$= \frac{1 \cdot 10^6}{2 \times 12 + 2 \times 1} \times (-175) = \underline{\underline{6,7 \cdot 10^6 \text{ kJ}}}$$

SF3

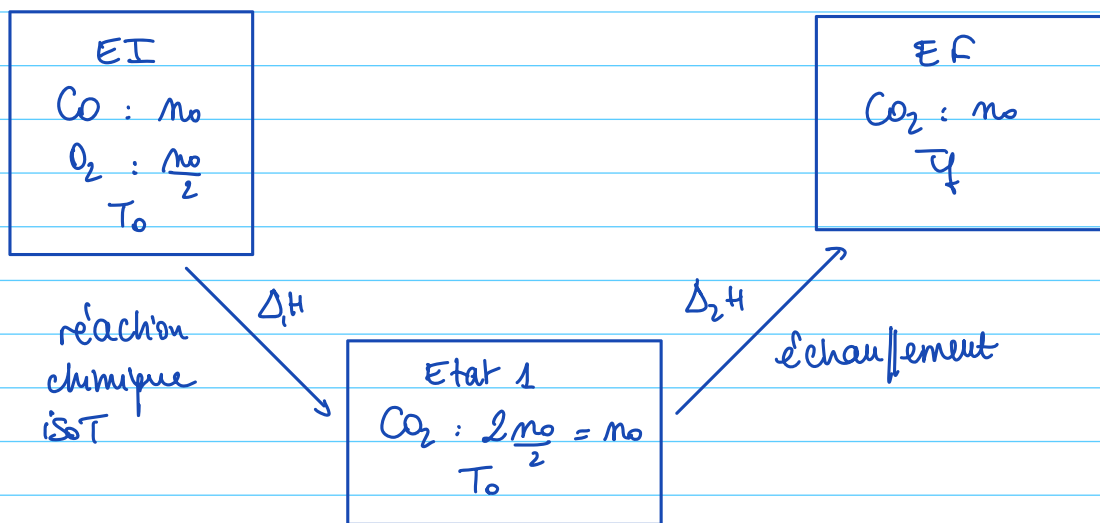
$$\begin{aligned} 1) \text{ On a } \Delta_r H^\circ &= 2 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) - 2 \Delta_f H^\circ(\text{CO}(\text{g})) \\ &= -2 \times 393,5 + 2 \times 110,5 = \underline{\underline{-566 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0}} \end{aligned}$$

La réaction est donc exothermique. On devrait donc avoir une hausse de la température.



La réaction est supposée totale : $s_f = \frac{n_0}{2}$

On imagine le chemin fictif suivant :



H étant une fonction d'état, sa variation ne dépend pas du chemin

$$\Delta H = \Delta_1 H + \Delta_2 H$$

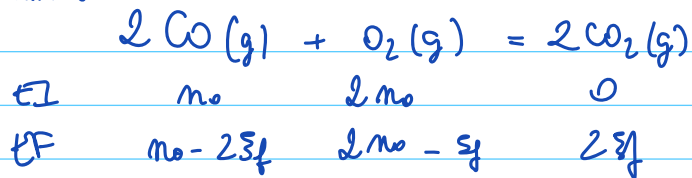
$$\text{or } \Delta_1 H = \frac{n_0}{2} \Delta_r H^\circ \quad \text{et} \quad \Delta_2 H = n_0 C_{p,m}(\text{CO}_2(\text{g})) (T_f - T_0)$$

⚠ ici, seul CO_2 s'échauffe, mais il y a souvent N_2 de l'air à prendre en compte

Pu ailleurs, sur la vraie transformation : $\Delta H = W + Q = 0$ ici

Au final $T_f = \frac{-\frac{A_{no}}{2} \Delta_r H^\circ}{n_{no} C_{p,m}^\circ} + T_0 = \underline{7,4 \cdot 10^3 K}$

3) On a maintenant



Ainsi, $s_f = \frac{n_{no}}{2}$ et l'état final est donc : $\frac{3}{2} n_{no} \text{ O}_2$ et $n_{no} \text{ CO}_2$

On a donc $\Delta_e H' = n_{no} C_{p,m}^\circ(\text{CO}_2) (T_f - T_i) + \frac{3}{2} C_{p,m}^\circ(\text{O}_2) (T_f - T_i)$

Ainsi, $\frac{n_{no}}{2} \Delta_r H^\circ + n_{no} \left(C_{p,m}^\circ(\text{CO}_2) + \frac{3}{2} C_{p,m}^\circ(\text{O}_2) \right) (T_f - T_i) = 0$

$$T_f = \frac{\Delta_r H^\circ / 2}{C_{p,m}^\circ(\text{CO}_2) + \frac{3}{2} C_{p,m}^\circ(\text{O}_2)} + T_i$$

$T_f = 3,6 \cdot 10^3 K$

Cette température est inférieure à celle précédemment calculée car l'énergie apportée par la réaction est la même, mais il y a plus de matière à chauffer.

SF4

On considère $\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} = \text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$

On a, d'après la loi de Hess:

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

Si on ne connaît pas $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O(g)})$, on peut écrire



$$\Delta_{r2} H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O(l)}) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O(g)})$$

$$= -\Delta_{\text{vap}} H^\circ$$

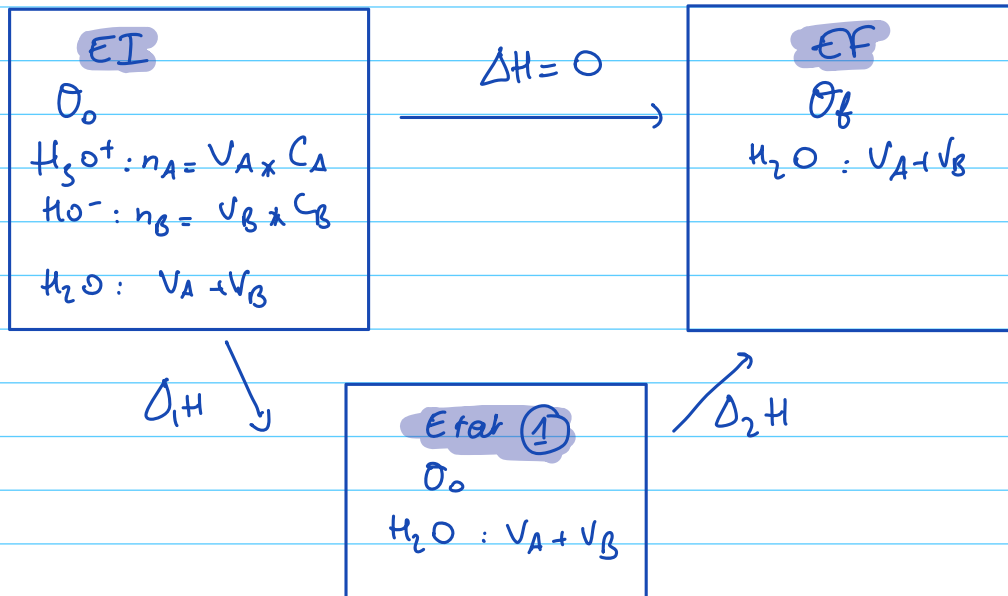
$$\text{On a donc } \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O(g)}) = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O(l)}) + \Delta_{\text{vap}} H^\circ$$

$$\text{Au final } \Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2\text{(g)}) + \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{(g)}) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O(g)}) - \Delta_{\text{vap}} H^\circ - \Delta_f H^\circ(\text{CO(g)})$$

$$\underline{\underline{\Delta_r H^\circ = -37,9 \text{ kJ. mol}^{-1}}}$$

Exercice 2 - Mesure d'une enthalpie standard de réaction

1) On peut imaginer le chemin fictif:



On a $\Delta H = Q = 0$ car le calorimètre est parfait.

Pour ailleurs, l'étape EI \rightarrow Etat 1 est isotherme et isobare, donc

$$\Delta_1 H = \sum_f \Delta_r H^\circ \quad \text{avec } \Delta_r H^\circ \text{ associée}$$

à $H^+(aq) + HO^-(aq) = 2H_2O(l)$
(on a donc $\Delta_r H^\circ = -\Delta_r H^\circ_{\text{autoprotolyse}}$)

et on a $\sum_f = C_A V_A$ car la réaction s'écrit car il n'y a plus d'acide chlorhydrique

$$\text{On a donc } \Delta_1 H = C_A V_A \Delta_r H^\circ$$

$$\text{En outre, on a } \Delta_2 H = \left(\mu + \underbrace{(V_A + V_B)}_{\substack{\text{masse en eau du} \\ \text{calorimètre}}} \rho \right) c_{\text{eau}} (\Theta_f - \Theta_0)$$

↑
masse d'eau dans le calorimètre.

avec v le volume équivalent de soude ie $C_A v_A = C_B v_B$.

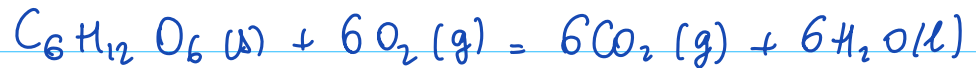
Ainsi

$$C_A V_A \Delta_r H^\circ + \left(\mu + \left(V_A + \frac{C_A V_A}{C_B} \right) \rho \right) c_{\text{eau}} (\Theta_f - \Theta_0) = 0$$

2) A.N: $\Delta_r H^\circ = -55 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et donc $\Delta_r H^\circ_{\text{auto}} = +55 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Exercice 3 - Production de chaleur par le corps humain

On considère la réaction :



D'après la loi de Hess

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= 6 \Delta_f H^\circ (CO_2(g)) + 6 \Delta_f H^\circ (H_2O(l)) - \Delta_f (C_6H_{12}O_6(s)) \\ &= \underline{-2,8 \cdot 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} \end{aligned}$$

Pour une mole de O_2 consommée, cette réaction produit donc un transfert thermique Q :

$$Q = \frac{1 \times \Delta_r H^\circ}{6} = \underline{4,7 \cdot 10^2 \text{ kJ}}$$

Pour obtenir le transfert thermique par litre de O_2 , il faut connaître le volume d'une mole de O_2 :

$$v = \frac{RT}{P} = 25 \text{ L/mol}$$

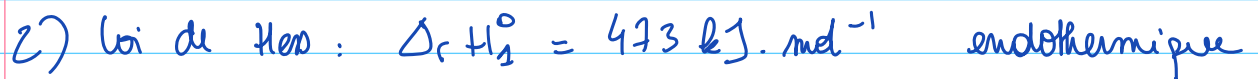
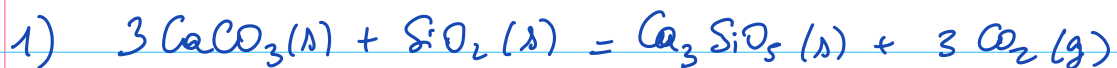
On a donc un transfert thermique par litre de O_2 consommé:

$$Q_L = \frac{Q}{v} = 19 \text{ kJ/L}$$

Or, le débit de dioxygène est $D = 70 \times 3,7 = 0,25 \text{ L/min}$
 $= 4 \cdot 10^{-3} \text{ L/s}$

$$\text{Au final } P = Q_L \times D = \underline{76 \text{ W}}$$

Exercice 4 - Bilan carbone de la production de ciment

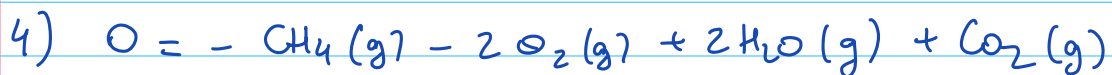


$$3) m = 1 \text{ tonne de silicate de calcium correspond à } n = \frac{m}{M_{\text{Ca}_3\text{SiO}_5}} = 4,4 \cdot 10^3 \text{ mol}$$

Avec le tableau d'avancement, on aboutit à

$$m_0 = 1,3 \text{ tonne} \quad \text{par } m_0 = 1,3 \cdot 10^4 \text{ mol}$$

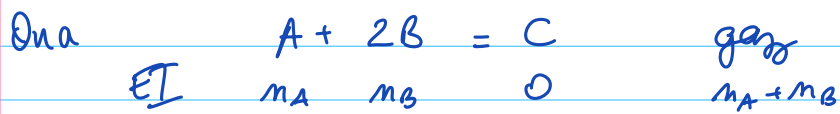
$$\text{Donc } \underline{Q = 1,0 \cdot 10^9 \text{ J}}$$



$$5) m_{\text{CH}_4} = \frac{Q M_{\text{CH}_4}}{\Delta_r H_2^\circ} = 48 \text{ kg}$$

$$6) m_{\text{CO}_2} = (35,4 + 32) M_{\text{CO}_2} = \underline{7,1 \cdot 10^2 \text{ kg}}$$

Exercice 5 - Réaction en phase gazeuse



$$\text{EF} \quad n_A - \xi_f \quad n_B - 2\xi_f \quad \xi_f \quad n_A + n_B - 2\xi_f$$

On a donc à l'état final : $P \times V_f = (n_A + n_B - 2\xi_f) RT$

$$\text{or} \quad V_f = \frac{V_0}{2} \quad \text{or} \quad P \times V_0 = (n_A + n_B) RT$$

$$\text{On a donc} \quad \frac{n_A + n_B}{2} RT = (n_A + n_B - 2\xi_f) RT$$

$$\text{il} \quad 2\xi_f = \frac{n_A + n_B}{2}$$

$$\xi_f = \frac{n_A + n_B}{4} = \frac{0,1}{4} = \underline{\underline{0,025 \text{ mol}}}$$

Pour ailleurs, la transformation étant isobare et isotherme, on a

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

or par le premier principe $\Delta H = Q$

$$\text{Donc} \quad Q = \frac{n_A + n_B}{2} \Delta_r H^\circ = \underline{\underline{12,1 \text{ kJ}}}$$

Exercice 6 - Dosage par suivi de température

- 1) Si $C_B \gg C_A$, cela signifie qu'on attendra l'équivalence sans avoir besoin d'ajouter un grand volume de B.
On peut donc négliger les effets de dilution dus à l'ajout de B.
- 2) La température augmente; la réaction est donc exothermique et $\Delta_r H^\circ < 0$
- 3) cf raisonnement Ex2

$$\xi_f(t) \Delta_r H^\circ + C_{\text{sys}} \Delta T = 0$$

avec $C_{\text{sys}} = (\mu + \rho_{\text{eau}} \underbrace{(V_A + V_B)}_{\approx V_A}) \rho_{\text{eau}}$ où μ serait la valeur en eau du calorimètre

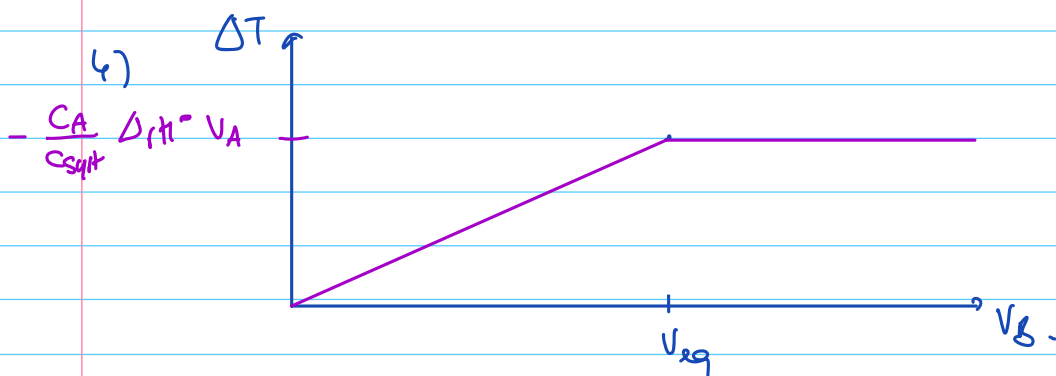
$$\text{ie } \Delta T = - \frac{\xi_f(t)}{C_{\text{sys}}} \Delta_r H^\circ$$

Avant l'équivalence, B est limitant, donc $\xi_f(t) = C_B V_B(t)$

$$\text{ie } V_B < V_{\text{eq}} : \Delta T = - \frac{C_B}{C_{\text{sys}}} \Delta_r H^\circ V_B(t)$$

Après l'équivalence, A est limitant : $\xi_f(t) = C_A V_A$.

$$\text{ie } V_B > V_{\text{eq}} \quad \Delta T = - \frac{C_A}{C_{\text{sys}}} \Delta_r H^\circ V_A$$



Exercice 7 - Synthèse de l'acide fluorique

1) Lors de l'étape de chauffage, il n'y a pas de réaction chimique ou physique, donc

$$\Delta H = (m_{\text{CaF}_2} \times C_{p,m}(\text{CaF}_2) + m_{\text{H}_2\text{SO}_4} C_{p,m}(\text{H}_2\text{SO}_4)) (T_1 - T_0)$$

avec $T_1 = 573 \text{ K}$

Pour ailleurs, l'étape de chauffage est isobare, donc le premier principe appliqué au système dans le feu donne

$$\Delta H = Q$$

Ainsi $Q = \left(\frac{m_{\text{CaF}_2}}{n_{\text{CaF}_2}} C_{p,m}(\text{CaF}_2) + \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{n_{\text{H}_2\text{SO}_4}} C_{p,m}(\text{H}_2\text{SO}_4) \right) (T_1 - T_0)$

$$\underline{Q = 1,6 \cdot 10^8 \text{ J}}$$

2) D'après la loi de Hess

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= 2 \Delta_f H^\circ(\text{HF}(g)) + \Delta_f H^\circ(\text{CaSO}_4(s)) - \Delta_f H^\circ(\text{CaF}_2(s)) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{SO}_4(l)) \\ &= \underline{70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} \end{aligned}$$

3) On suppose la réaction totale :

	CaF ₂	+ H ₂ SO ₄	= 2HF	+ CaSO ₄
Ena	$\frac{m_{\text{CaF}_2}}{n_{\text{CaF}_2}} = m_1$	$\frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{n_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = m_2$		
EI	$= 2,82 \cdot 10^3 \text{ mol}$	$= 2,86 \cdot 10^3 \text{ mol}$	0	0
EF	0	40 mol	$2 \times 2,82 \cdot 10^3 \text{ mol}$ $= 5,64 \cdot 10^3 \text{ mol}$	$2,82 \cdot 10^3 \text{ mol}$

A l'état final, on a donc

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 40 \times 98 = 3,92 \text{ kg}$$

$$m_{\text{CaSO}_4} = 2,82 \cdot 10^3 \times 136 = 383 \text{ kg}$$

4) Si on suppose les gaz parfaits:

$$P_f = \frac{(n_{\text{HF}} + n_{\text{air}}) RT}{V_0}$$

$$\text{avec } n_{\text{air}} = \frac{P_0 V_0}{RT}$$

$$\text{donc } P_f = P_0 + \frac{RT n_{\text{HF}}}{V_0} = \underline{\underline{2,9 \text{ bar}}}$$

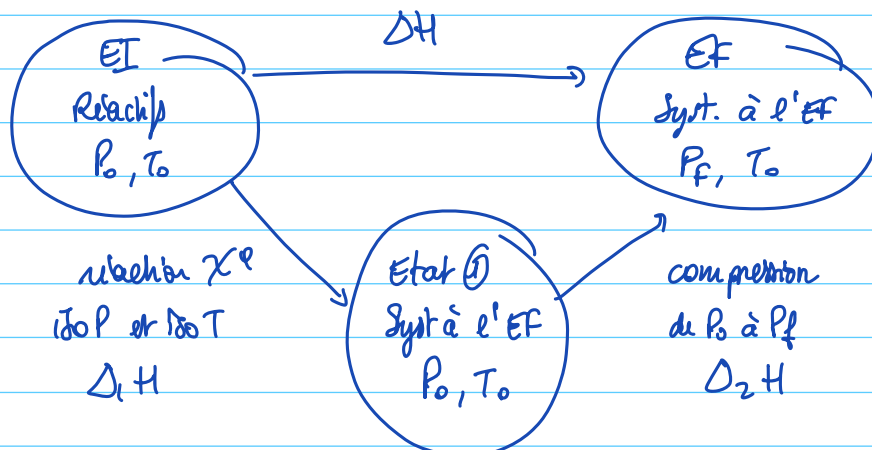
5) La transformation est iso chère, mais pas isobare.

On a donc $\Delta U = W + Q_c$ (on suppose qu'il n'y a pas d'autre transfert thermique que le chauffage)

On a tout d'abord $W = 0$ car la transformation est isochore.

$$\begin{aligned} \text{Par ailleurs, } \Delta U &= \Delta(H - P_0 V_0) \\ &= \Delta H - V_0 \Delta P = \Delta H - V_0 (P_f - P_0) \end{aligned}$$

Pour calculer ΔH , imaginons le chemin fictif:



H étant une fonction d'état, $\Delta H = \Delta_1 H + \Delta_2 H$

$$\Delta_1 H = \sum_f \Delta_r H^\circ \quad \text{or} \quad \Delta_2 H = C_p \Delta T = 0$$

Ainsi $\Delta H = \sum_f \Delta_r H^\circ$

or $Q = \Delta U = \sum_f \Delta_r H^\circ - V_0 (P_f - P_0)$.

6) Non, la réaction était endothermique, la température diminuait, ce qui ralentirait la transformation.