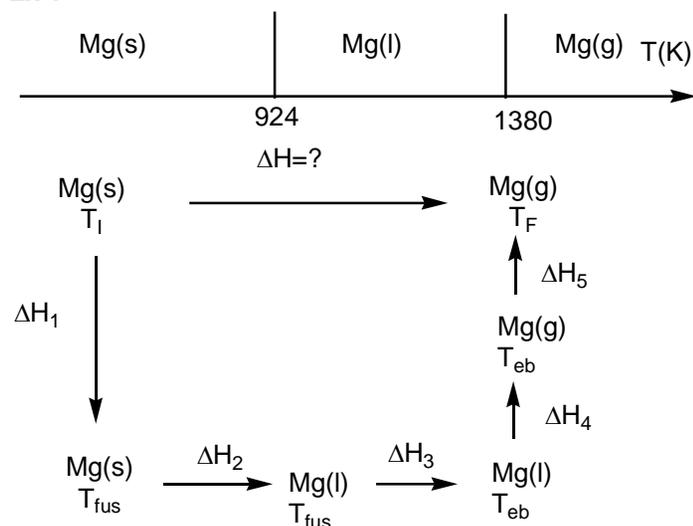


Correction TD chap T-3 :

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
- ☼☼☼ Attention aux unités les C_p sont massiques et NON molaires
 $\Delta H_i = m C_p(Mg(i)) \Delta T_i = n \times M \times 10^{-3} \times C_p(Mg(i)) \Delta T_i$
 $\Delta H_1 = 29.9 \text{ kJ}$
 $\Delta H_3 = 29.7 \text{ kJ}$
 $\Delta H_5 = 5.02 \text{ kJ}$

- 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(diamant) + $O_2(g) = CO_2(g) \Rightarrow NON$** C n'est pas dans son ESR
 \Rightarrow **C(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 **$3 C(\text{graphite}) + 3 H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) = C_3H_6O(l)$**

- $Si(s) + O_2(g) = SiO_2(s) \Rightarrow OK$
- $4 Al(l) + 3 O_2(g) = 2 Al_2O_3(s) \Rightarrow NON$** , 2 erreurs c'est la réaction de formation d'un composé et NON de 2 et Al est sous forme solide à P° et $298K \Rightarrow$ **$2 Al(s) + \frac{3}{2} O_2(g) = Al_2O_3(s)$**

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 $C_5H_{10}O_2$)
- $Na(s) + S(s) + 2 O_2(g) \rightarrow Na_2SO_4(s)$
- $2 Fe(s) + \frac{3}{2} O_2(g) \rightarrow Fe_2O_3(s)$
- $H_2(g) + S(s) \rightarrow H_2S(s)$

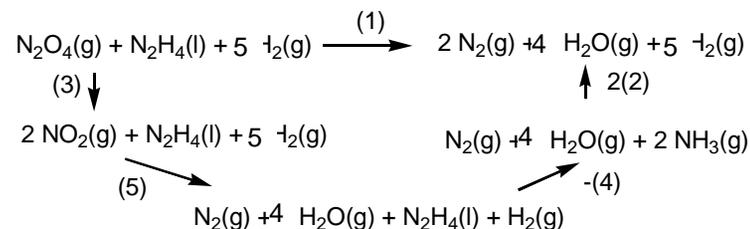
Ex 4 :

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

- $Mg(cr) + \frac{1}{2} CO_2 \rightarrow MgO(cr) + \frac{1}{2} C$
 $\Delta_r H^\circ = -601.6 + \frac{1}{2} 0 - (0 + \frac{1}{2} \times (-393.51)) = -404,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ 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 :

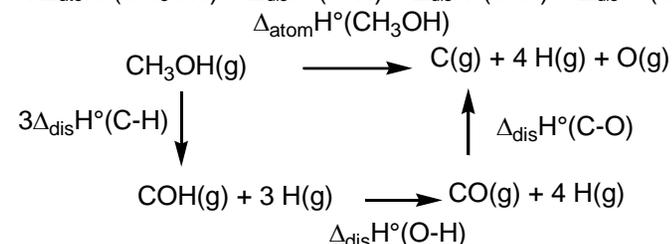
D'où $\Delta_r H^\circ_1 = \Delta_r H^\circ_3 + \Delta_r H^\circ_5 - \Delta_r H^\circ_4 + 2 \Delta_r H^\circ_2$
 AN : $\Delta_r H^\circ_1(298) = -543,74 \text{ kJ.mol}^{-1}$



Correction TD chap T-3 :

Ex 6 :

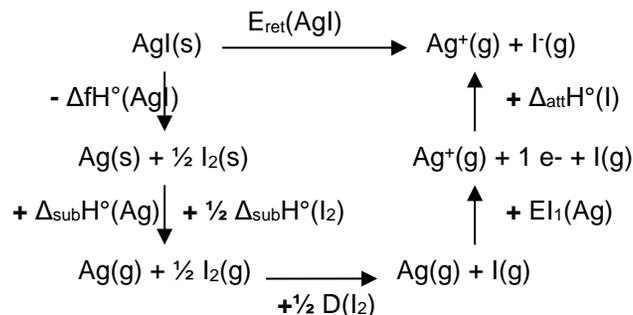
1. $\Delta_{\text{ato}}H^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) = 3\Delta_{\text{dis}}H^\circ(\text{C-H}) + \Delta_{\text{dis}}H^\circ(\text{O-H}) + \Delta_{\text{dis}}H^\circ(\text{C-O})$



2. $\Delta_rH^\circ = \Delta_{\text{ato}}H^\circ(\text{C}_2\text{H}_6) + 7/2 \Delta_{\text{ato}}H^\circ(\text{O}_2) - 2 \Delta_{\text{ato}}H^\circ(\text{CO}_2) - 3 \Delta_{\text{ato}}H^\circ(\text{H}_2\text{O})$
 $= 6\Delta_{\text{dis}}H^\circ(\text{C-H}) + \Delta_{\text{dis}}H^\circ(\text{C-C}) + 7/2 \Delta_{\text{dis}}H^\circ(\text{O=O}) - 2 \times 2 \times \Delta_{\text{dis}}H^\circ(\text{C=O}) - 3 \times 2 \times \Delta_{\text{dis}}H^\circ(\text{O-H}) = -1.37 \cdot 10^3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ex 7 :

$E_{\text{I1}} = N_{\text{A}} \cdot e \cdot P_{\text{I1}} = F \times P_{\text{I1}} = 731.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$



$E_{\text{ret}}(\text{AgI}) = -\Delta_fH^\circ(\text{AgI}) + \Delta_{\text{sub}}H^\circ(\text{Ag}) + \frac{1}{2}\Delta_{\text{sub}}H^\circ(\text{I}_2) + \frac{1}{2}D(\text{I}_2) + E_{\text{I1}}(\text{Ag}) + \Delta_{\text{att}}H^\circ(\text{I})$
 $\Rightarrow E_{\text{ret}}(\text{AgI}) = 890 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ex 8 :

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

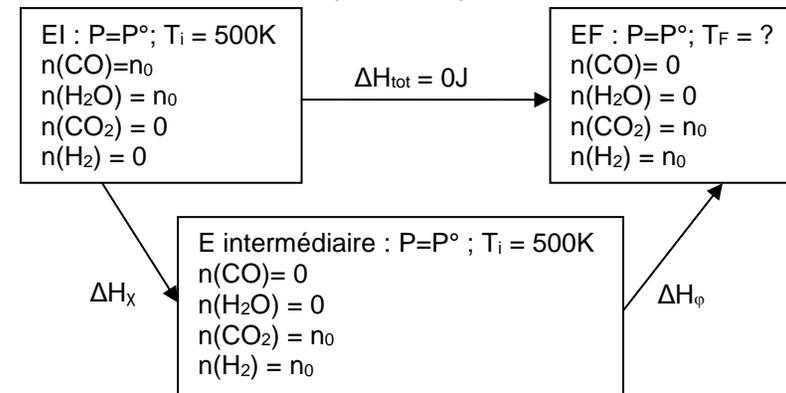
2- $\Delta_rH^\circ(500\text{K}) \approx \Delta_rH^\circ(298\text{K}) = \sum_i \nu_i \Delta_fH^\circ_i = -41.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

En effet l'approximation d'Ellingham stipule que Δ_rH° (et Δ_rS°) 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)



EI	n_0	n_0	0	0
EF	0	0	n_0	n_0



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

1- Réaction à T et P constant

$\Delta H_X = \Delta_rH^\circ \times \xi = \Delta_rH^\circ \times n_0$

2- Echauffement de ce qui reste

$\Delta H_\phi = \int_{T_i}^{T_F} \sum_{i \text{ restant}} n_i C_{p,i}^\circ dT = [n_0 C_p(\text{CO}_2) + n_0 C_p(\text{H}_2)] \times (T_F - T_i)$

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

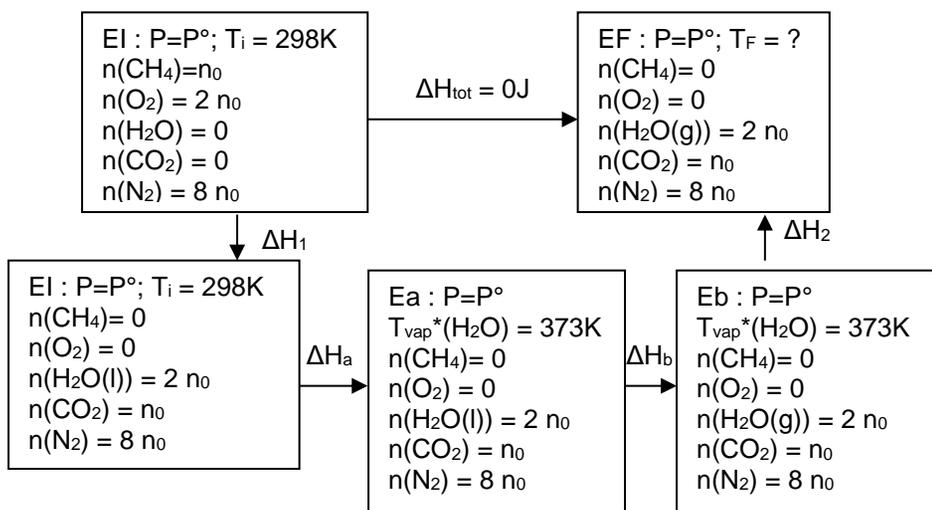
Soit $T_F = 1.05 \cdot 10^3 \text{ K}$

4- Ce modèle considère que l'on a aucune 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.

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

●●● INERTES !!!!

	$\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$	inerte : N ₂
EI	$n_0 \quad 2 n_0 \quad 0 \quad 0$	$8 n_0$
EF	$0 \quad 0 \quad 2 n_0 \quad n_0$	$8 n_0$



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Ex 10 :

0) Le système est **trivariant**, donc l'expérimentateur peut choisir 3 variables parmi T, $P(H_2)$, $P(Cl_2)$ et $P(HCl)$ pour connaître les 2 autres.

☞ **Rmq : Par contre l'expérimentateur peut choisir P comme il le veut, ce n'est pas un facteur d'équilibre puisque Q est indépendant de P.**

		nbre
Var intensives	T, P, $P(H_2)$, $P(Cl_2)$, $P(HCl)$	5
Contraintes ϕ	$P = P(H_2) + P(Cl_2) + P(HCl)$	1
Contraintes χ	$K(T) = \frac{P(HCl)^2}{P(H_2)P(Cl_2)} = \frac{n(HCl)^2}{n(H_2)n(Cl_2)}$	1
Variance = 5 - 1 - 1 = 3		



EI n_0 n_0 0

EF 0 0 $2n_0$

C'est comme dans ex 9...

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

On décompose cette transformation en 2 étapes dont on sait déterminer les ΔH_i .

1- Réaction à T et P constant

$$\Delta H_\chi = \Delta rH^\circ \times \xi = \Delta rH^\circ \times n_0$$

2- Echauffement de ce qui reste

$$\Delta H_\phi = \int_{T_i}^{T_{F,0}} \sum_{i \text{ restant}} n_i C_{p,i} dT$$

$$\Delta H_\phi = [2n_0 C_p(HCl)] \times (T_{F,0} - T_i) = 2n_0 C_p \times (T_{F,0} - T_i)$$

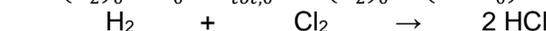
$$\Rightarrow T_{F,0} = T_i - \frac{\Delta rH^\circ}{2C_p} = T_i - \frac{\Delta_f H^\circ(HCl)}{C_p} \text{ car } \Delta rH^\circ = 2 \Delta_f H^\circ(HCl)$$

Soit $T_F = 3.47 \cdot 10^3 \text{ K}$

2) Le plus dur est de faire le tableau d'avancement avec la donnée de x_0

$$x_0 = \frac{n(H_2)_0}{n(H_2)_0 + n(Cl_2)_0} = \frac{n(H_2)_0}{n_{tot,0}}$$

$$\Rightarrow n(H_2)_0 = x_0 \times n_{tot,0} \text{ et } n(Cl_2)_0 = (1 - x_0) \times n_{tot,0}$$



EI $x_0 \times n_{tot,0}$ $(1-x_0) \times n_{tot,0}$ 0

EF $x_0 < 1/2$ 0 $(1-2x_0) \times n_{tot,0}$ $2 x_0 \times n_{tot,0}$

Si $x_0 < 1/2$ alors H_2 est limitant $\Rightarrow \xi = \xi_{max} = x_0 \times n_{tot,0}$

Donc à la fin il reste Cl_2 qui est en excès et qui va donc s'échauffer.

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

On décompose cette transformation en 2 étapes dont on sait déterminer les ΔH_i .

1- Réaction à T et P constant

$$\Delta H_\chi = \Delta rH^\circ \times \xi = \Delta rH^\circ \times x_0 \times n_{tot,0}$$

2- Echauffement de ce qui reste

Correction TD chap T-3 :

$$\Delta H_{\phi} = \int_{T_i}^{T_{f,1}} \sum_{i \text{ restant}} n_i C_{p,m_i} dT$$

$$\Delta H_{\phi} = [2x_0 \times n_{\text{tot},0} C_p(\text{HCl}) + (1-2x_0) \times n_{\text{tot},0} C_p(\text{Cl}_2)] \times (T_{F,1} - T_i)$$

$$\Delta H_{\phi} = [2x_0 \times n_{\text{tot},0} C_p + (1-2x_0) \times n_{\text{tot},0} C_p] \times (T_F - T_i) = n_{\text{tot},0} C_p \times (T_{F,1} - T_i)$$

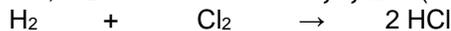
$$\Rightarrow \Delta H_{\phi} = n_{\text{tot},0} C_p \times (T_{F,1} - T_i)$$

Rmq : ΔH_{ϕ} a une expression très simple car les C_p sont tous identiques et le nombre total de mole gazeuse se conserve au cours de la réaction

$$\Rightarrow T_{F,1} = T_i - \frac{\Delta_r H^{\circ} \times x_0 \times n_{\text{tot},0}}{C_p \times n_{\text{tot},0}} = T_i - \frac{2 \times x_0 \times \Delta_r H^{\circ}(\text{HCl})}{C_p}$$

$$T_{F,1} = T_i + 2 \times x_0 \times (T_{f,0} - T_i)$$

3) si $x_0 > \frac{1}{2}$, Cl_2 sera limitant et $\Rightarrow \xi = \xi_{\text{max}} = (1-x_0) \times n_{\text{tot},0}$



$$\text{EI} \quad x_0 \times n_{\text{tot},0} \quad (1-x_0) \times n_{\text{tot},0} \quad 0$$

$$\text{EF}_{x_0 > \frac{1}{2}} \quad (2x_0-1) \times n_{\text{tot},0} \quad 0 \quad 2(1-x_0) \times n_{\text{tot},0}$$

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

On décompose cette transformation en 2 étapes dont on sait déterminer les ΔH_i .

1- Réaction à T et P constant

$$\Delta H_{\chi} = \Delta_r H^{\circ} \times \xi = \Delta_r H^{\circ} \times (1-x_0) \times n_{\text{tot},0}$$

2- Chauffage de ce qui reste

$$\Delta H_{\phi} = \int_{T_i}^{T_{f,2}} \sum_{i \text{ restant}} n_i C_{p,m_i} dT$$

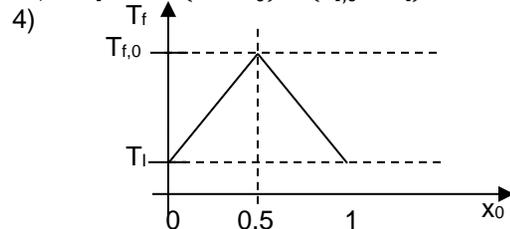
$$\Delta H_{\phi} = [2(1-x_0) \times n_{\text{tot},0} C_p(\text{HCl}) + (2x_0-1) \times n_{\text{tot},0} C_p(\text{H}_2)] \times (T_{F,2} - T_i)$$

$$\Delta H_{\phi} = [2(1-x_0) \times n_{\text{tot},0} C_p + (2x_0-1) \times n_{\text{tot},0} C_p] \times (T_{F,2} - T_i) = n_{\text{tot},0} C_p \times (T_{F,2} - T_i)$$

$$\Rightarrow \Delta H_{\phi} = n_{\text{tot},0} C_p \times (T_{F,2} - T_i) \text{ (est resté le même que pour } x_0 < \frac{1}{2} \text{)}$$

$$\Rightarrow T_{F,2} = T_i - \frac{\Delta_r H^{\circ} \times (1-x_0) \times n_{\text{tot},0}}{C_p \times n_{\text{tot},0}} = T_i - \frac{2 \times (1-x_0) \times \Delta_r H^{\circ}(\text{HCl})}{C_p}$$

$$T_{F,2} = T_i + 2 \times (1-x_0) \times (T_{f,0} - T_i)$$



Conséquence : La température est maximale lorsque les réactifs sont en proportion stœchiométriques.

Ex 11 :

1. Le système est **monovariant**, donc l'expérimentateur peut choisir 1 variables parmi T, P et $P(\text{CO}_2)$ pour connaître les 2 autres.

		nbre
Var intensives	T, P, $x(\text{CaCO}_3)$, $x(\text{CaO})$ $P(\text{CO}_2)$	5
Contraintes ϕ	$P = P(\text{CO}_2)$ $x(\text{CaCO}_3) = 1$ $x(\text{CaO}) = 1$	3
Contraintes χ	$K(T) = \frac{P(\text{CO}_2)}{P^{\circ}} = \frac{n(\text{CO}_2)P}{n_{\text{tot}}^{\text{gaz}} P^{\circ}}$	1
Variance = 5 - 3 - 1 = 1		

2. On applique la loi de Hess :

$$\Delta_r H^{\circ} = \sum_i \nu_i \times \Delta_f H_i = 1100 - 600 - 350 = 150 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^{\circ} = \sum_i \nu_i \times S_{m,i}^{\circ} = -225 + 105 + 270 = 150 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

3. $\Delta_r H^{\circ} > 0 \Rightarrow$ la réaction est endothermique $\Rightarrow K \nearrow$ quand $T \nearrow$

$\Delta_r S^{\circ} > 0 \Rightarrow$ le désordre croit lors de cette synthèse, ce qui est cohérent avec la fabrication d'un gaz (désordonné) à partir d'un solide (ordonné).

Optimisation :

Partant d'un état d'équilibre à la température T_0 pour lequel $Q = K$

- Influence sur K :

Si $T > T_0$, alors, on a $K(T) > K(T_0) = Q \Rightarrow Q < K(T)$: l'équilibre se déplace dans le sens direct \Rightarrow le rendement augmente à haute T

- Influence sur $Q = \frac{n(\text{CO}_2)P}{n_{\text{tot}}^{\text{gaz}} P^{\circ}}$

* Si $P > P_0$, $Q(P) > Q(P_0) = K \Rightarrow Q > K$: l'équilibre se déplace dans le sens indirect \Rightarrow le rendement augmente à basse P

* Si $n_{\text{tot}}^{\text{gaz}} > n_{\text{tot}}^{\text{gaz},0}$ en ajoutant un gaz interne à P constante, alors $K = Q(n_{\text{tot}}^{\text{gaz},0}) > Q(n_{\text{tot}}^{\text{gaz}}) = K \Rightarrow Q < K$: l'équilibre se déplace dans le sens direct \Rightarrow le rendement augmente si on ajoute un gaz inerte.

* si on ajoute CO_2 , $n(\text{CO}_2)$ et $n_{\text{tot}}^{\text{gaz}}$ augmentent, l'influence sur Q n'est pas simple \Rightarrow difficile de conclure.

Donc il faut travailler à haute T, à basse P et avec un gaz inerte.

4. Calculons T_F , si $T_F > 1000 \text{ K}$: la réaction serait auto-entretenu, sinon non. Il faut passer par **le chemin bis** : car on veut savoir à quelle température porter **les réactifs** (et non les produits...)

Comme la réaction est endothermique...

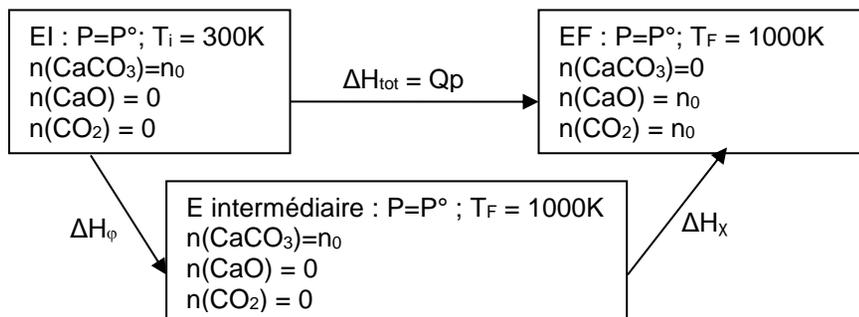
Inutile de calculer... $T_F < T_i = 300 \text{ K} \Rightarrow$ **la réaction n'est pas auto-entretenu !!!**

5. Le système n'est plus adiabatique, puisque la combustion du méthane apporte la chaleur nécessaire !!!

Correction TD chap T-3 :

$\Delta H_{\text{tot}} = Q_p = -\Delta_r H^{\circ}_2 \times n_{\text{CH}_4} = -\Delta_r H^{\circ}_2 \times m_{\text{CH}_4}/M_{\text{CH}_4}$ (chaleur libérée par la réaction = - chaleur reçue)

Attention on passe par le chemin bis !!!



$$\Delta_r H^{\circ}_2 \times m_{\text{CH}_4}/M_{\text{CH}_4} = n_0 C_p(\text{CaCO}_3)(T_F - T_i) + \Delta_r H^{\circ} \times n_0$$

$$m_{\text{CH}_4} = n_0 \times (C_p(\text{CaCO}_3)(T_F - T_i) + \Delta_r H^{\circ}) \times M_{\text{CH}_4} / (\Delta_r H^{\circ}_2)$$

$$m_{\text{CH}_4} = (C_p(\text{CaCO}_3)(T_F - T_i) + \Delta_r H^{\circ}) \times m_0(\text{CaCO}_3) \times M_{\text{CH}_4} / (M(\text{CaCO}_3) \times \Delta_r H^{\circ}_2)$$

$$m_{\text{CH}_4} = (81.5(1000-300) + 150 \cdot 10^3) \times 10^3 (\text{en kg}) \times 16 / (100 \times 690 \cdot 10^3)$$

$$\Rightarrow m_{\text{CH}_4} = 48.0 \text{ kg}$$

Ex 12 :

1) $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$ $K=1/K_s = 10^{9.8} \Rightarrow$ réaction quasitotale

Mol	Ag^+	+	Cl^-	\rightarrow	AgCl	Na^+	NO_3^-	H_2O	Calo
EI	0.100= n_0		0.100		ex	0.100	0.100	Ex	
EF	ϵ		ϵ		ex	0.100	0.100	Ex	

2) la transformation est adiabatique, isobare, donc $\Delta H=0\text{J}$. On décompose la transformation en une transformation liée à la réaction à $T=T_i$ et P constante puis en l'échauffement de ce qu'il reste : le calorimètre, beaucoup d'eau (et un tout petit peu de Na^+ et NO_3^- négligeable devant l'eau).

••• unités

- C_{calo} : C extensif (inutile de $\times n_{\text{calo}}$)
- c_p : massique (il faut $\times m_{\text{H}_2\text{O}}$)

$$\Delta H=0\text{J} = \Delta H_r + \Delta H_{\phi} = \Delta_r H^{\circ} \times n_0 + (C_{\text{calo}} + m_{\text{H}_2\text{O}} C_{p\text{H}_2\text{O}}) \Delta T$$

$$\Rightarrow \Delta_r H^{\circ} = -(C_{\text{calo}} + m_{\text{H}_2\text{O}} C_{p\text{H}_2\text{O}}) \Delta T / n_0$$

$$\text{AN : } \Delta_r H^{\circ} = -(85.27 + 150 \times 4.185)(33.34 - 24.10) / 0.100$$

$$\Rightarrow \Delta_r H^{\circ} = -65.9 \text{ kJ.mo}^{-1}$$