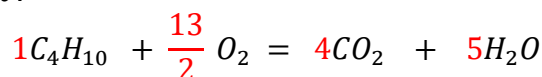


PSI2. Quelques propositions de corrections pour vous entraîner.**Exercice THD2 page 2.**

La réaction de combustion est :



a) Au départ, 1 mol de butane, 6.5 mol de O_2 , et donc $4 \times 6.5 = 26$ mol de N_2 .

A l'arrivée : 4 mol de CO_2 , 5 mol d'eau et 26 mol de N_2 .

b) On a finalement $n_g = 35$ mol de gaz soit une capacité calorifique : $C_p = n_g C_{pM} = 1050 J \cdot K^{-1}$

c) La première affirmation donne $Q = \Delta H$ et la seconde $Q = 0$ donc $\Delta H = 0$

d) La transformation est isenthalpique (isoH). H est une fonction d'état, sa variation ne dépend pas du chemin suivi : on prend celui qu'on veut (ici isobare, réversible). On scinde donc la transformation globale en deux étapes :

1) Etape 1 : réaction totale à la température T_o : $\Delta H_1 = (\Delta_r H^o) \xi_f$

$$\text{avec } \xi_f = 1 \text{ mol} \quad \text{et} \quad \Delta_r H^o = -2657 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2) Etape 2 : évolution isobare de T_o à T_f . $\Delta H_2 = C_p (T_f - T_o)$

On a donc :

$$(\Delta_r H^o) \xi_f + C_p (T_f - T_o) = 0$$

On peut donc calculer : $T_f \approx 2830 K$

Exercice ThE page 2.

1) L'équation bilan est $2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$.

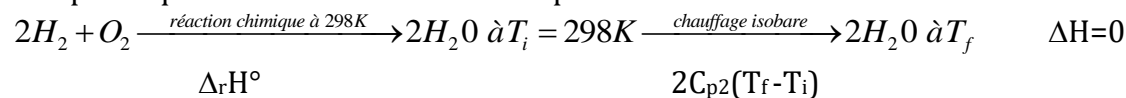
On calcule les quantités de matière au départ, soit $n(H_2) \approx 12,5$ millions de moles et $n(O_2) \approx 4$ millions de moles. On remarque donc que H_2 est en excès par rapport aux quantités stoechiométriques.

2) H_2 et O_2 sont des corps purs simples, donc leurs enthalpies de formation sont nulles. Si on reprend l'équation bilan du 1, on obtient :

$$\Delta_r H^o = 2\Delta_f H^o(H_2O) - 2\Delta_f H^o(H_2) - \Delta_f H^o(O_2) = 2\Delta_f H^o(H_2O) = -482 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3) a) La transformation est à la fois adiabatique et à pression extérieure constante. Donc $\Delta H = Q = 0$.

b) L'enthalpie est une fonction d'état, on peut donc calculer la variation d'enthalpie sur n'importe quel chemin. On fait la décomposition suivante :



On obtient donc $T_f = T_i - \frac{\Delta_r H^o}{2C_{p2}} \approx 6300K$, température qui ne sera pas atteinte dans la réalité.

4) En considérant que tout O_2 disparaît, on va donc produire 8 millions de molécules d'eau, ce qui correspond à une énergie thermique dégagée de $(4 \cdot 10^6)(482 \cdot 10^3) \approx 2 \cdot 10^{12} J$ en 570s soit une puissance thermique moyenne de 3,4GW, soit environ la puissance thermique d'une tranche de centrale nucléaire.

ThF page 3.**Attention :** $c_o = 4,2 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$

erreur d'un facteur 1000

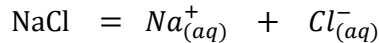
1) La réaction de changement d'état est : $H_2O_{(l)} = H_2O_{(g)}$

Et on calcule : $\Delta_r H^\circ = -241,8 + 285,8 = 44 \text{ kJ/mol}$

Pour obtenir une mole d'eau vapeur à partir d'une mole d'eau liquide, il faut donc fournir au système réactionnel une énergie de 44kJ.

2) C'est un simple calcul de température de flamme. On suit le processus à connaître :

La réaction de dissolution est :



Et on calcule : $\Delta_r H^\circ = -240,3 - 167,1 + 411,2 = 3,8 \text{ kJ/mol}$

Au départ, eau liquide et sel solide.

A l'arrivée : eau salée de masse $m=1\text{kg}$ à une bonne approximation près. La capacité calorique est donc : $C_p = 4,2 \text{ kJ.K}^{-1}$

On suppose la transformation monobare et adiabatique. La première affirmation donne $Q=\Delta H$ et la seconde $Q=0$ donc $\Delta H=0$.

La transformation est isenthalpique (isoH). H est une fonction d'état, sa variation ne dépend pas du chemin suivi : on prend celui qu'on veut (ici isobare, réversible). On scinde donc la transformation globale en deux étapes :

1) Etape 1 : réaction totale à la température T_o : $\Delta H_1 = (\Delta_r H^\circ)\xi_f$
avec $\xi_f = 1 \text{ mol}$ et $\Delta_r H^\circ = 3,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$

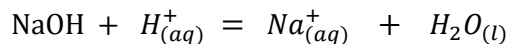
2) Etape 2 : évolution isobare de T_o à T_f . $\Delta H_2 = C_p(T_f - T_o)$

On a donc :

$$(\Delta_r H^\circ)\xi_f + C_p(T_f - T_o) = 0$$

On peut donc calculer : $T_f - T_o \approx -10^{-3} \text{ K}$, pas vraiment visible.

3) On a dans l'eau 0,01mol d'ions $H_{(aq)}^+$ qui vont réagir totalement avec les 0,01mol d'ions $OH_{(aq)}^-$ pour former de l'eau. Le bilan est :



Et on calcule : $\Delta_r H^\circ = -240,3 - 285,5 + 426,8 = -99 \text{ kJ/mol}$

L'avancement final est $\xi_f = 0,01 \text{ mol}$

Au départ, eau acide et soude.

A l'arrivée : eau salée de masse $m=0,01\text{kg}$ à une bonne approximation près. La capacité calorique est donc : $C_p = 0,042 \text{ kJ.K}^{-1}$

On suppose la transformation monobare et adiabatique. La première affirmation donne $Q=\Delta H$ et la seconde $Q=0$ donc $\Delta H=0$.

La transformation est isenthalpique (isoH). H est une fonction d'état, sa variation ne dépend pas du chemin suivi : on prend celui qu'on veut (ici isobare, réversible). On scinde donc la transformation globale en deux étapes :

1) Etape 1 : réaction totale à la température T_o : $\Delta H_1 = (\Delta_r H^\circ)\xi_f$

2) Etape 2 : évolution isobare de T_o à T_f . $\Delta H_2 = C_p(T_f - T_o)$

On a donc :

$$(\Delta_r H^\circ)\xi_f + C_p(T_f - T_o) = 0$$

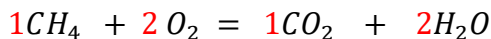
On peut donc calculer : $T_f - T_o \approx +24 \text{ K}$

Pour le pH. On a au départ une solution molaire d'acide fort, donc $[H_{(aq)}^+] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, ce qui correspond à $\text{pH}=0$ en confondant activité et concentration.

A la fin, les ions $H_{(aq)}^+$ et $OH_{(aq)}^-$ ont été introduits en quantités égales, se consomment mole à mole donc seront finalement en mêmes quantités soit $pH = \frac{1}{2}pK_e \approx 7$, en négligeant l'effet de la variation de température sur l'autoprotolyse de l'eau.

4) On reprend le processus de l'exercice THD2 :

La réaction de combustion est :



Et on calcule : $\Delta_r H^\circ = -393,5 - 2(241,8) + 74,8 - 2 \times 0 = -802,3 \text{ kJ/mol}$

a) Au départ, 1 mol de méthane, 2 mol de O_2 , et donc $4 \times 2 = 8$ mol de N_2 .

A l'arrivée : 1 mol de CO_2 , 2 mol d'eau et 8 mol de N_2 .

b) On a finalement $n_g = 11$ mol de gaz soit une capacité calorifique : $C_p = n_g C_{pM} = 330 \text{ J} \cdot K^{-1}$

c) On suppose le processus monobare et adiabatique (car combustion rapide et les échanges thermiques se font lentement). La première affirmation donne $Q = \Delta H$ et la seconde $Q = 0$ donc $\Delta H = 0$

d) La transformation est isenthalpique (isoH). H est une fonction d'état, sa variation ne dépend pas du chemin suivi : on prend celui qu'on veut (ici isobare, réversible). On scinde donc la transformation globale en deux étapes :

1) Etape 1 : réaction totale à la température T_o : $\Delta H_1 = (\Delta_r H^\circ) \xi_f$

$$\text{avec } \xi_f = 1 \text{ mol} \quad \text{et} \quad \Delta_r H^\circ = -802,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2) Etape 2 : évolution isobare de T_o à T_f . $\Delta H_2 = C_p (T_f - T_o) = C_p \Delta T$

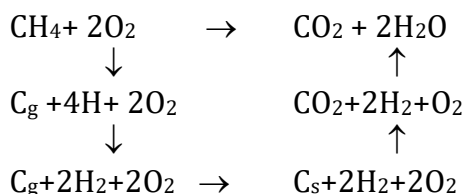
On a donc :

$$(\Delta_r H^\circ) \xi_f + C_p \Delta T = 0$$

On peut donc calculer : $\Delta T \approx 2400 \text{ K}$

ThG)

On va d'abord calculer x sans faire intervenir y, donc travailler avec CH_4 . On peut donc faire le cycle suivant :



Compléter le cycle en notant les variations d'enthalpies à côté de chaque flèche. On obtient alors avec les valeurs numériques :

$$-212,8 = 4x + 2(-103,2) - 171,8 - 94,05 - 2(68,32)$$

soit finalement

$$x \approx 99 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Pour y, on utilise la même méthode en partant de la seconde équation chimique. Construisez la, on peut par exemple obtenir :

$$-366,4 = y + 6x - 2(171,7) - (103,2) - 2(94,05) - 3(68,32)$$

$$\text{d'où } y \approx 85,7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Si on veut repasser en SI, on rappelle que 1 kcal est équivalence à 4185 J. On obtient alors :

$$x \approx 414 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{et } y \approx 360 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Ce sont des valeurs élevées, les liaisons CC et CH sont difficiles à casser. Les alcanes (méthane, éthane, propane, butane, pentane, hexane, octane...) notés RH avec $R = C_n H_{2n+2}$ ont une faible réactivité. On s'en sert pour la combustion et comme réactifs de départ en chimie organique, ils sont alors transformés en dérivés halogénés RX ou organomagnésiens RMgX.