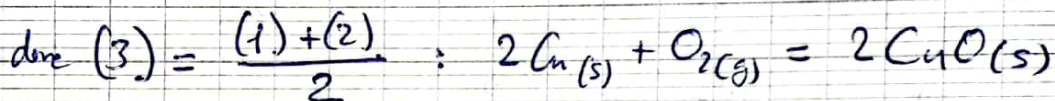
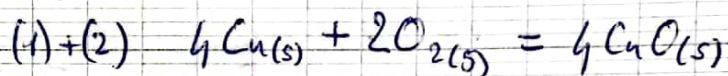
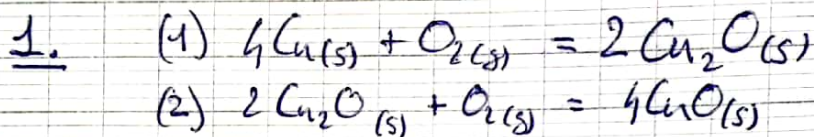


TD = Thermodynamique d'un système
siège d'une réaction chimique

1. Grandeurs de réaction

1.1. Combinaison de réaction



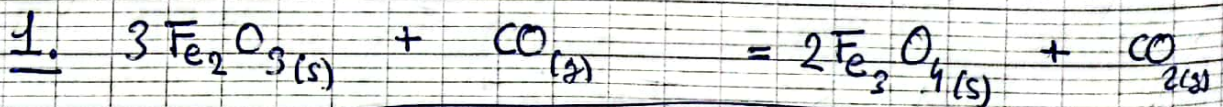
donc $\Delta H_3^\circ = \frac{1}{2} \Delta H_1^\circ + \frac{1}{2} \Delta H_2^\circ$

donc $\boxed{\Delta H_3^\circ = \frac{1}{2} \Delta H_1^\circ + \frac{1}{2} \Delta H_2^\circ}$

AN: $\boxed{\Delta H_3^\circ = -310 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$

2. $\Delta H_3^\circ < 0$ donc la réaction est exothermique

1.2. Réduction d'un oxyde de fer



2. Loi de Hess $\left[\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= 2\Delta_f H^\circ(\text{Fe}_3\text{O}_4) + \Delta_f H^\circ(\text{CO}_{2\text{(g)}}) \\ &\quad - 3\Delta_f H^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{(s)}}) - \Delta_f H^\circ(\text{CO}_{\text{(g)}}) \end{aligned} \right]$

$\boxed{\Delta_r H^\circ = 227 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$

Extensivité d'additifs de l'entropie

$$\Delta_r S^\circ = 2S_m^\circ(\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})) + S_m^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) - 3S_m^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})) - S_m^\circ(\text{CO}(\text{g}))$$

AN: $\Delta_r S^\circ = 38 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$ avec $T = 298 \text{ K}$ et on convertit de kJ en J

AN: $\Delta_r G^\circ = 216 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r H^\circ > 0$ donc réaction endothermique

3. hypothèse d'Ellingham : $\Delta_r H^\circ \approx 298 \text{ K} = \Delta_r H^\circ \approx 500 \text{ K}$
 $\Delta_r S^\circ \approx 298 \text{ K} = \Delta_r S^\circ \approx 500 \text{ K}$

donc $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$ avec $T = 500 \text{ K}$

AN: $\Delta_r G^\circ = 208 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

1.3. Complexes du tungstène

1. hyp: Ellingham $\Delta_r G_1^\circ = \Delta_r H_1^\circ - T \Delta_r S_1^\circ$

donc $-\Delta_r S_1^\circ = \frac{\Delta_r G_1^\circ(250^\circ\text{C}) - \Delta_r G_1^\circ(175^\circ\text{C})}{250^\circ\text{C} - 175^\circ\text{C}}$ le coefficient directeur

donc $\Delta_r S_1^\circ = 26 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

et $\Delta_r H_1^\circ = \Delta_r G_1^\circ + T \Delta_r S_1^\circ$ avec T en Kelvin

donc si on fait la moyenne sur les trois valeurs

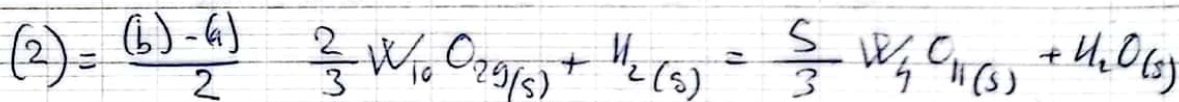
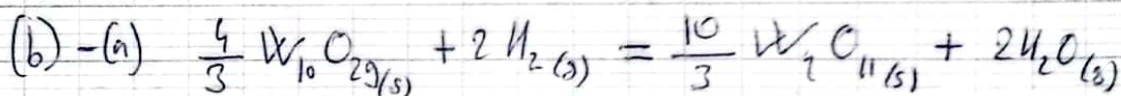
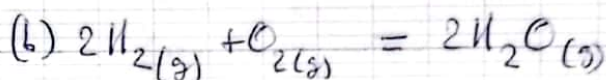
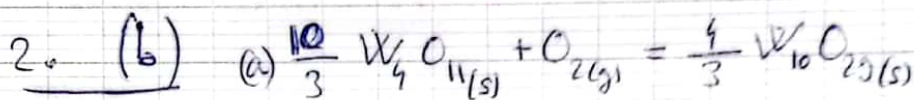
$\Delta_r H_1^\circ = 12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

2. (a) on équilibre $\begin{cases} 10\alpha = 4\beta & (\text{par W}) \\ 29\alpha = 11\beta + 1 \end{cases}$

donc $\alpha = \frac{4}{10}\beta$ et $\frac{4 \times 29}{10}\beta = 11\beta + 1$

donc $\beta = \frac{1}{\frac{4 \times 29}{10} - 11} = \frac{10}{6} = \frac{5}{3}$ et $\alpha = \frac{4 \times 5}{3 \times 10}$

donc $\boxed{\alpha = \frac{2}{3} \text{ et } \beta = \frac{5}{3}}$



donc $\boxed{\Delta_r G_2^\circ(T) = \frac{1}{2} \Delta_r G_b^\circ - \frac{1}{2} \Delta_r G_a^\circ}$

$\boxed{\Delta_r G_2^\circ(T) = 86,20 - 97,69 \times 10^{-3} T \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}}$

or $\Delta_r G_2^\circ = \Delta_r H_2^\circ - T \Delta_r S_2^\circ$

donc $\boxed{\Delta_r H_2^\circ = 86,20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$

(2) endothermique

$\boxed{\Delta_r S_2^\circ = 97,69 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$

1, 4. Grandeur thermodynamiques associées aux réactions

1. $pK_a = \frac{\Delta_r G^\circ}{RT \ln(10)}$ donc $\Delta_r G^\circ = RT \ln(10) \times pK_a$

AN: $\Delta_r G^\circ = 3,71 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$ donc $T \Delta_r S^\circ = \Delta_r H^\circ - \Delta_r G^\circ$

AN: $T \Delta_r S^\circ = 2,53 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r S^\circ = \frac{T \Delta_r S^\circ}{T}$

AN: $\Delta_r S^\circ = 8,69 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

2. (a) $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$

donc $pK_a = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT \ln(10)} - \frac{T \Delta_r S^\circ}{RT \ln(10)}$

CH_3COOH	4,76	-0,07	4,91
$\text{Cl-CH}_2\text{COOH}$	2,86	-0,31	3,68

donc $\left| \frac{T \Delta_r S^\circ}{RT \ln(10)} \right| \gg \left| \frac{\Delta_r H^\circ}{RT \ln(10)} \right|$

si T augmente $\left| \frac{\Delta_r H^\circ}{RT \ln(10)} \right| \downarrow$ et $\left| \frac{T \Delta_r S^\circ}{RT \ln(10)} \right| \uparrow$ donc même comparaison

2. (b) $pK_a = \frac{\Delta_r H^\circ}{R \ln 10} \times \frac{1}{T} - \frac{\Delta_r S^\circ}{R \ln 10}$ donc Cl_2CCOOH a le pK_a qui dépend le plus de T car $|\Delta_r H^\circ|$ est le plus grand

$\Delta pK_a = \frac{\Delta_r H^\circ}{R \ln 10} \times \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right)$

$\Delta pK_a = -0,004$ on peut donc afficher au plus deux décimales

2. Effets thermiques

2.1. Oxydation du zinc par voie sèche

1. Loi de Hess

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{SO}_{2(g)}) + \Delta_f H^\circ(\text{ZnO}_{(s)}) - \Delta_f H^\circ(\text{Zn}_{(s)}) - \frac{3}{2} \Delta_f H^\circ(\text{O}_{2(g)})$$

AN:

$$\Delta_r H^\circ = -442 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r H^\circ < 0$ donc exothermique

2. Réaction monochore donc $\Delta H = Q$

Réaction adiabatique donc $\Delta H = 0$

On considère la réaction à 298K puis l'évolution des produits à T_f

donc $\Delta H = \sum \nu_i \Delta_r H^\circ(298K) + \sum_j \nu_j \times C_{p,j} \times (T_f - T_i)$

Tableau d'avancement

	$\text{Zn}_{(s)} + \frac{3}{2} \text{O}_{2(g)} = \text{ZnO}_{(s)} + \text{SO}_{2(g)}$				$\text{N}_{2(g)}$
initial	n_0	$\frac{3}{2} n_0$	0		$6 n_0$
final	0	0	$\sum \nu_i = n_0$	$\sum \nu_i = n_0$	$6 n_0 = 6 \sum$

donc $0 = \sum \nu_i \Delta_r H^\circ(298K) + \left[\sum \nu_i C_p^\circ(\text{ZnO}) + \sum \nu_i C_p^\circ(\text{SO}_2) + 6 \sum \nu_i C_p^\circ(\text{N}_2) \right] (T_f - T_i)$

donc

$$T_f = T_i - \frac{\Delta_r H^\circ(298K)}{C_p^\circ(\text{ZnO}) + C_p^\circ(\text{SO}_2) + 6 C_p^\circ(\text{N}_2)}$$

AN:

$$T_f = 1840 \text{ K}$$

donc la réaction pourrait s'auto-entretenir

3. (a) soit $n_0 = 1$ mole on rajoute le spectateur de $\text{SiO}_2(s)$
 $\Delta \xi = n_0$
 donc $0 = \xi \times \Delta H^\circ(298K) + [\xi G^\circ(\text{ZnO}) + \xi G^\circ(\text{SiO}_2) + 6\xi G^\circ(\text{N}_2) + n G^\circ(\text{SiO}_2(s))] \times (T_f - T_i)$
 avec $T_f = 1350K$

$$\text{donc } n = n_0 \times \left[- \frac{\Delta H^\circ(298K)}{G^\circ(\text{SiO}_2(s))(T_f - T_i)} - \frac{G^\circ(\text{ZnO}) + G^\circ(\text{SiO}_2) + 6G^\circ(\text{N}_2)}{G^\circ(\text{SiO}_2(s))} \right]$$

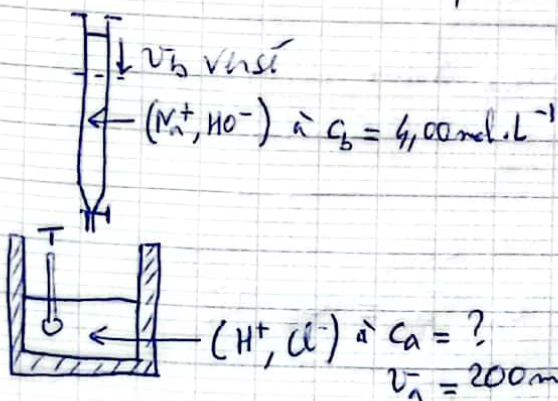
$$\text{donc } n = 1,84 \text{ mol}$$

3. (b) $w = \frac{m(\text{ZnS}_{(s)})}{m(\text{ZnS}_{(s)}) + m(\text{SiO}_{2(s)})} = \frac{n_0 \times M(\text{ZnS})}{n_0 \times M(\text{ZnS}) + n \times M(\text{SiO}_2)}$

$$w = \frac{1}{1 + \frac{n \times M(\text{SiO}_2)}{n_0 \times M(\text{ZnS})}}$$

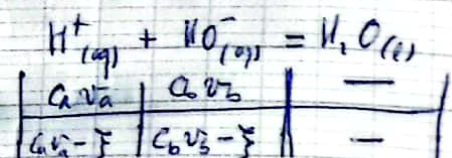
AN: $w = 0,468$

2.2. Dosage colorimétrique



1. Le tout est à pression constante
 donc monobare $\Rightarrow \Delta H = Q$

dans un calorimètre $\Rightarrow$ adiabatique
 $\Rightarrow \Delta H = 0$ d'où H = de



avant équivalence $c_b v_b - \xi = 0 \Rightarrow \xi = c_b v_b$

si $T = \text{cte}$ alors $\Delta H_f = Y \times \Delta H_r = C_b v_b \Delta H$

$$\boxed{\Delta H_f = C_b v_b \Delta H}$$

3. avec $C_{p,v}^0 = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$

$$\Delta H = 0 = \Delta H_f + C_{p,v}^0 \times (v_a + v_b) \times (T - T_i)$$

$$\text{donc } \boxed{T = T_i - \frac{C_b v_b \Delta H}{(v_a + v_b) C_{p,v}^0}}$$

or $v_a = 200 \text{ mL}$ et sur la première partie $v_b \leq 7,5 \text{ mL}$

$$\text{donc } \boxed{v_b \ll v_a} \text{ donc } \boxed{T \approx T_i - \frac{C_b \Delta H}{v_a C_{p,v}^0} \times v_b}$$

qui est bien l'équation d'une droite affine

4. Après l'équivalence, H^+ est le réactif limitant

$$\text{donc } Y = C_a v_a \text{ donc } \boxed{T = T_i - \frac{C_a v_a \Delta H}{(v_a + v_b) C_{p,v}^0}} \text{ or } v_b \ll v_a$$

donc T diminue linéairement avec v_b .

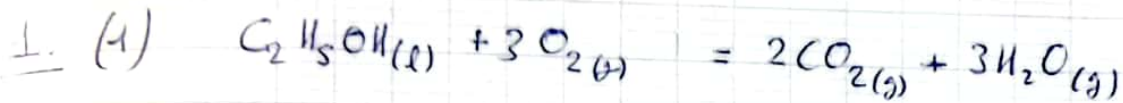
Graphiquement on passe d'une droite affine à une constante pour $\boxed{v_{b,\text{eq}} = 7,5 \text{ mL} \pm 0,5 \text{ mL}}$

On a l'équivalence $C_a v_a = C_b v_{b,\text{eq}}$ car H^+ et HO^- sont limitants

$$\text{donc } \boxed{C_a = C_b \times \frac{v_{b,\text{eq}}}{v_a}}$$

$$\text{AN: } \boxed{C_a = 0,15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \pm 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

2.3. Combustion de l'éthanol



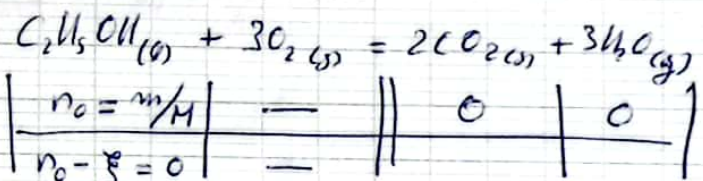
2. Loi de Hess = $\Delta_r H_1^\circ = 2\Delta_f H^\circ(CO_2) + 3\Delta_f H^\circ(H_2O) - \Delta_f H^\circ(C_2H_5OH_{(l)}) - 3\Delta_f H^\circ(O_{2(g)})$

donc $\Delta_r H_1^\circ = -1235,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r H_1^\circ < 0$ donc la combustion est exothermique

3. réaction mondiale donc $|\Delta H = Q|$
réaction bathémique à 25°C donc $|\Delta H = \xi \times \Delta_r H|$ } donc $Q = \xi \times \Delta_r H_1$

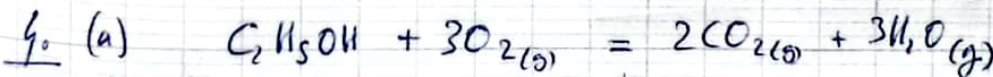
Tableau d'avancement



donc $Q = \frac{\Delta_r H_1}{M(C_2H_5OH)} \times m$ avec $m = 1 \text{ kg}$

$PCI = \frac{Q}{m} = \frac{\Delta_r H_1}{M(C_2H_5OH)}$

AN: $PCI = -27 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$



à l'entrée	$n_0 = 4 \text{ mol}$	$n_0 = 21 \text{ mol}$	0	0
à la sortie	$n_0 - \xi = 0 \text{ mol}$	$n_0 - 3\xi = 9 \text{ mol}$	$2\xi = 8 \text{ mol}$	$3\xi = 12 \text{ mol}$

or $C_2H_5OH_{(l)}$ limitant
donc $\xi = 4 \text{ mol}$

et $n(N_{2(g)}) = 79 \text{ mol}$

$$4.(b) \quad p(\text{H}_2\text{O}) = x_{\text{H}_2\text{O}} \times p_{\text{tot}} = \frac{3\xi}{\underbrace{(n_1 - 3\xi) + 2\xi + 3\xi + n(\text{N}_2)}_{\oplus \Rightarrow n_{\text{air}}}} \times p^\circ$$

$$p(\text{H}_2\text{O}) = \frac{3\xi}{n_{\text{air}} + 2\xi} \times p^\circ$$

$$\text{AM: } p(\text{H}_2\text{O}) = 0,11 \text{ bar}$$

4.(c) hyp: adiabatique si le gaz n'échange pas avec l'extérieur

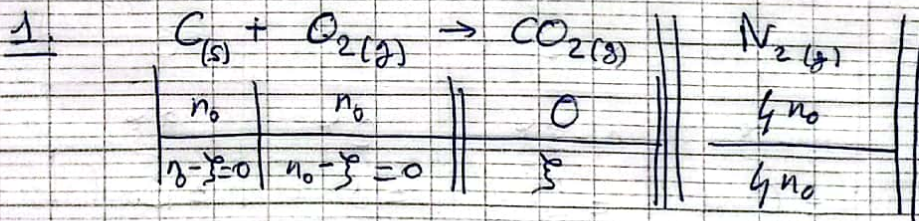
monochane $\Delta H = 0$

$$\text{donc } \xi \times \Delta H_f^\circ + \left[(n_1 - 3\xi) q^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}) + 2\xi q^\circ(\text{CO}_{2(\text{g})}) + 3\xi q^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}) + n(\text{N}_2) q^\circ(\text{N}_{2(\text{g})}) \right] \times (T_s - T_i) = 0$$

$$\text{donc } T_s = T_i - \frac{\xi \times \Delta H_f^\circ}{(n_1 - 3\xi) q^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}) + 2\xi q^\circ(\text{CO}_{2(\text{g})}) + 3\xi q^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}) + n(\text{N}_2) q^\circ(\text{N}_{2(\text{g})})}$$

$$\text{AM: } T_s = 4,73 \times 10^3 \text{ K}$$

2. 4. Combustion du coke



$$\text{hyp monochane et adiabatique} \quad T_f = T_i - \frac{\xi \times \Delta H}{\xi q^\circ(\text{CO}_{2(\text{g})}) + 4n_0 q^\circ(\text{N}_{2(\text{g})})}$$

Loi de Hess $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CO}_{2(g)}) - \Delta_f H^\circ(\text{CO}_{2(s)}) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_{(s)})$

$= 0$ car ils sont tous deux états standard de référence

et $\gamma = n_0$

donc
$$T_f = T_i - \frac{\Delta_f H^\circ(\text{CO}_{2(s)})}{C_p^\circ(\text{CO}_2) + 4C_p^\circ(\text{N}_2)}$$

AN: $T_f = 2,8 \times 10^3 \text{ K}$

2. dans ce cas là $\Delta H = 0 = \int_{T_i}^{T_f} \Delta_r H^\circ + \int_{T_i}^{T_f} [4C_p^\circ(\text{N}_2) + C_p^\circ(\text{CO}_2)] dT$
 en posant les coefficients a et b tels que $C_p^\circ = a + bT$

$$0 = \underbrace{\Delta_r H^\circ}_{=C} + \underbrace{[4a(\text{N}_2) + a(\text{CO}_2)]}_{=B}(T_f - T_i) + \underbrace{\frac{4b(\text{N}_2) + b(\text{CO}_2)}{2}}_{=A}(T_f - T_i)^2$$

on obtient un polynôme du 2nd degré

$\Delta > 0$ car $C < 0$ et $A > 0$

$$T_f - T_i = \frac{-B + \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A} \quad (\text{racine positive})$$

$$T_f = T_i - \frac{B}{2A} + \frac{\sqrt{B^2 - 4AC}}{2A}$$

avec $A = 12,9 \cdot 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$

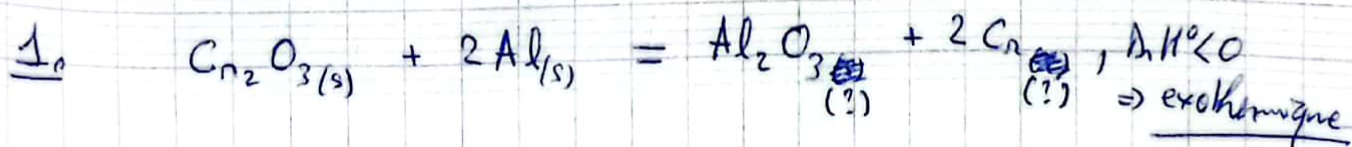
$B = 156 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$C = -393 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

$T_f = 2,4 \times 10^3 \text{ K}$

La température est légèrement inférieure si on prend en compte l'augmentation de C_p° .

2.5. Réduction de l'oxyde de chrome par l'aluminium



2.(a) proportion stœchiométrique donc $\xi = 0,90 \text{ mol}$
 et $n(\text{Cr}_{(s)}) = 2\xi = 1,80 \text{ mol}$

2.(b) on suppose qu'il y a réaction chimique
 ⊕ élévation de température
 ⊕ fusion de Cr et Al_2O_3

$$\text{donc } \Delta H = \xi \Delta_r H + [\xi G_f^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) + 2\xi G_f^\circ(\text{Cr})](T_f - T_i) + \xi \Delta_{\text{fus}} H^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) + 2\xi \Delta_{\text{fus}} H^\circ(\text{Cr})$$

hyp = marche adiabatique $\Rightarrow \Delta H = 0$

$$\text{donc } T_f = T_i - \frac{\Delta_r H + \Delta_{\text{fus}} H^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) + 2\Delta_{\text{fus}} H^\circ(\text{Cr})}{G_f^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) + 2G_f^\circ(\text{Cr})}$$

$$\text{donc } T_f = 2,3 \times 10^3 \text{ K}$$

T_f est bien supérieure aux températures de fusion donc l'hypothèse est correcte.

2.(c) Ils seront facile à séparer car l'alumine va suinter au-dessus du chrome. On effectuera une séparation par décantation.