

Corr. 1 Grillage de la blende

On note $T_i = 298 \text{ K}$, $T_r = 1350 \text{ K}$ et T_f la température finale atteinte. Initialement on introduit 1 mol de $\text{ZnS}_{(s)}$, $3/2 \text{ mol}$ de $\text{O}_{2(g)}$ et 6 mol de $\text{N}_{2(g)}$. On fait l'hypothèse d'une réaction totale, donc finalement on a 1 mol de $\text{ZnO}_{(s)}$, 1 mol de $\text{SO}_{2(g)}$ et 6 mol de $\text{N}_{2(g)}$, avec un avancement $\xi_f = 1 \text{ mol}$.

Comme on suppose que l'énergie libérée par la réaction sert à augmenter la température du système, on suppose en fait que la réaction est adiabatique. Le premier principe s'écrit donc $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 0$, en décomposant le chemin en 3 étapes :

(1) : échauffement des réactifs de T_i à T_r , d'où

$$\Delta H_1 = C_{p,\text{réactifs}}^0 (T_r - T_i) = 308,6 \text{ kJ}$$

(2) : réaction à T_r , telle que $\Delta H_2 = \xi_f \Delta_r H^0(T_r) = -442,0 \text{ kJ}$ (obtenue avec la loi de HESS).

(3) : échauffement des produits de T_r à T_f , d'où

$$\Delta H_3 = C_{p,\text{produits}}^0 (T_f - T_r) = 286,6 \cdot 10^{-3} (T_f - 1350) \text{ kJ}$$

La résolution de $\Delta H = 0$ donne $T_f = 1816 \text{ K}$, ce qui est suffisant pour entretenir la réaction.

Corr. 2 Dosage par calorimétrie

La réaction est exothermique ($\Delta_r H^0 < 0$) et la soude ajoutée est à la même température que celle de l'acide, on observe donc forcément une augmentation de la température jusqu'à T_E , tant qu'il reste de l'acide.

Ensuite la température diminue car on ajoute de la soude à $25^\circ\text{C} < T_E$ (sans réaction chimique) et à cause des légères fuites thermiques du calorimètre. À l'équivalence, la température est par conséquent maximale et la quantité de soude ajoutée est égale à la quantité d'acide initialement présent : $n_{H^+}(\text{acide initial}) = n_{OH^-}(\text{soude ajoutée})$, donc en notant $V_{B,E} = 20 \text{ mL}$ le volume équivalent, $C_A = \frac{C_B V_{B,E}}{V_A}$, i.e.

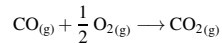
$C_A = 0,8 \text{ mol.L}^{-1}$ et l'avancement de la réaction à l'équivalence vaut donc $\xi_E = C_A V_A = C_B V_{B,E} = 0,02 \text{ mol}$. Il ne reste plus qu'à écrire le premier principe $\Delta H = Q_p = 0$ (calorimètre adiabatique), en prenant un chemin fictif où (1) la réaction se fait à $T_r = 298 \text{ K}$, (2) la température de la solution et du calorimètre change. À l'équivalence, on obtient :

$$\xi_E \Delta_r H^0(T_r) + [\Gamma + \rho c (V_A + V_{B,E})] (T_E - T_r) = 0. \text{ Ceci fournit}$$

$$T_E = T_r - \frac{\xi_E \Delta_r H^0(T_r)}{\Gamma + \rho c (V_A + V_{B,E})} = 29,7^\circ\text{C}.$$

Corr. 3 Température de flamme adiabatique

La réaction de combustion étudiée est la suivante :



Le système considéré est celui des gaz. La combustion est suffisamment rapide pour considérer l'évolution adiabatique. De plus, on cherche une température de flamme : on travaille à pression constante. Alors, pour le système, $\Delta H = 0$. On choisit le chemin fictif suivant : on effectue d'abord la combustion à 298 K ; ensuite, la chaleur produite sert à échauffer le système restant après combustion jusqu'à T_f . Pour une mole d'avancement (ie $\xi = 1$), on tire

$$\underbrace{\Delta_r H^0(298 \text{ K})}_{-282,98 \text{ kJ.mol}^{-1}} + \underbrace{\int_{298}^{T_f} C_p^0(T') dT'}_{\text{syst. après comb.}} = \underbrace{0}_{\text{adiab.}}$$

Dans les trois cas étudiés, la capacité calorifique molaire du système change, ce qui modifie les résultats.

1. Dans le premier cas, $C_p^0(T) = C_{p\text{CO}_2(g)}^0$, d'où

$$\frac{8,79 \cdot 10^{-3}}{2} (T_f^2 - 298^2) + 44,2 (T_f - 298) - 282,98 \cdot 10^3 = 0$$

soit

$$T_f \simeq 4600 \text{ K}$$

2. Dans le second cas, $C_p^0(T) = C_{p\text{CO}_2(g)}^0 + \frac{1}{2} C_{p\text{O}_2(g)}^0$, d'où

$$\frac{10,88 \cdot 10^{-3}}{2} (T_f^2 - 298^2) + 59,2 (T_f - 298) - 282,98 \cdot 10^3 = 0$$

soit

$$T_f \simeq 3780 \text{ K}$$

La combustion n'étant ici pas totale, il est cohérent d'obtenir une température de flamme inférieure au cas précédent.

3. Dans le dernier cas, $C_p^0(T) = C_{p\text{CO}_2(g)}^0 + 2 C_{p\text{N}_2(g)}^0$, d'où

$$\frac{16,3 \cdot 10^{-3}}{2} (T_f^2 - 298^2) + 101,4 (T_f - 298) - 282,98 \cdot 10^3 = 0$$

soit

$$T_f \simeq 2570 \text{ K}$$

Corr. 4 Explosion isochore

Une explosion étant un phénomène violent et très rapide, on peut considérer l'évolution du réacteur chimique comme adiabatique, en plus d'être isochore. Le premier principe s'écrit donc $\Delta U = Q_v = 0$. Avec les données fournies, on ne peut que choisir un chemin fictif tel que : (1) la réaction se fait à $T_r = 25^\circ\text{C}$, (2) la température des produits et des réactifs en excès augmente jusqu'à T_f .

Écrivons donc le tableau d'avancement qui sera utile pour les deux parties du chemin :

	$\frac{1}{2} \text{H}_2$	$\frac{1}{2} \text{Cl}_2$	HCl	n_{gaz}
$\frac{\delta_i}{\delta_f}$	$\frac{3n/4}{3n/4 - \xi_f/2}$	$\frac{n/4}{n/4 - \xi_f/2}$	$\frac{0}{0 + \xi_f}$	$\frac{n}{n}$
	$= n/2$	$= 0$	$= n/2$	n

avec $\xi_f = n/2$.

La transformation (1) se fait à $V = C^{\text{te}}$, $T = C^{\text{te}}$ et $n = C^{\text{te}}$, par conséquent à $P = C^{\text{te}}$. Ainsi, $\Delta H_1 = \frac{n}{2} \Delta_r H^0(T_r)$ comme en cours. De plus, $\Delta H_2 = n C_{p,m}(T_f - T_r)$. Or on sait que $H = U + PV = U + nRT$ (car $n_{\text{gaz}} = n = C^{\text{te}}$ ici et car on suppose les gaz parfaits). Sur la partie (1) du chemin, T ne varie pas, donc $\Delta U_1 = \Delta H_1$. Sur la partie (2), T varie, d'où $\Delta U_2 = \Delta H_2 - nR\Delta T = n(C_{p,m} - R)(T_f - T_r)$.

Finalement, on trouve que

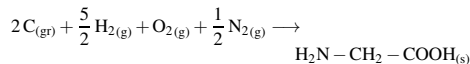
$$T_f = T_r - \frac{\Delta_r H^0(T_r)}{2(C_{p,m} - R)} = 2,50 \cdot 10^3 \text{ K}$$

Il ne reste plus qu'à écrire que la réaction est isochore, à quantité de matière constante, donc $P/T = C^{\text{te}}$. Ainsi, la pression finale est

$$P_f = P^0 \frac{T_f}{T_r} = 8,41 \text{ bar}$$

Corr. 5 Combustion de la glycine

1. La réaction standard de formation de la glycine est



L'expression de l'enthalpie standard de formation de la glycine est alors

$$\Delta_f H_{\text{glycine(s)}}^0 = 2 \Delta_{\text{sub}} H_{\text{C}_{(gr)}}^0 + \frac{5}{2} \Delta_{\text{H-H}} + \Delta_{\text{O=O}} + \frac{1}{2} \Delta_{\text{N=N}} - 2 \Delta_{\text{N-H}} - \Delta_{\text{C-N}} - \Delta_{\text{C-C}} - 2 \Delta_{\text{C-H}}$$

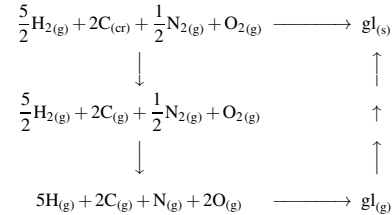
$$-\Delta_{\text{C=O}} - \Delta_{\text{C-O}} - \Delta_{\text{O-H}} - \Delta_{\text{sub}} H_{\text{glycine(s)}}^0$$

On tire

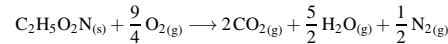
$$\Delta_{\text{C=O}} = 743 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Remarque: On voit que $\Delta_{\text{C=O}} \simeq 2 \Delta_{\text{C-O}}$.

Remarque: Pour aboutir à l'expression ci-dessus de l'enthalpie standard de formation de la glycine, je vous conseille fortement d'utiliser le cycle suivant, dans lequel il est tout aussi conseillé d'écrire des formules développées, et que je vous laisse compléter !



2. L'enthalpie standard de combustion de la glycine solide correspond à la réaction suivante, où le coefficient stœchiométrique de la glycine est 1 :



$$\Delta_{\text{comb}} H_{\text{glycine(s)}}^0 = 2 \Delta_f H_{\text{CO}_2(g)}^0 + \frac{5}{2} \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(g)}^0 - \Delta_f H_{\text{glycine(s)}}^0$$

Or, on sait que

$$\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(g)}^0 = \Delta_{\text{H-H}} + \frac{1}{2} \Delta_{\text{O=O}} - 2 \Delta_{\text{O-H}} = -241 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

donc

$$\Delta_{\text{comb}} H_{\text{glycine(s)}}^0 = -886 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

3. Puisque la quantité de matière en glycine est initialement $n_{\text{glyc},0} = m/M = 2,0 \text{ mol}$, on constate que le dioxygène est en défaut (attention aux coefficients stœchiométriques !). L'avancement de la réaction de combustion (donc sûrement totale) est

$$\xi_f = \frac{2 \times 4}{4,5} = 1,78 \text{ mol}$$

donc

$$\Delta H^0 = \xi_f \Delta_{\text{comb}} H^0 = -1575 \text{ kJ} < 0$$

On vérifie que la combustion (si elle est supposée isobare) est bien exothermique. Notez que si la combustion est isochore, elle est aussi exothermique car

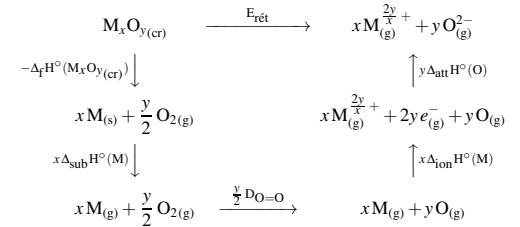
$$\Delta_r U^0 = \Delta_r H^0 - \Delta_r n_{\text{gaz}} R T$$

et que le second terme est négligeable devant $\Delta_r H^0 \dots$

Corr. 6 Énergie réticulaire

Traiter un tel exercice sans préciser les états physiques soigneusement est une horreur ! Pensez-y !

1. Le cycle de Born-Fajans-Haber est le suivant :



On en déduit, par la loi de Hess,

$$E_{\text{rét}} = -\Delta_f H^0(\text{M}_x\text{O}_{y(\text{cr})}) + x \Delta_{\text{sub}} H^0(\text{M}) + \frac{y}{2} \Delta_{\text{O=O}} + x \Delta_{\text{ion}} H^0(\text{M}) + y \Delta_{\text{at}} H^0(\text{O})$$

2. Les applications numériques donnent

$$E_{\text{rét}}(\text{Na}_2\text{O}) = 2574 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$E_{\text{rét}}(\text{MgO}) = 3896 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

et

$$E_{\text{rét}}(\text{Al}_2\text{O}_3) = 15491 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Cette dernière valeur est très élevée et montre la grande cohésion du cristal de l'alumine.

Corr. 7 Préparation d'une vodka

Puisque $V_0 = n_{et} V_{m,et/ag} + n_{eau} V_{m,eau/ag}$, on tire

$$58,01 n_{et} + 14,61 n_{eau} = 1000 \quad (\text{en mL})$$

De plus, pour traduire dans l'alcool de grain les 96% en masse d'éthanol, on écrit

$$0,96 = \frac{46 n_{et}}{46 n_{et} + 18 n_{eau}}$$

Des deux relations précédentes, on obtient la composition de l'alcool de grain :

$$n_{et} = 16,79 \text{ mol} \quad \text{et} \quad n_{eau} = 1,788 \text{ mol}$$

Pour ce qui est de la vodka à 56% en masse d'éthanol à obtenir, on écrit (en pensant à la dilution) :

$$0,56 = \frac{46 n_{et}}{46 n_{et} + 18 n_{eau} + V \rho_{eau}}$$

Par conséquent,

$$V = 574,6 \text{ mL}$$

Ce volume V d'eau à ajouter à l'alcool de grain permet d'obtenir un volume V' de vodka tel que

$$V' = n_{et} V_{m,et/v} + \left(n_{eau} + \frac{V \rho_{eau}}{M_{eau}} \right) V_{m,eau/v}$$

soit

$$V' = 1527 \text{ mL}$$

On remarque que lors du mélange, il y a contraction du volume total de 47,6 mL... Cela peut poser problème auprès des agents des impôts qui voient sortir moins d'alcool que prévu (s'il n'ont pas fait de thermochimie) : ils peuvent se demander s'il n'y a pas fraude...