

# CORRECTION des EXERCICES

## IRÉVISIONS du 1<sup>o</sup> principe

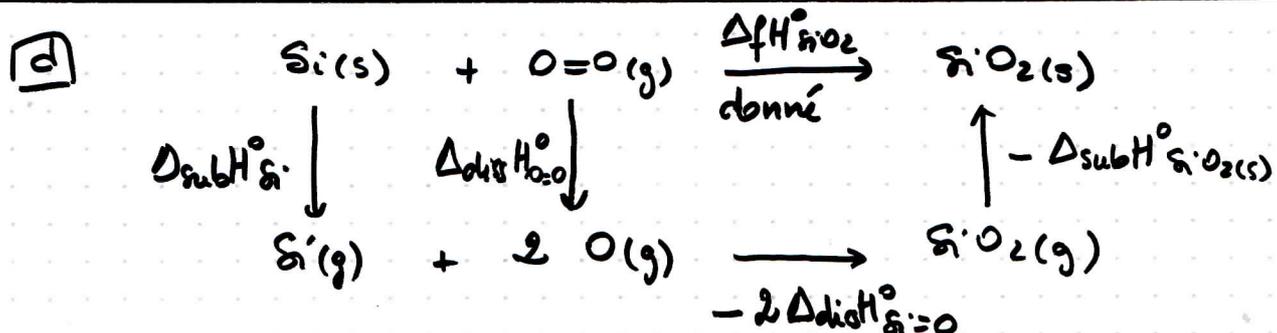
### Exercice 1

**a.** L'enthalpie standard de formation d'une espèce et l'enthalpie standard de la réaction de formation de 1 mole de cette espèce à partir des corps simples associés aux éléments qui le composent, pris dans leur état standard de référence à la température considérée.



**b.**  $\text{Si}(s)$  et  $\text{O}_2(g)$  étant eux-mêmes des corps simples dans leur état standard de référence à 298 K, leur réaction de formation s'écrit :  $\text{O}_2(g) \rightarrow \text{O}_2(g)$  et  $\text{Si}(s) \rightarrow \text{Si}(s)$   
 $\Rightarrow \Delta_f H^\circ(\text{corps simple}^{\text{réf}}) = 0.$

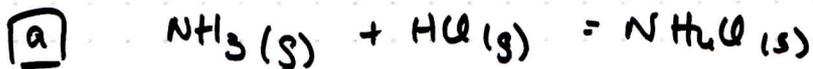
**c.** On appelle une énergie de liaison, l'énergie nécessaire pour rompre une mole de liaison présente à l'état gazeux et obtenir les fragments correspondants à l'état gazeux.



$$\Rightarrow \Delta_f H^\circ_{\text{SiO}_2(s)} = \Delta_{\text{sub}} H^\circ_{\text{Si}} + \Delta_{\text{diss}} H^\circ_{\text{O}=\text{O}} - 2\Delta_{\text{diss}} H^\circ_{\text{Si}=\text{O}} - \Delta_{\text{sub}} H^\circ_{\text{SiO}_2(s)}$$

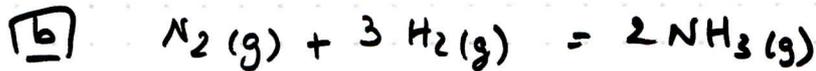
$$\Rightarrow \Delta_{\text{sub}} H^\circ_{\text{SiO}_2(s)} = 399 + 498 - 2 \times 796 - (-911) = 216 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

## Exercice 2



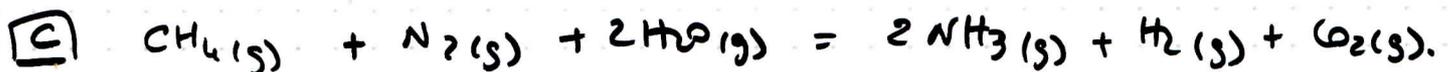
$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ_{\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})} - \Delta_f H^\circ_{\text{HCl}(\text{g})} - \Delta_f H^\circ_{\text{NH}_3(\text{g})}$$

$$\Rightarrow \Delta_r H^\circ = -92 - (-314) - (-46) = 268 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



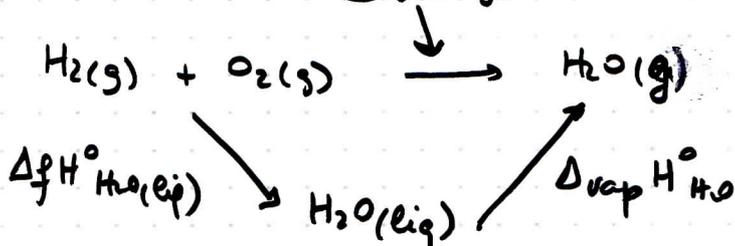
$$\Delta_r H^\circ = 2 \Delta_f H^\circ_{\text{NH}_3(\text{g})} - \underbrace{\Delta_f H^\circ_{\text{N}_2(\text{g})}}_{=0} - 3 \cdot \underbrace{\Delta_f H^\circ_{\text{H}_2(\text{g})}}_{=0}$$

$$\Rightarrow \Delta_r H^\circ = 2 \times -46 = -92 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



⚠ Dans les données on dispose de  $\Delta_f H^\circ_{\text{H}_2\text{O}(\text{liq})}$

⇒ calcul préliminaire de  $\Delta_f H^\circ_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}$



$$\Rightarrow \Delta_f H^\circ_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})} = \Delta_f H^\circ_{\text{H}_2\text{O}(\text{liq})} + \Delta_{\text{vap}} H^\circ_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{peut s'écrire sous "dém"})$$

$$\Rightarrow \Delta_f H^\circ_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})} = -285,8 + 43,8 = -242 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

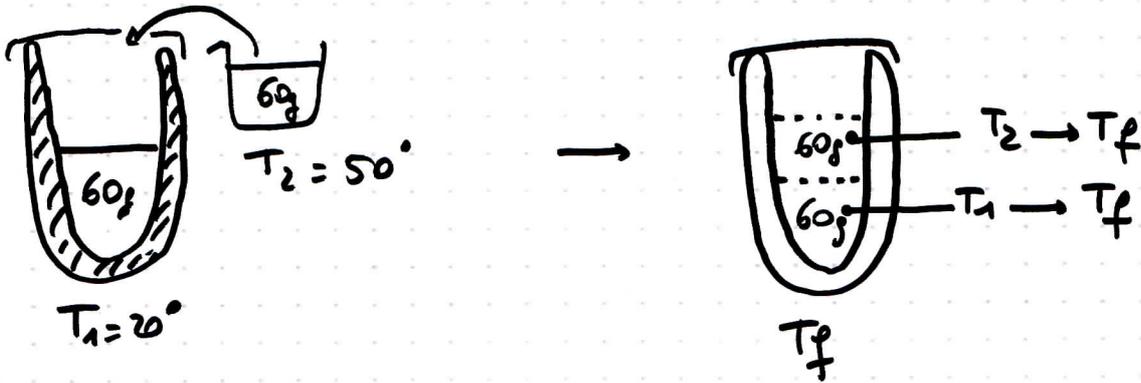
$$\Rightarrow \Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ_{\text{CO}_2(\text{g})} + \underbrace{\Delta_f H^\circ_{\text{H}_2(\text{g})}}_{=0} + 2 \Delta_f H^\circ_{\text{NH}_3} - 2 \Delta_f H^\circ_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})} - \underbrace{\Delta_f H^\circ_{\text{N}_2(\text{g})}}_{=0} - \Delta_f H^\circ_{\text{CH}_4(\text{g})}$$

$$\Rightarrow \Delta_r H^\circ = -393 + 2 \times (-46) - 2 \times (-242) - (-74,9) = 73,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

### Exercice 3

1)  $H$ , enthalpie, est la fonction d'état permettant de quantifier les échanges de chaleur:  $\Delta H_p = Q_p$ .

2) "pertes thermiques négligées"  $\Leftrightarrow$  ADIABATIQUE.



Le système est constitué de 2 sous-systèmes de 60g d'eau et d'un calorimètre.

Adiabatique  $\Rightarrow \Delta H = 0$ .

Extensive  $\Rightarrow \Delta H = \Delta H_{60g_{T_1}} + \Delta H_{60g_{T_2}} + \Delta H_{\text{calorimètre}} = 0$

$$(1) \Rightarrow \Delta H = 0 = C_{p_{60g}} \cdot (T_f - T_1) + C_{p_{60g}} (T_f - T_2) + \cancel{C_{\text{cal}} (T_f - T_1)}$$

*négligé*

$$\text{Avec } C_{p_m(\text{eau})} = \underset{kg}{m_{\text{eau}}} \times \underset{J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}}{C_{\text{eau}}}$$

$$\Rightarrow 0 = \cancel{0,060} \times \cancel{C_{\text{eau}}} (T_f - 20) + \cancel{0,060} (T_f - 50) \times \cancel{C_{\text{eau}}}$$
$$\Rightarrow 2T_f = 70 \Rightarrow T_f = 35^\circ \text{ en négligeant } C_{\text{cal}}.$$

3) Reprenons l'équation (1) sans négliger  $C_{\text{cal}}$   
La valeur en eau du calorimètre est la masse  $m_0$  d'eau de même capacité calorifique que le calorimètre:

$$C_{\text{cal}} = m_0 \times C_{\text{eau}}$$

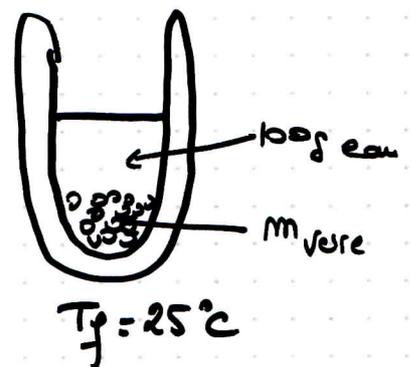
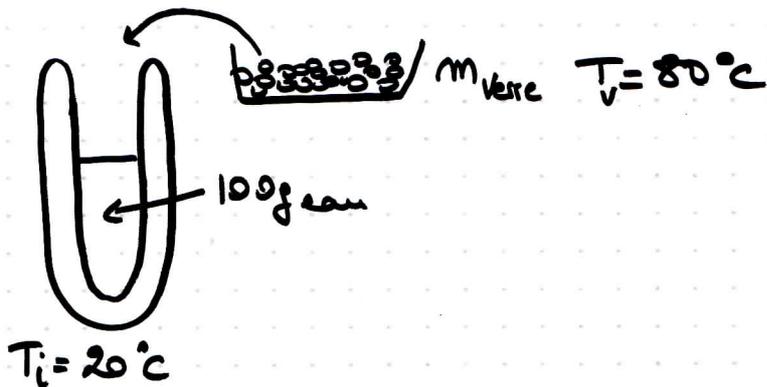
$$(1) \Rightarrow 0 = 0,060 \times c_{\text{eau}} (T_f - T_1) + 0,060 \times c_{\text{eau}} (T_f - T_2) + m_0 \cdot c_{\text{eau}} (T_f - T_1)$$

$$\Rightarrow m_0 = \frac{0,060 (T_1 - T_f + T_2 - T_f)}{(T_f - T_1)}$$

$$\Rightarrow m_0 = \frac{0,060 (20 + 50 - 2 \times 32)}{(32 - 20)} = 0,030 \text{ kg} \quad (30 \text{ g})$$

$$\Rightarrow C_{\text{cal}} = 0,030 \times 4185 = 125,55 \text{ J.K}^{-1}$$

4)



→ Calcul préliminaire de la masse  $m_{\text{verre}}$  de 40 billes.

$$d = 2,5 \Rightarrow \rho_{\text{verre}} = 2,5 \text{ g.cm}^{-3}$$

$$\text{Volume d'1 bille} = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2}\right)^3 = \frac{4}{3} \pi \times (0,5)^3 = 0,5236 \text{ cm}^3$$

$$\Rightarrow m_{\text{1 bille}} = \rho \cdot V_{\text{1 bille}} = 2,5 \times 0,5236 =$$

$$m_{\text{1 bille}} = 1,3090 \text{ g} \Rightarrow m_{\text{40 billes}} = 52,36 \text{ g} \\ = 0,05236 \text{ kg}$$

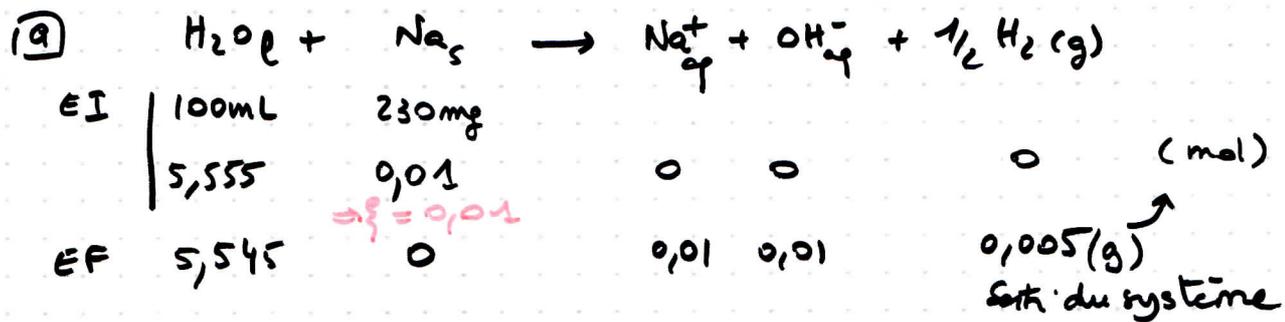
→ Bilan thermique (adiabatique)

$$\Delta H = 0 = \Delta H_{\text{cal}} + \Delta H_{\text{billes}} + \Delta H_{\text{eau}}$$

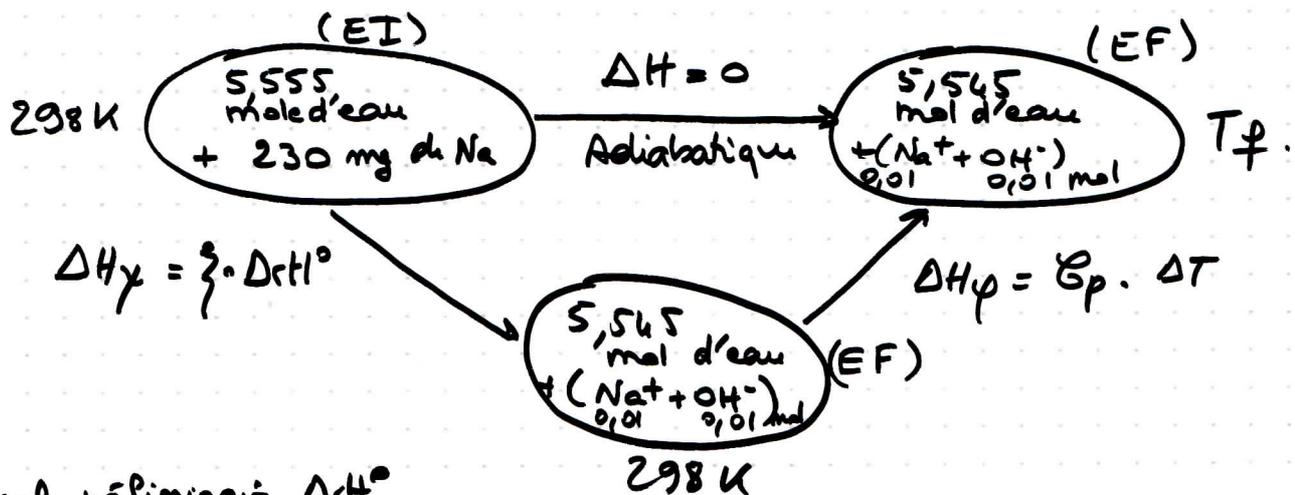
$$= C_{\text{cal}} (T_f - T_i) + C_{\text{verre}}^m \times m_{\text{verre}} (T_f - T_v) + 9100 \times c_{\text{eau}}^m (T_f - T_i)$$

$$\Rightarrow C_{\text{verre}}^m = \frac{125,55 (20 - 25) + 9100 \times 4185 (20 - 25)}{0,05236 \times (25 - 80)} = 944,6 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

## Exercice 4



(b) Bilan thermique :



Calcul préliminaire  $\Delta_r H^\circ$

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ_{\text{Na}^+} + \Delta_f H^\circ_{\text{OH}^-} + \frac{1}{2} \Delta_f H^\circ_{\text{H}_2} - \Delta_f H^\circ_{\text{H}_2\text{O}_l} - \cancel{\Delta_f H^\circ_{\text{Na}_s}}$$

$\underset{=0}{\text{corps simple}}$  =0 =0 corps simple

$$\Rightarrow \Delta_r H^\circ = -240 - 230 - (-290) = -180 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Bilan thermique :

$$\Delta H = 0 = \xi \cdot \Delta_r H^\circ + C_p \cdot \Delta T$$

↑  
 adiabatique avec  $C_p = 5,545 \times C_{p_{\text{H}_2\text{O}_l}} + 0,01 \times C_{p_{\text{Na}^+}} + 0,01 \times C_{p_{\text{OH}^-}}$

$$\Rightarrow 0,01 \times -180 \cdot 10^3 + (5,545 \times 80 + 0,01 \times 50 + 0,01 \times (-150)) \cdot (T_f - T_i)$$

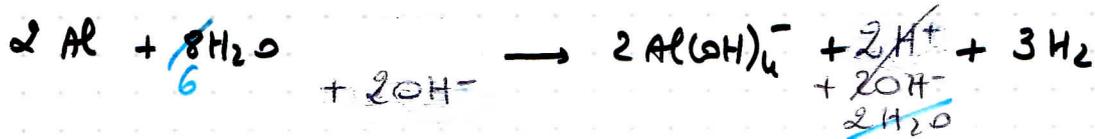
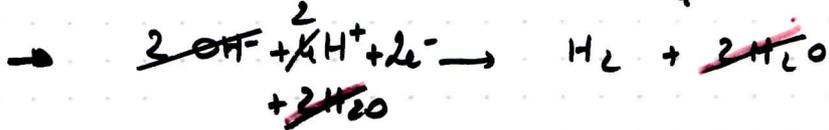
$$\Rightarrow T_f - T_i = \frac{180 \cdot 10^3 \times 0,01}{5,545 \times 80 + 0,01 \times (-100)} = 4,1 \text{ K}$$

$$\Rightarrow T_f = 298 + 4,1 = 302,1 \text{ K}$$

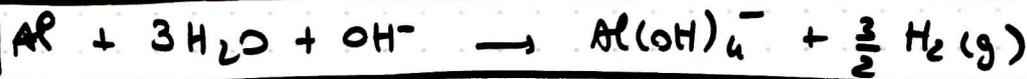
Rq : Vous noterez que l'influence des ions sur  $C_p$  est négligeable ⇒ souvent négligé !

## Exercice 5

1) Reaction Redox : Couple  $\text{Al}(\text{OH})_4^- / \text{Al}$   
ou  $\text{OH}^- / \text{H}_2$



Coeff 1 pour Al  $\Rightarrow$

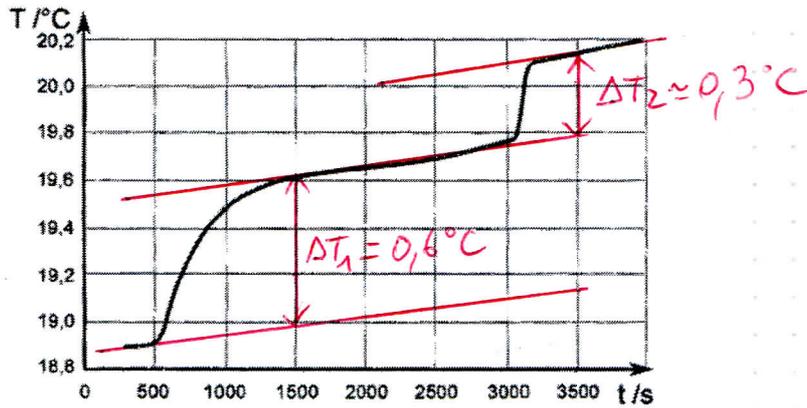


2) Analyse du protocole expérimental fourni, et de la courbe:

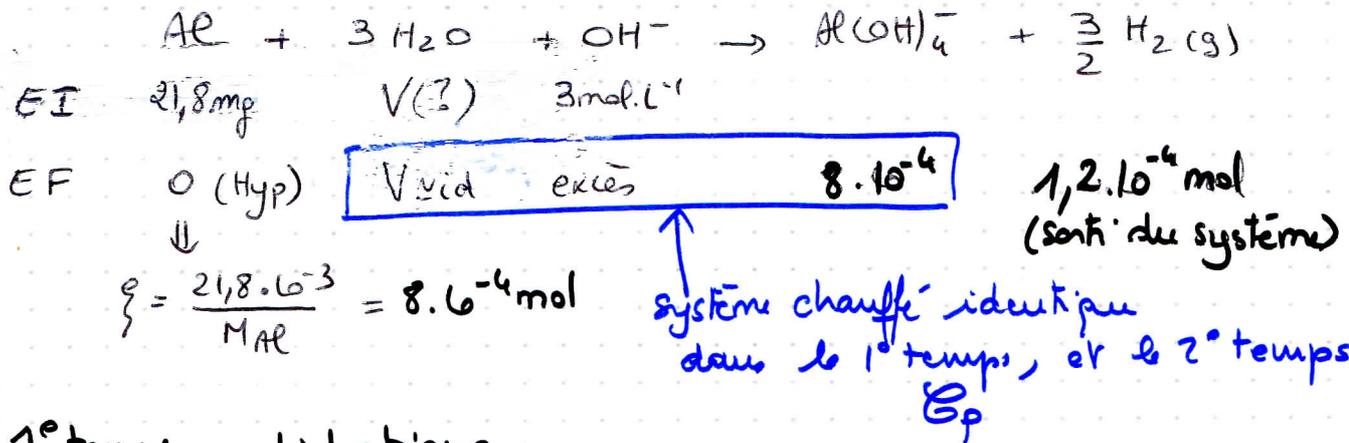
- Dans un 1<sup>er</sup> temps, la réaction se produit, qui provoque la première augmentation de Température
- de température se stabilise plus ou moins car la réaction est terminée. Si  $T \rightarrow$  légèrement à la fin, on peut formuler l'hypothèse que le piège a une Température + élevée que la solution
- Dans un 2<sup>o</sup> temps, on apporte de l'énergie électrique pendant 60s, ce qui provoque la 2<sup>o</sup> augmentation de Température. De même  $T \rightarrow$  légèrement car  $T_{\text{amb}} > T_{\text{solution}}$

Donc  $\Delta T_1$  est lié au bilan thermique avec réaction  
 $\Delta T_2$  est lié au bilan thermique avec apport extérieur d'énergie.

## Exploitation du graphe pour déterminer le $\Delta T$ :



## Bilans thermiques et chimique



1<sup>er</sup> temps, adiabatique :

$$\Delta H = 0 = \underbrace{\xi}_{8 \cdot 10^{-4} \text{ mol}} \times \underbrace{\Delta_r H^\circ}_{?} + \underbrace{\mathcal{E}_{p, \text{total}}}_{\text{à déterminer}} \times \underbrace{\Delta T_1}_{0,6^\circ C} \quad (1)$$

2<sup>e</sup> temps, apport d'énergie électrique

$$\Delta H = W_{\text{électrique}} = R I^2 t = \mathcal{E}_{p, \text{total}} \times \Delta T_2 \rightarrow 0,3^\circ C$$

10 Ω    0,52 A    60 s    le m<sup>e</sup> que dans le 1<sup>er</sup> temps ?

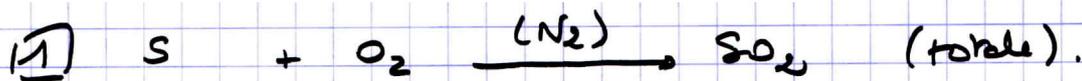
$$\Rightarrow \mathcal{E}_{p, \text{total}} = \frac{10 \times 0,52^2 \times 60}{0,3} = 541 \text{ J.K}^{-1}$$

$\Rightarrow$  dans (1) :  $8 \cdot 10^{-4} \times \Delta_r H^\circ + 541 \times 0,6 = 0$

$$\Rightarrow \Delta_r H^\circ = -406 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

**Problème 6 :**

*Partie 1 : Etude de la production de trioxyde de soufre*



EI  $m_0 \quad 2m_0 \quad 8m_0 \quad 0$

EF  $0 \quad m_0 \quad 8m_0 \quad m_0$



EI  $m_0 \quad m_0 \quad 8m_0 \quad 0$

EF  $m_0 - 2x \quad m_0 - x \quad 8m_0 \quad 2x$

$x_{max} = \frac{m_0}{2}$

$\Rightarrow m_{SO_3 max} = m_0$

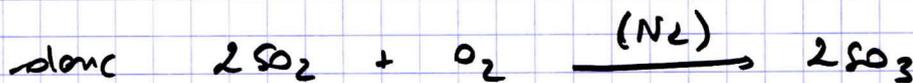
$\alpha = \frac{2x}{m_0}$

$\Rightarrow \alpha = 2x/m_0$

②  $\alpha \text{ reste } > 0,9 \text{ pour } T < 800 \text{ K.}$

$\Rightarrow 600 < T < 800 \text{ K.}$

③  $\alpha_1 = 0,65 \Rightarrow x = 0,325 m_0$



EI  $m_0 \quad m_0 \quad 8m_0 \quad 0$

EF<sub>1</sub>  $(1 - 0,65)m_0 \quad (1 - 0,325)m_0 \quad 8m_0 \quad 0,65m_0$

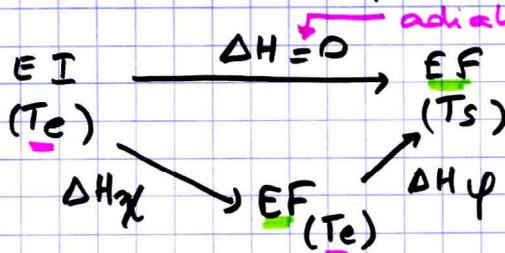
↑  $m_{SO_2}$       ↑  $m_{O_2}$       ↑  $m_{N_2}$       ↑  $m_{SO_3}$

par AN du tableau donné en Q 1.

④ Hypothèse adiabatique.

Calculons  $\Delta_r H^\circ(R_2) = 2\Delta_f H^\circ_{SO_3} - 2\Delta_f H^\circ_{SO_2} = -197,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Bilan thermique :



Réaction à  $T = cte = T_e$

Echauffement des produits de  $T_e$  à  $T_s$

donc  $\Delta H_x + \Delta H_y = 0 \Leftrightarrow 0,325 m_0 \Delta_r H^\circ(R_2) + G_p \Delta T = 0$

Expression de  $\mathcal{E}_p$  :  $\mathcal{E}_p = m_{SO_2} C_{p_{SO_2}}^{\circ} + m_{O_2} C_{p_{O_2}}^{\circ} + m_{N_2} C_{p_{N_2}}^{\circ} + m_{SO_3} C_{p_{SO_3}}^{\circ}$

AN:  $\mathcal{E}_p = [(1-0,65) \times 51,1 + (1-0,325) \cdot 34,2 + 8,31,2 + 0,65 \times 76,6] \cdot m_0$

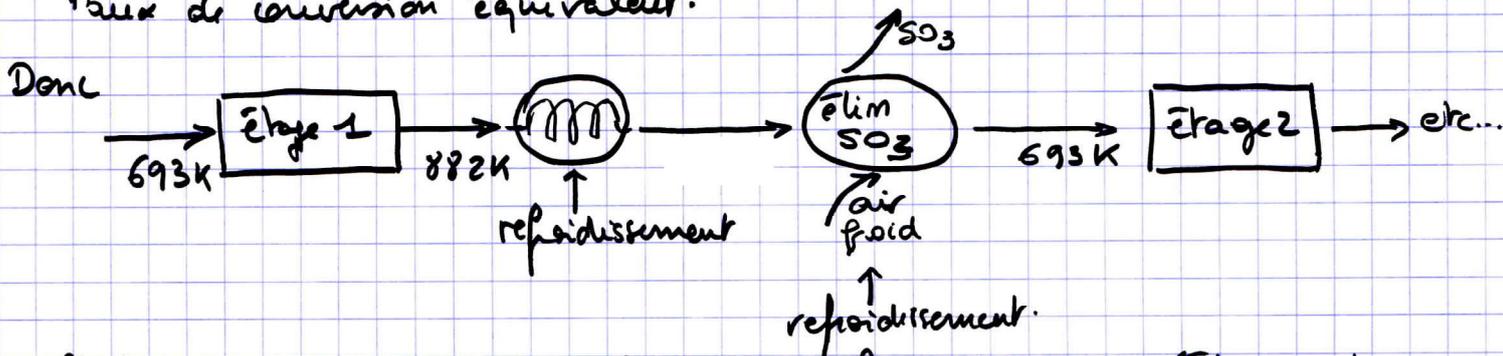
⇒  $\mathcal{E}_p = 340,36 m_0 \text{ J.K}^{-1}$

Expression de  $\Delta T$  :  $T_s - T_c \Leftrightarrow \Delta T = T_s - 693 \text{ K}$

→ donc  $0,325 \% \Delta_r H^{\circ}(R_2) + 340,36 \% (T_s - 693) = 0$

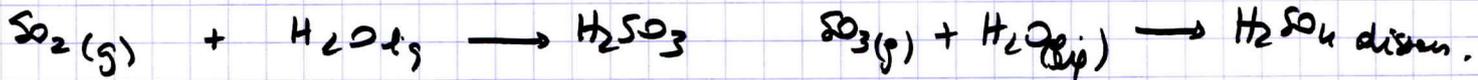
⇒  $T_s = 882 \text{ K}$

15) Les gaz sortent à une température trop élevée pour leur permettre d'entrer dans le compartiment suivant en espérant y produire un taux de conversion équivalent.



Il faut donc prévoir des étapes de refroidissement et d'élimination de  $SO_3$ , réintroduction d'air, pour retrouver les conditions initiales optimales et espérer un taux de conversion raisonnable à chaque étape.

Partie 2 : Détermination du taux de conversion réel  $\alpha$



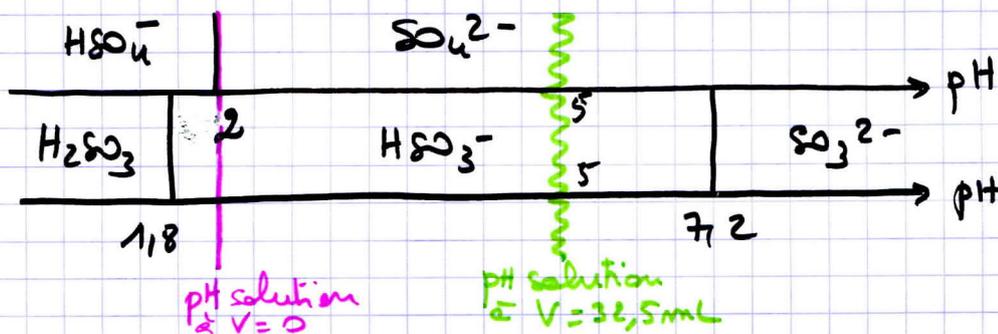
"12L de gaz dans les conditions normales" : calcul préliminaire du nombre de moles de gaz correspondantes.

Le gaz est supposé parfait:  $PV = nRT$

$$\Leftrightarrow n = \frac{PV}{RT} = \frac{10^5 \cdot 12 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 298}$$

$$\Leftrightarrow n_{\text{gaz}} = 0,486 \text{ mol}$$

⑥  $\text{pH}_{(V=0)} \approx 2$  (lu sur la courbe).



Cette solution contient donc  $\text{H}^+$ ,  $\text{HSO}_4^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HSO}_3^-$  et  $\text{H}_2\text{SO}_3$

⑦ à  $V = 32,5 \text{ mL}$ ,  $\text{pH}_{32,5} \approx 5$  La solution contient donc :  $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{HSO}_3^-$

⑧ donc  $\text{H}^+$ ,  $\text{HSO}_4^-$  et  $\text{H}_2\text{SO}_3$  ont été dosés :

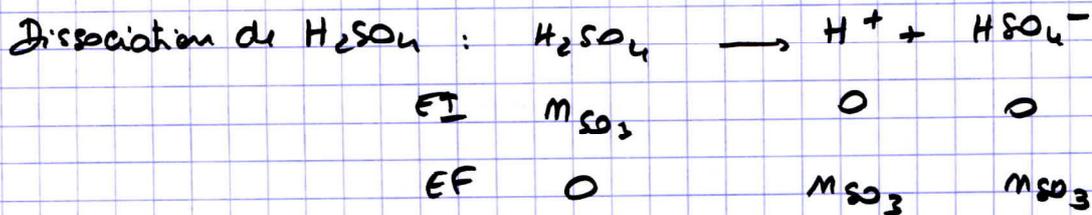
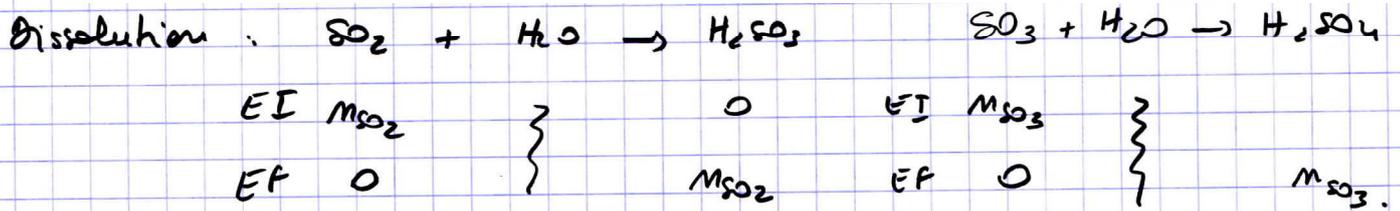
$$\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$$

$$\text{HSO}_4^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$$

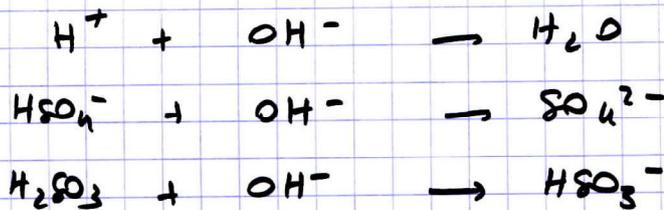
$$\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HSO}_3^-$$

⑨ à  $V = 50 \text{ mL}$ ,  $\text{pH}_{50} \approx 10$  la solution contient donc :  $\text{SO}_3^{2-}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$   
donc  $\text{HSO}_3^-$  a été dosé entre 32,5 et 50 mL.

10 Bilan des réactions s'étant produites à la dissolution, avant dosage :



Bilan des différentes réactions ayant eu lieu jusqu'à  $V = 32,5 \text{ mL}$



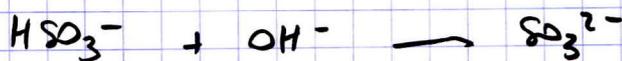
Relation à l'équivalence 1 :  $n_{\text{OH}^- \text{ total}} = n_{\text{H}^+} + n_{\text{HSO}_4^-} + n_{\text{H}_2\text{SO}_3}$

$$\Leftrightarrow 0,05 \times 1 + 32,5 \cdot 10^{-3} \times 1 = 2m_{\text{SO}_3} + m_{\text{SO}_2}$$

$$\Leftrightarrow 2m_{\text{SO}_3} + m_{\text{SO}_2} = 0,0825 \text{ mol.}$$

Bilan des différentes réactions ayant eu lieu de  $V = 32,5$  à  $V = 50 \text{ mL}$

Dosage de  $\text{HSO}_3^-$  :  $n_{\text{HSO}_3^-}^{\text{initial}} = m_{\text{SO}_2}$



Relation à l'équivalence 2 :  $n_{\text{OH}^-}^{32,5 \rightarrow 50} = n_{\text{HSO}_3^-}^{\text{initial}} = m_{\text{SO}_2}$

$$\Leftrightarrow 1 \times (50 - 32,5) \cdot 10^{-3} = m_{\text{SO}_2}$$

$$\Leftrightarrow m_{\text{SO}_2} = 1,75 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\text{Gr } 2m_{\text{SO}_3} + m_{\text{SO}_2} = 0,0825$$

$$\Leftrightarrow m_{\text{SO}_3} = \frac{0,0825 - 1,75 \cdot 10^{-2}}{2} \Leftrightarrow m_{\text{SO}_3} = 0,0325 \text{ mol.}$$

$$\text{et } m_{\text{SO}_2} = 0,0175 \text{ mol}$$

Calcul de  $\alpha = 2x/m_0$

$$\text{or } m_{\text{SO}_3} = 2x \Leftrightarrow x = 0,0163 \text{ mol.}$$

$$\text{et } 12 \text{ L} \equiv 0,484 \text{ moles} = m_{\text{tot GAZ}} = \underbrace{m_0 - 2x}_{m_{\text{SO}_2}} + \underbrace{m_0 - x}_{m_{\text{O}_2}} + \underbrace{8m_0}_{m_{\text{N}_2}} + \underbrace{2x}_{m_{\text{SO}_3}}$$

↑  
ont été  
analysés

$$\Leftrightarrow m_{\text{tot GAZ}} = 0,484 = 10m_0 - x = 10m_0 - 0,0325$$

$$\Rightarrow m_0 = 0,05165 \text{ mol.}$$

$$\text{donc } \boxed{\alpha} = \frac{2x}{m_0} = \frac{2 \times 0,0163}{0,05165} = \boxed{0,63}$$

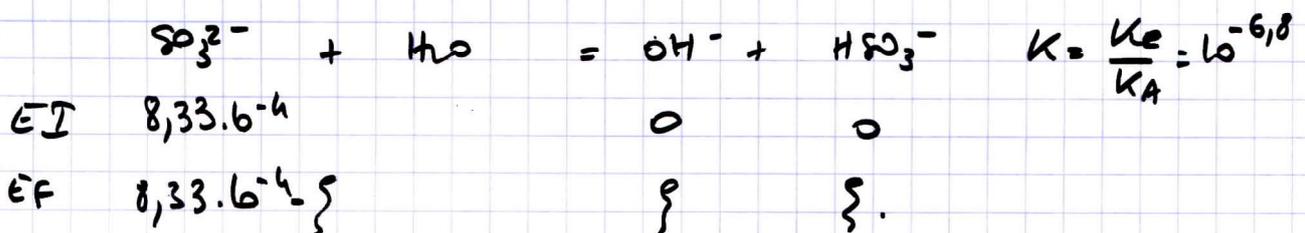
Cette conversion n'est donc effectuée dans des conditions proches de la conversion en sortie de l'étape 1.

**41**

$$m_{\text{SO}_3^-} \text{ contenus dans } 1050 \text{ mL de solution} = 0,875 \cdot 10^{-3}$$

$$\Rightarrow [\text{SO}_3^{2-}] = \frac{0,875 \cdot 10^{-3}}{1,050} = 8,33 \cdot 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$$

de réaction prépondérante en solution et :



$$\text{Equilibre } \Rightarrow 10^{-6,8} = \frac{\xi^2}{8,33 \cdot 10^{-4} - \xi} \Leftrightarrow \xi = 3,65 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$$

$$\Leftrightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-4,4}$$

$$\Rightarrow \boxed{\text{pH} = 9,6}$$

compatible avec le lecture sur le couple