



BLAISE PASCAL  
PT 2024-2025

TD 4 – Thermodynamique

Correction

# Enthalpie de réaction chimique

## Analyse de corrigé

### Exercice 1 : Voiture à essence

💡 2 | ✂ 1



- ▷ Température de flamme ;
- ▷ Énergie libérée par une réaction ;
- ▷ Bilan de matière.

### Correction des questions d'analyse du corrigé

**Question d'analyse 1** - Une équation bilan ne fait apparaître que les espèces qui participent réellement à la réaction, c'est-à-dire les réactifs et les produits. L'azote est un gaz inerte, il n'apparaît donc pas dans l'équation bilan.

**Question d'analyse 2** - En fonction de l'avancement, la quantité de matière finale de  $C_6H_{14}$  vaut  $n - \xi_F = 0$  et celle de dioxygène  $n' - \frac{19}{2}\xi_F = 0$ . En isolant  $\xi_F$ , on trouve le résultat annoncé.

**Question d'analyse 3** - La capacité thermique est celle dans l'état final, or  $C_6H_{14}$  et  $O_2$  ont été totalement consommés par la réaction et sont donc absents du système.

**Question d'analyse 4** - L'air est composé à 80 % de diazote et 20 % de dioxygène, si bien que  $n'$  mol de  $O_2$  sont accompagnées de  $4n'$  mol de  $N_2$ . Comme elles ne réagissent pas, le facteur 4 s'applique par rapport à la quantité de matière *initiale* de dioxygène.

**Question d'analyse 5** - Le produit  $\mu V$  correspond à la masse d'essence. En se plaçant dans les unités du système international, il faut prendre  $\mu = 750 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $V = 8 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$  et  $M = (6 \times 12 + 14) \times 10^{-3} = 86 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**Question d'analyse 6** - Le terme avec les capacités thermiques n'apparaît plus car la réaction est supposée isotherme. On se place ici dans la limite inverse à la question précédente : au lieu d'échauffer le milieu réactionnel, l'énergie libérée par la transformation chimique est intégralement récupérée par l'extérieur.

**Question d'analyse 7** - Une voiture qui consomme moins contribue moins au réchauffement climatique ! Les 18 kg émis pour un trajet de 100 km sont à mettre en perspective des 2 tonnes par habitant et par an compatibles avec une limitation du réchauffement à 1,5 °C par rapport à l'époque pré-industrielle.

## Bilans thermiques simples

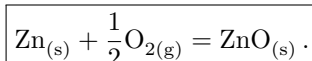
### Exercice 2 : Combustion du zinc

💡 1 | ✂ 1



- ▷ Température de flamme.

1 Il s'agit d'une combustion, qui se fait donc avec le dioxygène de l'air.



2 D'après la « loi de Hess »,

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{ZnO}) = -348,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La réaction étudiée est en fait la réaction de formation standard de ZnO ... ce qui explique que la loi de Hess prenne une forme aussi simple.

3 La température maximale est atteinte dans la limite adiabatique : la chaleur dégagée par la réaction ne sert qu'à chauffer les produits et l'azote de l'air. Le bilan de matière de la transformation s'écrit

	Zn	+	$\frac{1}{2}$ O <sub>2</sub>	=	ZnO
État initial	$n$		$\frac{n}{2}$		0
État final	$n - \xi = 0$		$\frac{n}{2} - \frac{\xi}{2} = 0$		$\xi = n$

On raisonne sur une transformation thermodynamique fictive en deux étapes, partant du même état initial (réactifs à 298 K) et aboutissant au même état final (produits à température  $T_F$ ) :

▷ Réaction chimique à  $T_0 = 298$  K :

$$\Delta H_1 = \xi \Delta_r H^\circ$$

▷ Échauffement des produits et du diazote spectateur de  $T_0$  à  $T_F$  :

$$\Delta H_2 = [n C_{P,m}^\circ(\text{ZnO}) + 2n C_{P,m}^\circ(\text{N}_2)] (T_F - T_0).$$

Il y a quatre fois plus de diazote que de dioxygène dans l'air, soit  $4 \times \frac{n}{2} = 2n$  mol.

La transformation étant adiabatique, on a

$$\Delta H = 0 = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

ce qui s'écrit

$$n \Delta_r H^\circ + [n C_{P,m}^\circ(\text{ZnO}) + 2n C_{P,m}^\circ(\text{N}_2)] (T_F - T_0) = 0$$

et ainsi

$$T_F = T_0 - \frac{\Delta_r H^\circ}{C_{P,m}^\circ(\text{ZnO}) + 2 C_{P,m}^\circ(\text{N}_2)} = 3,8 \cdot 10^3 \text{ K}.$$

On peut noter que la température de flamme ne dépend pas de  $n$  : seules les proportions des différentes espèces comptent, mais pas leur quantité de matière.

4 On note  $xn$  la quantité supplémentaire de diazote introduite. Le bilan enthalpique devient

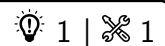
$$n \Delta_r H^\circ + [n C_{P,m}^\circ(\text{ZnO}) + (2 + x)n C_{P,m}^\circ(\text{N}_2)] (T'_F - T_0) = 0$$

d'où on déduit

$$x = \frac{-\Delta_r H^\circ}{(T'_F - T_0) C_{P,m}^\circ(\text{N}_2)} - \frac{C_{P,m}^\circ(\text{ZnO})}{C_{P,m}^\circ(\text{N}_2)} - 2 \simeq 1$$

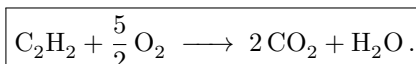
pour  $T'_F = 3000$  K. Il faut donc rajouter  $n$  mol de diazote dans le réacteur.

### Exercice 3 : Chalumeau oxyacétylénique



▷ Température de flamme.

1 La réaction de combustion de l'acétylène en phase gazeuse s'écrit



2 Le dioxygène et le diazote gazeux sont deux corps simples (un seul type d'atomes) dans leur état standard de référence. D'après la loi de Hess,

$$\Delta_r H^\circ = 2 \times (-393,5) - 241,8 - 226,7 = -1255 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

3 Supposons partir de  $n$  mol d'acétylène. Comme le mélange est stoéchiométrique, la quantité de matière initiale de dioxygène est  $5n/2$ . Le tableau d'avancement de la réaction et le suivant :

	$C_2H_2$	+	$\frac{5}{2} O_2$	$\longrightarrow$	$2 CO_2$	+	$H_2O$
état initial	$n$		$\frac{5}{2}n$		0		0
état final	$n - \xi_{\max} = 0$		$\frac{5}{2}n - \frac{5}{2}\xi_{\max}$		$2n$		$n$

On raisonne sur une transformation fictive en deux étapes :

▷ d'abord, la transformation chimique isotherme ;

▷ ensuite, l'échauffement des produits (et aussi excès de réactif et constituants inertes, négligés ici).

La transformation étant adiabatique, le bilan d'enthalpie s'écrit

$$\Delta H \underset{\substack{\uparrow \\ \text{transf}}}{=} n \Delta_r H^\circ + (2n C_P^\circ(CO_2) + n C_P^\circ(H_2O)) (T_F - T_I) \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er P}}}{=} 0,$$

d'où on déduit

$$T_F = T_I - \frac{\Delta_r H^\circ}{2 C_P^\circ(CO_2) + C_P^\circ(H_2O)} \simeq 11\,700\,^\circ\text{C},$$

en supposant  $T_I = 25\,^\circ\text{C}$ .

**4** Le résultat précédent est très fortement surestimé par rapport à la valeur annoncée dans le texte, car le dioxygène n'est pas pur mais issu de l'air, qui contient également du diazote. Qualitativement, le diazote va également se réchauffer et donc absorber une partie de l'énergie libérée par la réaction, ce qui va diminuer la température de flamme. Quantitativement, les  $5n/2$  mol de dioxygène s'accompagnent de  $4 \times 5n/2 = 10n$  mol de diazote, qui ne réagissent pas et sont donc présentes dans l'état final. La relation issue du bilan d'enthalpie devient alors

$$\Delta H \underset{\substack{\uparrow \\ \text{transf}}}{=} n \Delta_r H^\circ + (2n C_P^\circ(CO_2) + n C_P^\circ(H_2O) + 10n C_P^\circ(N_2)) (T'_F - T_I) \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er P}}}{=} 0,$$

d'où on déduit

$$T'_F = T_I - \frac{\Delta_r H^\circ}{2 C_P^\circ(CO_2) + C_P^\circ(H_2O) + 10 C_P^\circ(N_2)} \simeq 3170\,^\circ\text{C},$$

ce qui est désormais conforme à la valeur annoncée dans l'énoncé.

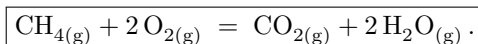
*En pratique, pour augmenter la température de flamme, il est possible d'utiliser du dioxygène pur issu d'une deuxième bouteille, comme c'est probablement le cas pour le chalumeau de la photo de l'énoncé.*

## Exercice 4 : Impact carbone de la production électrique



▷ Énergie libérée par une réaction.

**1** La réaction de combustion s'écrit



**2** Calculons l'énergie libérée  $Q_{\text{lib}}$  par la combustion isotherme d'une quantité de matière  $n$  de méthane. D'après le premier principe,

$$\Delta H \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er P}}}{=} -Q_{\text{lib}} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{transf}}}{=} n \Delta_r H^\circ.$$

Comme le rendement n'est que de  $\eta = 0,3$ , l'énergie électrique produite vaut

$$E = \eta Q_{\text{lib}} = -\eta n \Delta_r H^\circ.$$

On en déduit la quantité de matière  $n$  nécessaire à la production d'une énergie électrique  $E$ ,

$$n = -\frac{E}{\eta \Delta_r H^\circ}$$

D'après la loi de Hess,

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) + 2 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4) = -802 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$

et  $1 \text{ kWh} = 3,6 \cdot 10^6 \text{ J}$  d'où on déduit

$$n = 15 \text{ mol}.$$

**3** Les nombres stœchiométriques étant les mêmes, la quantité de matière de  $\text{CO}_2$  produite lors de la combustion est égale à la quantité de matière de  $\text{CH}_4$  consommée, ce qui donne une masse

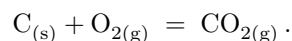
$$m = n \times M_{\text{CO}_2} = 658 \text{ g}.$$

Ainsi, la production de  $1 \text{ kWh}$  d'énergie électrique par combustion du méthane rejette  $658 \text{ g}$  de  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère.

*En réalité, un bilan carbone complet nécessite de prendre en compte différentes émissions indirectes qui s'ajoutent aux émissions directes étudiées ici, qui incluent par exemple la construction et le démantèlement de la centrale, sa maintenance, etc ... et surtout toutes les émissions nécessaires à l'extraction du combustible et à son transport. Avec cette méthode de calcul,  $1 \text{ kWh}$  d'énergie électrique produit par combustion du gaz naturel avec un rendement de  $0,3$  entraîne un rejet moyen de  $756 \text{ g}$  de  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère.*

*(Source : base carbone ADEME)*

**4** La réaction de combustion du charbon s'écrit



L'enthalpie de réaction vaut

$$\Delta_r H^{\circ'} = \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) = -393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Ainsi, en reprenant les résultats de la question précédente, la production de  $E = 1 \text{ kWh}$  d'énergie électrique par combustion du charbon génère l'émission d'une masse de  $\text{CO}_2$

$$m' = -\frac{E}{\eta \Delta_r H^{\circ'}} M_{\text{CO}_2} = 1,3 \text{ kg}.$$

Remplacer des centrales à charbon par des centrales à gaz permet donc de diviser par deux les émissions de  $\text{CO}_2$  pour une même quantité d'électricité produite.

*En tenant compte des émissions indirectes, le bilan carbone d'une centrale à charbon est plutôt de l'ordre de  $1,2 \text{ kg}$  de  $\text{CO}_2$  par  $\text{kWh}$  électrique produit, ce qui s'explique par le fait que le charbon n'est pas du carbone pur comme dans la modélisation utilisée ici.*

*(Source : base carbone ADEME)*

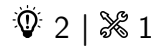
**5** Une réaction nucléaire n'est pas une réaction de combustion ! Il n'y a donc aucune émission directe de  $\text{CO}_2$  lors de la production d'électricité nucléaire : c'est donc un atout très important de l'énergie nucléaire en termes de lutte contre le changement climatique. Les problèmes posés par cette source d'énergie sont d'une autre nature : sécurité des installations et production de déchets que l'on ne sait pas retraiter à l'heure actuel.

*Toujours en tenant compte des émissions indirectes, le bilan carbone de l'énergie nucléaire demeure très favorable par rapport au gaz ou au charbon puisqu'il est de seulement  $6 \text{ g}$  de  $\text{CO}_2$  par  $\text{kWh}$  électrique produit.*

*(Source : base carbone ADEME)*

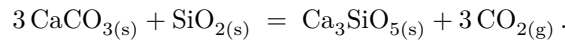
## Bilans thermiques plus avancés

## Exercice 5 : Bilan carbone de la production de ciment



- ▷ Énergie libérée par une réaction ;
- ▷ Écriture de réactions et bilan de matière.

1 L'équation de la réaction s'écrit



Elle forme également du  $\text{CO}_2$ .

2 L'approximation d'Ellingham consiste à supposer que **l'enthalpie (et l'entropie) standard d'une réaction ne dépend pas de la température** à laquelle elle a lieu. Ainsi, on peut calculer l'enthalpie de réaction avec la table à 298 K et utiliser sa valeur quelle que soit la température.

Attention, cette approximation devient franchement fautive dès qu'un des réactifs ou produits change d'état.

3 D'après la loi de Hess,

$$\Delta_r H_1^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{Ca}_3\text{SiO}_5) + 3 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - 3 \Delta_f H^\circ(\text{CaCO}_3) - \Delta_f H^\circ(\text{SiO}_2) \quad \text{soit} \quad \Delta_r H_1^\circ = 473 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Comme  $\Delta_r H_1^\circ > 0$ , la réaction ( $R_1$ ) est **endothermique**

4 Une masse  $m = 1$  tonne de silicate de calcium correspond à une quantité de matière

$$n = \frac{m}{M_{\text{Ca}_3\text{SiO}_5}} = 4,4 \cdot 10^3 \text{ mol}.$$

Calculon maintenant la quantité de matière de calcaire nécessaire à partir d'un tableau d'avancement. Comme on s'intéresse à la consommation du calcaire, on suppose la silice en excès.

	$3 \text{CaCO}_3$	+	$\text{SiO}_2$	=	$\text{Ca}_3\text{SiO}_5$	+	$3 \text{CO}_{2(g)}$
État initial	$n_0$		excès		0		0
État final	$n_0 - 3\xi_1 = 0$		excès		$\xi_1 = n$		$3\xi_1$

Ainsi, la quantité de matière minimale de calcaire requise vaut

$$n_0 = 3n = 1,3 \cdot 10^4 \text{ mol},$$

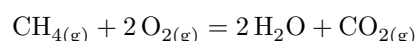
ce qui correspond à une masse

$$m_0 = n_0 M_{\text{CaCO}_3} = 1,3 \text{ tonne}.$$

Supposons cette réaction isotherme grâce à un transfert thermique  $Q$  reçu par les gaz. Le bilan d'enthalpie pour le réacteur s'écrit

$$\Delta H_1 = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er P}}}{Q} = \underset{\uparrow}{\xi_1} \Delta_r H_1^\circ \quad \text{d'où} \quad Q = n \Delta_r H_1^\circ = 2,0 \cdot 10^9 \text{ J}.$$

5 L'énoncé sous-entend une écriture avec nombres stœchiométriques algébriques potentiellement fractionnaires, mais il vaut mieux toujours commencer par une écriture avec nombres entiers qui distingue réactifs et produits,



... et éventuellement si on veut passer à une écriture avec nombres stœchiométriques négatifs :

$$0 = -\text{CH}_{4(g)} - 2 \text{O}_{2(g)} + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_{2(g)}.$$

6 Comme le nombre stœchiométrique est pris égal à  $-1$  pour le méthane, alors la quantité de méthane consommée est égale à l'avancement  $\xi_2$  de la réaction ( $R_2$ ). Considérons cette réaction isotherme, fournissant le transfert

thermique  $-Q$  au réacteur (signe  $\ominus$  car l'énergie est cédée par les gaz au réacteur). Ainsi, le bilan d'enthalpie pour les gaz brûlés s'écrit

$$\Delta H_2 = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{transf}}}{\xi_2} \Delta_r H_2^\circ = -Q \quad \text{soit} \quad \frac{m_{\text{CH}_4}}{M_{\text{CH}_4}} \Delta_r H_2^\circ = -Q$$

d'où on déduit

$$m_{\text{CH}_4} = -\frac{Q M_{\text{CH}_4}}{\Delta_r H_2^\circ} = 48 \text{ kg}.$$

7 Les deux réactions ( $R_1$ ) et ( $R_2$ ) produisent du  $\text{CO}_2$ . Au total, la masse de  $\text{CO}_2$  produite vaut

$$m_{\text{CO}_2} = (3\xi_1 + \xi_2)M_{\text{CO}_2} = 7,1 \cdot 10^2 \text{ kg}.$$

## Exercice 6 : Grillage de la blende

adapté oral banque PT | 💡 2 | ✂ 1



- ▷ Température de flamme ;
- ▷ Énergie libérée par une réaction.

1 D'après la loi de Hess,

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{ZnO}) + \Delta_f H^\circ(\text{SO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{ZnS}) - \underbrace{\frac{3}{2} \Delta_f H^\circ(\text{O}_2)}_{=0} = -442 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

La réaction est donc **exothermique**.

2 Raisonnons sur une quantité de matière  $n$  de blende. On décompose la transformation en deux étapes : d'abord la transformation chimique a lieu (en totalité,  $\xi_f = \xi_{\text{max}} = n$ ) à  $T_i = 298 \text{ K}$  ; puis les produits et le diazote spectateur sont chauffés jusqu'à la température finale  $T_f$ . Ainsi,

$$\Delta H = n \times \Delta_r H^\circ + \left[ nC_P^\circ(\text{ZnO}) + nC_P^\circ(\text{SO}_2) + 4 \times \frac{3}{2} nC_P^\circ(\text{N}_2) \right] (T_f - T_i) \underset{\substack{\uparrow \\ \text{adiab}}}{=} 0$$

d'où on déduit

$$[C_P^\circ(\text{ZnO}) + C_P^\circ(\text{SO}_2) + 6C_P^\circ(\text{N}_2)] (T_f - T_i) = -\Delta_r H^\circ$$

et enfin

$$T_f = T_i - \frac{\Delta_r H^\circ}{C_P^\circ(\text{ZnO}) + C_P^\circ(\text{SO}_2) + 6C_P^\circ(\text{N}_2)} = 1838 \text{ K}.$$

Attention aux unités :  $\Delta_r H^\circ$  doit être convertie en  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$  pour l'application numérique.

La température à laquelle la réaction a lieu est nécessairement inférieure à cette température de flamme, car le réacteur ne peut pas être parfaitement calorifugé, il y a donc nécessairement des fuites thermiques dans l'environnement.

3 Le réacteur utilisé est un système ouvert, et pas un système fermé comme le laisse entendre l'énoncé. Une formulation plus précise consisterait à dire que l'énergie libérée par la réaction chimique pendant un intervalle de temps  $\Delta t$  doit être suffisante pour porter à la température de réaction les réactifs entrant dans le réacteur pendant cet intervalle de temps, ces nouveaux réactifs apportés étant à la température ambiante.

Notons  $n$  la quantité de matière de  $\text{ZnS}$  consommée pendant la durée  $\Delta t$  à la température  $T = T_r$  constante. Un bilan enthalpique donne le transfert thermique libéré,

$$\Delta H = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er P}}}{-Q_{\text{lib}}} = n \underset{\substack{\uparrow \\ \text{réaction}}}{\Delta_r H^\circ}.$$

Procédons maintenant à un second bilan enthalpique pour les réactifs entrant dans le réacteur portés de la température  $T_i$  à la température  $T_r$  en recevant un transfert thermique  $Q_{\text{reçu}}$ ,

$$\Delta H = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er P}}}{Q_{\text{reçu}}} = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{Joule}}}{\left( nC_P^\circ(\text{ZnS}) + \frac{3}{2} nC_P^\circ(\text{O}_2) + 4 \times \frac{3}{2} nC_P^\circ(\text{N}_2) \right)} (T_r - T_i)$$

La réaction est auto-entretenue dès lors que

$$Q_{\text{lib}} > Q_{\text{reçu}} \quad \text{soit} \quad -n \Delta_r H^\circ > \left( n C_P^\circ(\text{ZnS}) + \frac{3}{2} n C_P^\circ(\text{O}_2) + 4 \times \frac{3}{2} n C_P^\circ(\text{N}_2) \right) (T_r - T_i)$$

ce qui donne

$$T_r < T_i - \frac{\Delta_r H^\circ}{C_P^\circ(\text{ZnS}) + \frac{3}{2} C_P^\circ(\text{O}_2) + 6 C_P^\circ(\text{N}_2)} = 1803 \text{ K}$$

Cette température est supérieure à la température à laquelle la réaction a lieu, **elle est donc auto-entretenue.**

*La proximité numérique avec la température de flamme appelle un commentaire ... En allant au delà de l'approximation d'Ellingham, c'est-à-dire en prenant en compte les variations de l'enthalpie de réaction avec la température (hors programme de PT), on peut en fait l'établir de façon rigoureuse : une réaction est auto-entretenue dès lors qu'elle a lieu à une température inférieure à sa température de flamme.*

**4** Une quantité de matière  $n$  de blende s'accompagne d'une quantité de matière  $\alpha n$  de silice, qui est un constituant inerte. En reprenant la question précédente, on en déduit que la réaction demeure auto-entretenue tant que

$$T_r < T_i - \frac{\Delta_r H^\circ}{C_P^\circ(\text{ZnS}) + \alpha C_P^\circ(\text{SiO}_2) + \frac{3}{2} C_P^\circ(\text{O}_2) + 6 C_P^\circ(\text{N}_2)}$$

d'où on obtient

$$C_P^\circ(\text{ZnS}) + \alpha C_P^\circ(\text{SiO}_2) + \frac{3}{2} C_P^\circ(\text{O}_2) + 6 C_P^\circ(\text{N}_2) < \frac{-\Delta_r H^\circ}{T_r - T_i}$$

soit

$$\alpha < \frac{1}{C_P^\circ(\text{SiO}_2)} \left( \frac{-\Delta_r H^\circ}{T_r - T_i} - C_P^\circ(\text{ZnS}) - \frac{3}{2} C_P^\circ(\text{O}_2) - 6 C_P^\circ(\text{N}_2) \right) = 1,75$$

On en déduit la fraction molaire associée,

$$x = \frac{\alpha}{1 + \alpha} = 63 \%$$

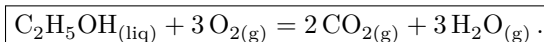
## Exercice 7 : Cheminée au bioéthanol

oral CCINP PSI | 💡 2 | ✂️ 1



- ▷ Température de flamme ;
- ▷ Énergie libérée par une réaction.

**1** Par définition, une combustion est une transformation chimique avec le dioxygène de l'air, conduisant (lorsqu'elle est complète) uniquement à la formation de dioxyde de carbone et d'eau :



**2** D'après la loi de Hess,

$$\Delta_r H^\circ = 2 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_{2(\text{g})}) + 3 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}) - 3 \Delta_f H^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{liq})}) = -1,24 \cdot 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

L'enthalpie de réaction est négative, signe que la transformation est exothermique ... et heureusement puisqu'on cherche à réchauffer la pièce!

**3** Un volume  $V = 1,5 \text{ L}$  d'éthanol liquide à  $298 \text{ K}$  contient une quantité de matière

$$n = \frac{V \times \rho}{M_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}} = \frac{1,5 \cdot 10^{-3} \times 789}{(24 + 6 + 16)10^{-3}} = 25,7 \text{ mol}$$

Compte tenu de la stœchiométrie de la réaction, la combustion exige une quantité de dioxygène d'au moins  $3n$ . En tenant compte du diazote, la masse d'air correspondante est

$$m_{\text{air}} = 3n M_{\text{O}_2} + 4 \times 3n M_{\text{N}_2} = 11,1 \text{ kg}$$

4 On se place dans les conditions stœchiométriques et on raisonne en deux temps : d'abord la réaction à  $T_i = 298 \text{ K}$  puis le chauffage des produits de  $T_i$  à  $T_{\text{fi}}$  ... sans oublier le diazote qui est bel et bien présent même s'il est inerte. Le bilan d'enthalpie s'écrit

$$\Delta H = n\Delta_r H^\circ + [2nC_P^\circ(\text{CO}_2) + 3nC_P^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 12nC_P^\circ(\text{N}_2)] (T_{\text{fi}} - T_i) \stackrel{\substack{\uparrow \\ \text{1er ppe}}}{=} 0$$

ce qui donne

$$T_{\text{fi}} = T_i - \frac{\Delta_r H^\circ}{2C_P^\circ(\text{CO}_2) + 3C_P^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 12C_P^\circ(\text{N}_2)} = 2,6 \cdot 10^3 \text{ K.}$$

Attention au nombre « stœchiométrique » du diazote : comme celui de  $\text{O}_2$  est 3, alors  $3n$  moles de  $\text{O}_2$  ont été consommées, et comme on a mis de l'air elles étaient accompagnées de  $4 \times 3n = 12n$  moles de diazote.

5 Supposons maintenant la transformation isotherme à la température de la pièce. On raisonne sur une transformation de durée  $\Delta t = 1$  heure, qui nécessite  $n_0$  mol de butane pour fournir à la pièce la puissance  $P$ . Le bilan d'enthalpie s'écrit

$$\Delta H \stackrel{\substack{\uparrow \\ \text{1er P}}}{=} -P \Delta t \stackrel{\substack{\uparrow \\ \text{réaction}}}{=} n_0 \Delta_r H^\circ \quad \text{d'où} \quad n_0 = -\frac{P \Delta t}{\Delta_r H^\circ}$$

$P$  est la puissance fournie par la combustion à la pièce à chauffer, d'où le signe  $\ominus$ .


En introduisant la masse volumique et la masse molaire, on en déduit le volume requis

$$n_0 = \frac{V_0 \rho}{M_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}} \quad \text{d'où} \quad V_0 = \frac{P \Delta t M_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{\rho \Delta_r H^\circ} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 = 0,5 \text{ L}$$

C'est un volume qui semble tout à fait raisonnable pour une utilisation domestique, sous réserve d'un bon renouvellement de l'air de la pièce.

## Exercice 8 : Synthèse de l'acide fluorhydrique

💡 3 | ✂ 1

-  ▷ Bilan de matière;
- ▷ Énergie libérée par une réaction;
- ▷ Transformation non isobare.

1 Les deux réactifs sont des phases condensées, on peut donc supposer leur capacité thermique constante. Ainsi,

$$\Delta H \stackrel{\substack{\underbrace{=} \\ \text{1er ppe}}}{=} Q \stackrel{\substack{\underbrace{=} \\ \text{Joule}}}{=} \left( n_{\text{CaF}_2} C_{p,\text{CaF}_2}^\circ + n_{\text{H}_2\text{SO}_4} C_{p,\text{H}_2\text{SO}_4}^\circ \right) (T_0 - T_I)$$

En remplaçant on obtient

$$Q = \left( \frac{m_{\text{CaF}_2}}{M_{\text{CaF}_2}} C_{p,\text{CaF}_2}^\circ + \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}} C_{p,\text{H}_2\text{SO}_4}^\circ \right) (T_0 - T_I) = 1,6 \cdot 10^8 \text{ J}$$

2 D'après la loi de Hess,

$$\Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ(\text{HF}) + \Delta_f H^\circ(\text{CaSO}_4) - \Delta_f H^\circ(\text{CaF}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{SO}_4) = 69,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Il s'agit de l'approximation d'Ellingham.

3 Le bilan de matière de la transformation est le suivant.

	$\text{CaF}_2$	+	$\text{H}_2\text{SO}_4$	=	$2 \text{ HF}$	+	$\text{CaSO}_4$
État initial	$n_{\text{CaF}_2, I}$ $= 2,82 \cdot 10^3 \text{ mol}$		$n_{\text{H}_2\text{SO}_4, I}$ $= 2,86 \cdot 10^3 \text{ mol}$		0		0
État final	$n_{\text{CaF}_2, I} - \xi_f$ $= 0$		$n_{\text{H}_2\text{SO}_4, I} - \xi_f$ $= 40 \text{ mol}$		$2\xi_f$ $= 5,63 \cdot 10^3 \text{ mol}$		$\xi_f$ $= 2,82 \cdot 10^3 \text{ mol}$



Cela correspond à des masses

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = n_{\text{H}_2\text{SO}_4, F} M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3,92 \text{ kg} \quad \text{et} \quad m_{\text{CaSO}_4} = n_{\text{CaSO}_4, F} M_{\text{CaSO}_4} = 383 \text{ kg}$$

4 La pression finale se déduit de l'équation d'état des gaz parfaits,

$$P_F = \frac{(n_{\text{HF}} + n_{\text{air}})RT_0}{V_0}.$$

La quantité de matière initiale d'air étant donnée par

$$n_{\text{air}} = \frac{P_0 V_0}{RT_0} \quad \text{avec} \quad P_0 = 1 \text{ bar}$$

il vient

$$P_F = P_0 + \frac{RT_0}{V_0} n_{\text{HF}, F} = 2,9 \text{ bar}.$$

5 La transformation est isochore mais pas isobare : on ne peut donc pas procéder directement à un bilan d'enthalpie, il faut raisonner en termes d'énergie interne. D'après le premier principe,

$$\Delta U = Q_c.$$

Or par définition de l'énergie interne, on a au cours de la transformation isochore

$$\Delta U = \Delta H - V_0 \Delta P = \xi_F \Delta_r H^\circ - V_0 (P_F - P_0)$$

En combinant,

$$Q_c = \xi_F \Delta_r H^\circ - V_0 (P_F - P_0) = 2,0 \cdot 10^8 \text{ J}.$$

La relation  $\Delta H = \xi_F \Delta_r H^\circ$  est moralement la définition de l'enthalpie standard de réaction : elle est donc vraie quelles que soient les conditions expérimentales, y compris si la transformation n'est pas isobare. En revanche, la relation  $Q_{\text{reçu}} = \xi_F \Delta_r H^\circ$  est une traduction du premier principe, qui ne prend sa « forme enthalpique » que pour une transformation monobare avec équilibre mécanique initial et final ... ce qui n'est pas le cas ici.

6 Non : la réaction est endothermique, donc le milieu réactionnel refroidirait, ce qui ralentirait la transformation.

## Problème ouvert

### Exercice 9 : Harfang des neiges

inspiré oral CCINP PSI | 💡 3 | ✂️ 2



▷ Problème ouvert.

Comme le suggère l'énoncé, modélisons la chouette harfang par une boule de rayon  $a = 15 \text{ cm}$ . Raisonons sur une durée  $\Delta t = 1 \text{ heure} = 3600 \text{ s}$ .

Commençons d'abord par déterminer l'énergie libérée par le métabolisme de la chouette. Déterminons la quantité de matière de dioxygène consommée pendant cette durée, correspondant au volume  $V = 1,4 \text{ L}$ . D'après l'équation d'état des gaz parfaits,

$$n_{\text{O}_2} = \frac{PV}{RT} = 7 \cdot 10^{-2} \text{ mol}.$$

L'oxygène étant le réactif limitant de la réaction métabolique (la chouette a mangé suffisamment de lemmings pour avoir des réserves de glucose!), l'avancement maximal de la réaction est  $n/6$ , d'où on déduit le transfert thermique libéré par la réaction de métabolisme,

$$Q_{\text{métab}} = -\frac{n_{\text{O}_2}}{6} \Delta_r H^\circ.$$

en calculant  $\Delta_r H^\circ = -2,8 \cdot 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

En parallèle, l'oiseau perd de l'énergie par conduction thermique au travers du plumage (et convection, ce que l'on néglige ici). Le transfert thermique cédé par conduction pendant la durée  $\Delta t$  vaut

$$Q_{\text{cond}} = \frac{1}{R_{\text{th}}}(T_{\text{int}} - T_{\text{ext}}) \Delta t.$$

Comme la température de l'oiseau ne varie pas, un bilan enthalpique donne

$$\Delta H \underset{\substack{\uparrow \\ \text{équilibre}}}{=} 0 \underset{\substack{\uparrow \\ \text{P}}}{=} Q_{\text{métab}} - Q_{\text{cond}}$$

d'où on déduit

$$\frac{4\pi\lambda a^2}{e}(T_{\text{int}} - T_{\text{ext}}) \Delta t = -\frac{n_{\text{O}_2}}{6} \Delta_r H^\circ$$

et ainsi

$$e = -\frac{24\pi\lambda a^2 (T_{\text{int}} - T_{\text{ext}}) \Delta t}{n_{\text{O}_2} \Delta_r H^\circ} = 4 \text{ cm}.$$