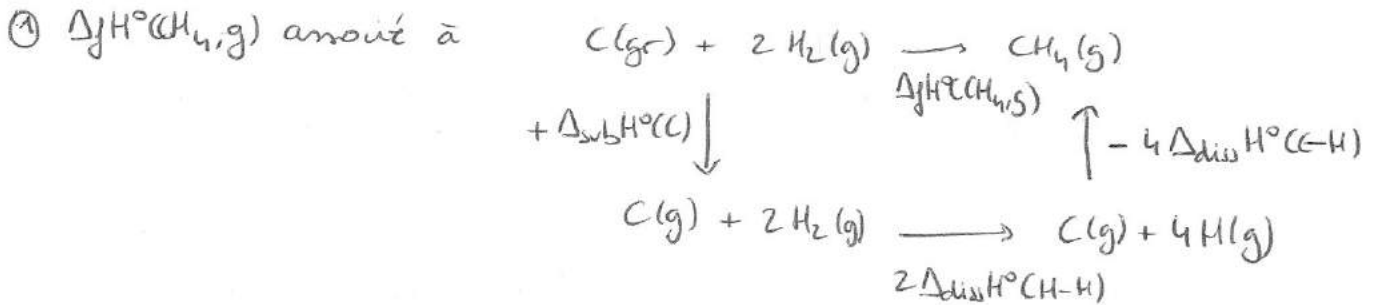




Premier principe (complément)

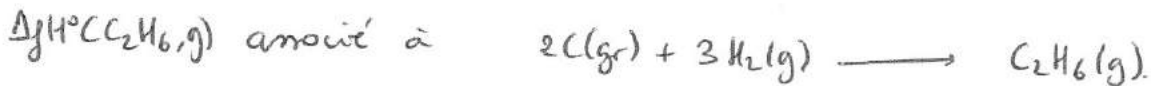
POUVOIR CALORIFIQUE D'UN HYDROCARBURE.



loi de Hess: $\Delta_f H^\circ(\text{CH}_4, g) = \Delta_{sub} H^\circ(\text{C}) + 2 \Delta_{diss} H^\circ(\text{H-H}) - 4 \Delta_{diss} H^\circ(\text{C-H})$

$$\Rightarrow \Delta_{diss} H^\circ(\text{C-H}) = \frac{1}{4} \left(\Delta_{sub} H^\circ(\text{C}) + 2 \Delta_{diss} H^\circ(\text{H-H}) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4, g) \right)$$

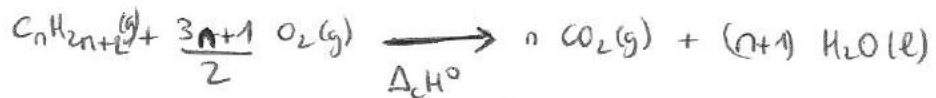
$$\boxed{\Delta_{diss} H^\circ(\text{C-H}) = 416 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$



même méthode \Rightarrow

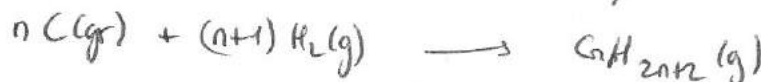
$$\boxed{\begin{array}{l} \Delta_{diss} H^\circ(\text{C-C}) = 2 \Delta_{sub} H^\circ(\text{C}) + 3 \Delta_{diss} H^\circ(\text{H-H}) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_6, g) \\ \Delta_{diss} H^\circ(\text{C-C}) = 330 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{array}} \quad - 6 \Delta_{diss} H^\circ(\text{C-H})$$

② (a) Equations de réactions modélisant la combustion :



loi de Hess: $\Delta_c H^\circ = n \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, g) + (n+1) \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_n\text{H}_{2n+2}, g)$

la formule de $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}(g)$ est associée à l'équation de réaction :



$$\Rightarrow \boxed{\Delta_f H^\circ(\text{C}_n\text{H}_{2n+2}, g) = n \Delta_{sub} H^\circ(\text{C}) + (n+1) \Delta_{diss} H^\circ(\text{H-H}) - (2n+2) \Delta_{diss} H^\circ(\text{C-H}) - (n-1) \Delta_{diss} H^\circ(\text{C-C})}$$

À la fin,

$$\Delta_c H^\circ = n \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, g) + (n+1) \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) - n \Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{C}) - (n+1) \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{H-H}) + (2n+2) \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{C-H}) + (n-1) \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{C-C})$$

AN: $\Delta_c H^\circ = -670n - 220$ (en kJ.mol⁻¹)

⑥ Masse molaire de l'alcane : $M = 12n + (2n+2) \times 1 = 14n + 2$ (g.mol⁻¹)

$$P_m = \left| \frac{\Delta_c H^\circ}{M} \right| = \frac{670n + 220}{14n + 2}$$

(énergie libérée par 1 mole
de -Δ_cH[°])

AN: méthane (n=1) : P_m = 55,6 kJ.g⁻¹
 Ethane (n=2) : P_m = 52,0 kJ.g⁻¹
 Propane (n=3) : P_m = 50,7 kJ.g⁻¹
 etc...

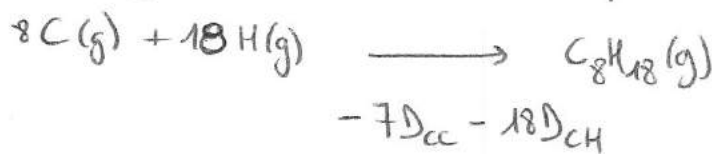
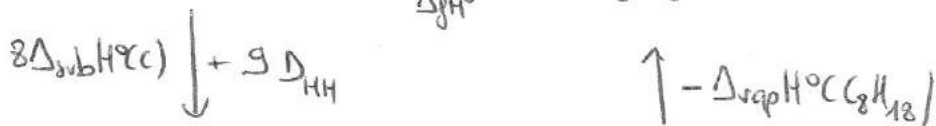
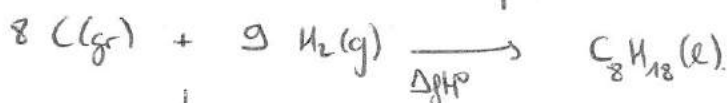
La tendance est une décroissance de P_m quand n augmente.

Le méthane est l'hydrocarbure dont la combustion libère le plus d'énergie par gramme de matière.

FLOTEUR A L'OCTANE.

① Octane C₈H₁₈.

Equation de réaction associée à la formation de C₈H₁₈(l).



loi de Hess:

$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_8\text{H}_{18}, l) = 8 \Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{C}) + 9 \Delta_{\text{HH}} - 7D_{\text{CC}} - 18D_{\text{CH}} - \Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{C}_8\text{H}_{18})$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_8\text{H}_{18}, l) = -255 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

② Combustion de C₈H₁₈(l) : $\text{C}_8\text{H}_{18}(l) + \frac{25}{2} \text{O}_2(g) \rightarrow 8 \text{CO}_2(g) + 9 \text{H}_2\text{O}(g)$

loi de Hess:

$$\Delta_{\text{comb}} H^\circ = -\Delta_f H^\circ(\text{C}_8\text{H}_{18}, l) + 8 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, g) + 9 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, g)$$

$$\Delta_{\text{comb}} H^\circ = -5,07 \cdot 10^3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

③ Energie couteuse (combustion du carburant): $\Delta H = \sum \Delta_f H^\circ = 291 \text{ MJ}$.

(9,1 L \Rightarrow $6,55 \cdot 10^3 \text{ g} \Rightarrow 57,5 \text{ mol}$) \hookrightarrow gr d'octane brulé.

Energie utile (celle qui a permis la progression de la voiture).

$$W = P \cdot \Delta t = P \cdot \frac{\text{distance}}{\text{vitesse}} = (55 \times 736) \times \frac{100 \cdot 10^3}{36,1} = 112 \text{ MJ}.$$

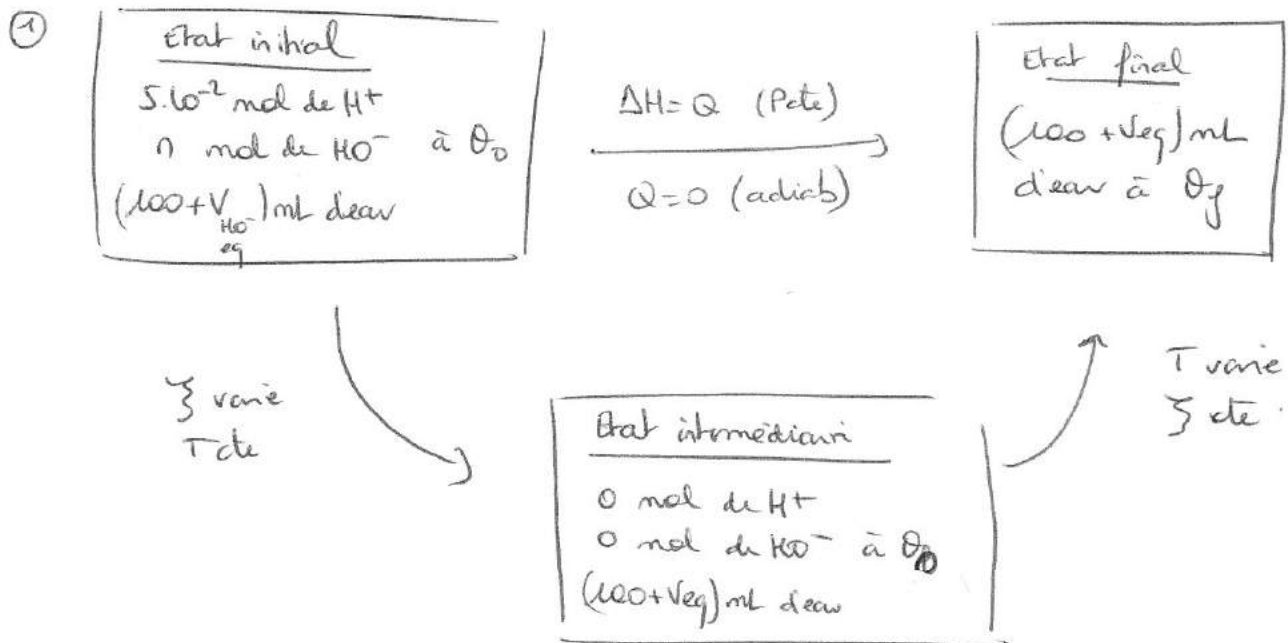
\uparrow puissance \uparrow durée

$$\rho = \frac{112}{291} = 0,38 \quad : \quad 38\% \text{ de rendement}$$

CALORIMETRIE ET MICRO-CALORIMETRIE.

A - CALORIMETRIE.

$\Delta \text{ Cal} = \mu \cdot c_{\text{eau}}$.



La production maximale de chaleur correspond nécessairement à l'équivalence car plus l'avancement est fort, plus la chaleur produite est importante ($Q_{\text{dim}} = \sum \Delta_f H^\circ$ et à l'équivalence, $\sum = \sum_{\text{max}}$).

l'eq de réaction support du titrage est $H^+(aq) + HO^-(aq) \rightarrow H_2O(l)$

$$\frac{n_{H^+ \text{ initial}}}{1} = \frac{n_{HO^-} (0 \rightarrow V_{\text{eq}})}{1} \Rightarrow V_{\text{eq}} = 50 \text{ mL}.$$

Par ailleurs, on peut régler le volume d'eau produite par le titrage ($5 \cdot 10^{-2} \text{ mol d'eau formée} \Rightarrow 0,90 \text{ g} \Rightarrow$ moins de 1 mL)

$$\Delta H = 0 = \Delta H_{\text{chim}} + \Delta H_{\text{phys}}$$

$$0 = 5 \cdot 10^{-2} \cdot \Delta_r H^\circ + C_{\text{cal}} \Delta T_{\text{cal}} + m_{\text{eau}} \cdot c_{\text{eau}} \cdot \Delta T_{\text{eau}}$$

enthalpie standard
de R° associée à
 $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

$$\underbrace{C_{\text{cal}} \Delta T_{\text{cal}} + m_{\text{eau}} \cdot c_{\text{eau}} \cdot \Delta T_{\text{eau}}}_{(m_{\text{eau}} + \mu) c_{\text{eau}} \cdot \Delta T}$$

$$\Rightarrow \Delta_r H^\circ = - \frac{(m_{\text{eau}} + \mu) c_{\text{eau}} \Delta T}{5 \cdot 10^{-2}} = - \frac{(150 + 62) \times 4,18 \times (25,4 - 22,3)}{5 \cdot 10^{-2}}$$

$$\Delta_r H^\circ = -54,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{pr} \quad \text{H}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad (*)$$

Par l'autoprotolyse de l'eau, d'équation $(**) = -(*)$ $\Delta_{\text{autoprot}} H^\circ = +54,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

B - MICRO-CALORIMÉTRIE.

Comme précédemment, $\Delta H = 0 = \Delta H_{\text{chim}} + \Delta H_{\text{phys}}$.

$$dH = 0 = dH_{\text{chim}} + dH_{\text{phys}}$$

$$0 = \Delta_r H^\circ \cdot d\xi + C_{\text{cal}} dT$$

$$0 = \Delta_r H^\circ \cdot v dt + k(\theta - \theta_e) dt$$

raisonnement infinitésimal

$$v = \frac{d\xi}{dt} \quad \text{et} \quad \mathcal{P} = \frac{\text{énergie}}{dt}$$

Sur l'ensemble du fonctionnement,

$$0 = \Delta_r H^\circ (\xi_f - \xi_i) + \int_0^\infty k(\theta - \theta_e) dt$$

$$= \Delta_r H^\circ (\xi_f - \xi_i) + \frac{k}{g} \int_0^\infty g(\theta - \theta_e) dt$$

$$= \Delta_r H^\circ (\xi_f - \xi_i) + \frac{k}{g} \int_0^\infty i(t) dt$$

aire sous la courbe

\Rightarrow permet d'accéder à $\Delta_r H^\circ$, ou du moins à l'énergie produite par les bobines de la transformateur chimique