



Premier principe de la thermodynamique
appliqué aux systèmes chimiques

1 - VRAI - FAUX

- ① FAUX: il y a autant d'états standard qu de T° .
Les seules conditions portent sur $P = P^{\circ}$ et $a_i = 1$.
- ② FAUX: l'état standard de référence est défini par 1 élément chimique, pas par 1 corps pur.
La phrase n'est valable que si l'on change corps pur par élément chimique (et qu'on oublie qu'il y a des exceptions pour le carbone ou pour les éléments à 2 degrés d'oxydation stable à 25°C)
- ③ FAUX: la phrase serait éventuellement valable pour les constituants de référence d'éléments chimiques.
- ④ VRAI: Soit la réaction d'équilibre, $H_2O(l) = H_2O(v)$ caractérisant la vaporisation de l'eau.
Celle-ci est endothermique $\Delta_{\text{vapt}}^{\circ} > 0$
Or, par définition $\Delta_{\text{vapt}}^{\circ} = \sum \nu_i h_{\text{m}}^{\circ} = -h_{\text{m}}^{\circ} + h_{\text{mv}}^{\circ}$
donc $h_{\text{mv}}^{\circ} > h_{\text{ml}}^{\circ}$.

⑤ VRAI

Décomposons la réaction en utilisant les énergies de liaison:

$$H_2(g) + Cl_2(g) = 2 HCl(g)$$

$D_{HH} \downarrow \quad \quad \downarrow D_{CCl}$
 $2H(g) + 2Cl(g) \quad \quad \nearrow -2D_{HCl}$

$$\Delta H^{\circ} = D_{HH} + D_{CCl} - 2D_{HCl} = -184 \text{ kJ mol}^{-1}$$

⑥ FAUX

Transf. chimique isop. isot: $\Delta H = \sum \Delta H^{\circ}$
 si $\Delta_r H^{\circ} \neq 0$, alors ΔH peut ne pas être nul.

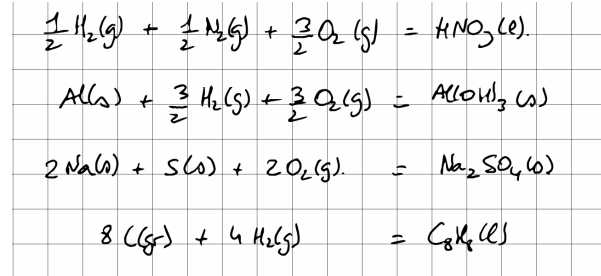
⑦ VRAI

$P = \text{cte}$ et sans travail utile $\Delta H = Q$
 si transf. adiabatique, $Q = 0$

⑧ FAUX

la transformation doit être également être isobare.

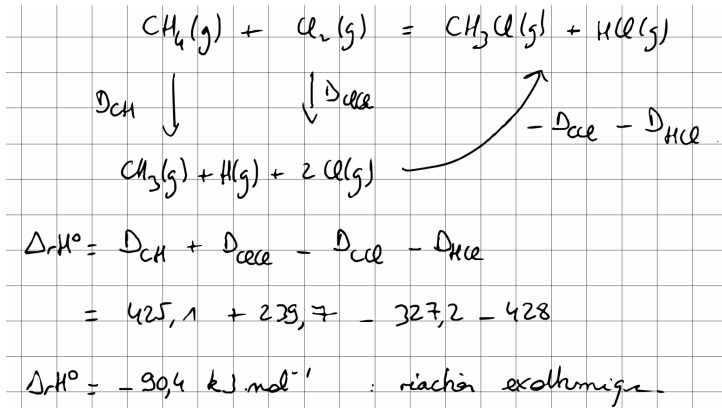
2 - REACTIONS DE FORMATION



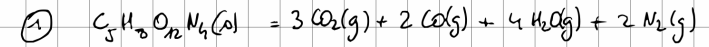
3 - UTILISATION DES ENERGIES DE LIAISON

Argument : enthalpie fonction d'état
 \Rightarrow variation indépendante du chemin suivi.

Point d'attraction : les énergies de liaison sont associées à des réactions en phase gaz.



4 - EXPLOSIF MILITAIRE.

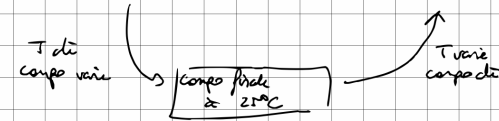
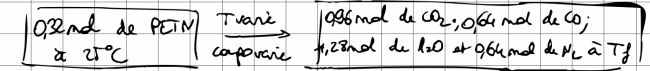


② $\Delta_r H^\circ = -\Delta_f H^\circ(\text{PETN}) + 3\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) + 2\Delta_f H^\circ(\text{CO}) + 4\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 2\Delta_f H^\circ(\text{N}_2)$

$$= +3709 - 3 \times 393,51 - 2 \times 110,52 - 4 \times 241,83 + 2 \times 0$$

$$\Delta_r H^\circ = -2,0 \cdot 10^3 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{très exothermique (OK explosif)}$$

③ Bilan de matière lors du PETN \leftrightarrow 0,32 mol.



Système { PETN et gaz produits }

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

\uparrow \uparrow
 Perte adiab. = $\sum \Delta_r H^\circ + (3C_{p,\text{CO}_2} + 2C_{p,\text{CO}} + 4C_{p,\text{H}_2\text{O}} + 2C_{p,\text{N}_2}) \cdot (T_f - T_i)$

$$\Rightarrow T_f = T_i - \frac{\Delta_r H^\circ}{3C_{p,\text{CO}_2} + 2C_{p,\text{CO}} + 4C_{p,\text{H}_2\text{O}} + 2C_{p,\text{N}_2}} \quad \text{Conversion de kJ en J}$$

$$= 298 + \frac{2 \cdot 10^6}{3 \times 44,22 + 2 \times 29,31 + 4 \times 30,54 + 2 \times 27,71}$$

$$T_f = 5,7 \cdot 10^3 \text{ K}$$

(En pratique, une telle T_f n'est pas atteinte : hypothèse d'adiabaticité contestable et pression non constante)

④ Si la pression était constante, à 1 bar,

$$V = \frac{n_{\text{gaz}} RT}{p} = 1,7 \text{ m}^3$$

contre environ 100 ml pour 100 g de solide.

Soit un facteur d'expansion de $1,7 \cdot 10^4$!

On comprend le danger du PETN comme explosif.

5. ENERGIE DE RESONANCE.

① Equation de réaction de combustion du benzène liquide:

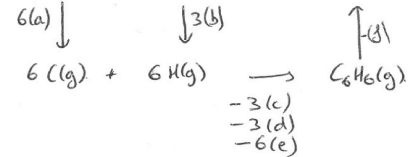
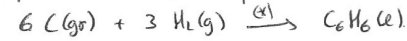


$$\text{loi de Hess: } \Delta_c H^\circ = -\Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_6, \text{l}) - \frac{15}{2} \Delta_f H^\circ(\text{O}_2, \text{g}) + 6\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + 3\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$$

seule inconnue \uparrow
($\text{O}_2(\text{g})$ est l'ESRE de l'oxygène).

$$\text{AN: } \Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_6, \text{l}) = 51,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0 \text{ endothermique. (rapport d'énergie nécessaire)}$$

② Eq° de formation du benzène liquide:



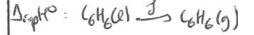
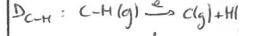
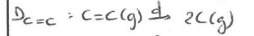
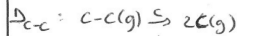
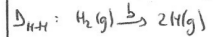
$$(\alpha) = 6(a) + 3(b) - 3(c) - 3(d) - 6(e) - (f)$$

$$\text{loi de Hess: } \Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_6, \text{l}) = 6\Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{C}) + 3\Delta_{\text{H-H}} - 3\Delta_{\text{C-C}} - 3\Delta_{\text{C=C}} - 6\Delta_{\text{C-H}} - \Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{C}_6\text{H}_6)$$

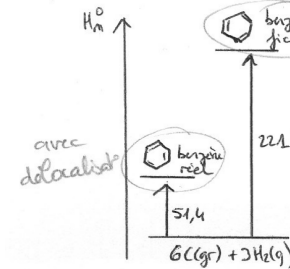
$$\text{AN: } \Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_6, \text{l}) = 221 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{C}): \text{C}(\text{gr}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{g})$$



③ Le véritable benzène ne comporte pas 3 liaisons simples et 3 liaisons doubles comme celui fabriqué à la question ②. Le véritable benzène présente une délocalisation électronique stabilisante.



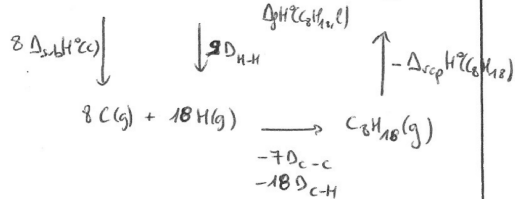
la délocalisation abaisse l'énergie du système, donc le stabilise.

$$\Rightarrow E_{\text{res}} = 170 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

6. MOTEUR À OCTANE

① Octane : C_8H_{18} . liquide à température ambiante.

Eq de formation : (x) $8C(g) + 9H_2(g) \rightarrow C_8H_{18}(l)$.



loi de Hess: $\Delta_f H^\circ(C_8H_{18}, l) = 8\Delta_{nb}H^\circ(C) + 9D_{HH} - 7D_{CC} - 18D_{CH} - \Delta_{sep}H^\circ(C_8H_{18})$
 $\Delta_f H^\circ(C_8H_{18}, l) = -255 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

② Combustion de l'octane: $C_8H_{18}(l) + \frac{25}{2}O_2(g) \rightarrow 8CO_2(g) + 9H_2O(g)$

loi de Hess: $\Delta_c H^\circ = -\Delta_f H^\circ(C_8H_{18}, l) - \frac{25}{2}\Delta_f H^\circ(O_2, s) + 8\Delta_f H^\circ(CO_2, g) + 9\Delta_f H^\circ(H_2O, g)$

$$\Delta_c H^\circ = -5,1 \cdot 10^3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Valeur négative cohérente avec le caractère exothermique d'une combustion. L'énergie libérée par mole d'octane brûlée est gigantesque.

H_2O obtenu à l'état gazeux car aucune donnée n'est fournie sur $H_2O(l)$

$\Delta_f H^\circ(O_2, g) = 0$ car $O_2(g)$ est l'état standard de référence de l'élément oxygène.

③ Rendement d'un moteur: $\eta = \frac{W}{Q_c} \rightarrow$ travail reçu par le fluide aspiré à la hauteur $Q_c \leftarrow$ transfert thermique reçu par le fluide de la part de la source chaude.

Energie thermique dégagée pendant la combustion: $Q_c = n_{\text{octane}} |\Delta_c H^\circ| = \frac{\rho \cdot V}{M} |\Delta_c H^\circ| = 293 \text{ MJ}$

$\rho = 0,72 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$
 $\rho = 720 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$

Travail mécanique mis en jeu pendant le déplacement: $W = \int P dt = P \Delta t$ si P est cte.

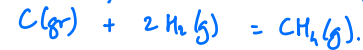
$\Delta t = \frac{\text{distance}}{\text{vitesse}} = 2,8 \cdot 10^3 \text{ s} \Rightarrow W = 112 \text{ MJ}$

Rendement: $\eta = 0,4 \sim 40\%$

7. POUVOIR CALORIFIQUE DES ALCANES.

① $\Delta_f H^\circ(CH_4, g)$ associé à $\frac{1}{2}H_2(g) = H(g) \Rightarrow \Delta_f H^\circ(CH_4, g) = \frac{1}{2}D_{H-H}$
 $\Delta_f H^\circ(C_2H_6, g)$ associé à $C(g) = C(g) \Rightarrow \Delta_f H^\circ(C_2H_6, g) = \Delta_{nb}H^\circ(C)$.

② Réaction de formation du méthane gazeux:



$$\Delta_f H^\circ(CH_4, g) = -4D_{C-H} + 2D_{H-H} + \Delta_{nb}H^\circ(C)$$

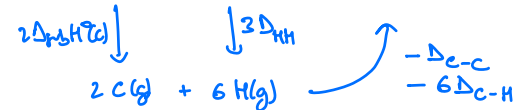
$$\Delta_f H^\circ(CH_4, g) = -4D_{C-H} + 4\Delta_f H^\circ(H, g) + \Delta_f H^\circ(C, g)$$

$$\Rightarrow D_{C-H} = \frac{1}{4} [4\Delta_f H^\circ(H, g) + \Delta_f H^\circ(C, g) - \Delta_f H^\circ(CH_4, g)]$$

$$D_{C-H} = 416 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Signe cohérent: rupture homolytique de la liaison endothermique

③ Réaction de formation de l'éthane gazeux:



$$\Delta_f H^\circ(C_2H_6, g) = 2\Delta_{nb}H^\circ(C) + 3D_{HH} - D_{C-C} - 6D_{C-H}$$

$$\Rightarrow D_{C-C} = 2\Delta_{nb}H^\circ(C) + 3D_{HH} - 6D_{C-H} - \Delta_f H^\circ(C_2H_6, g)$$

$$D_{C-C} = 2\Delta_f H^\circ(C, g) + 6\Delta_f H^\circ(H, g) - 6D_{C-H} - \Delta_f H^\circ(C_2H_6, g)$$

$$D_{C-C} = 330 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\textcircled{c} \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2, \text{g}) = 2 \Delta_f H^\circ(\text{C}, \text{g}) + 4 \Delta_f H^\circ(\text{H}, \text{g}) - D_{\text{C}=\text{C}} - 4 D_{\text{C}-\text{H}}$$

$$\Rightarrow D_{\text{C}=\text{C}} = 2 \Delta_f H^\circ(\text{C}, \text{g}) + 4 \Delta_f H^\circ(\text{H}, \text{g}) - 4 D_{\text{C}-\text{H}} - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2, \text{g})$$

$$D_{\text{C}=\text{C}} = 599 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

A noter : l'énergie minimale à apporter pour rompre une double liaison est inférieure à 2 fois l'énergie à apporter pour rompre 1 liaison simple.

$$D_{\text{C}=\text{C}} < 2 D_{\text{C}-\text{C}}$$

Les deux doublets (σ et π) d'une double liaison ne sont pas équivalents : le doublet π est + facile à rompre.

En première approximation, $D_\sigma \sim 416 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$D_\pi = D_{\text{C}=\text{C}} - D_\sigma \sim 175 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

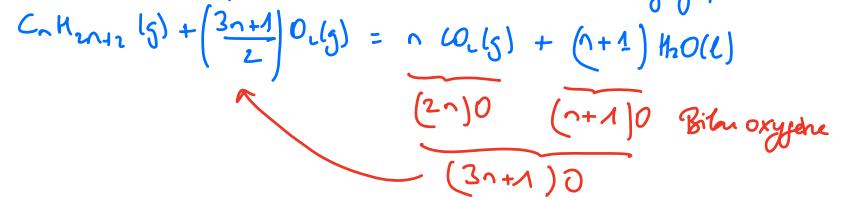
$$\textcircled{d} D_{\text{C}\equiv\text{C}} = 2 \Delta_f H^\circ(\text{C}, \text{g}) + 2 \Delta_f H^\circ(\text{H}, \text{g}) - 2 D_{\text{C}-\text{H}} - \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_2, \text{g})$$

$$D_{\text{C}\equiv\text{C}} = 810 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Idem : $D_{\text{C}\equiv\text{C}} < 3 D_{\text{C}-\text{C}}$

une triple liaison est modélisée par un doublet σ et 2 doublets π .

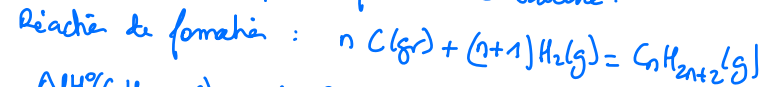
$\textcircled{2} \textcircled{a}$ Equation de réaction pour la combustion d'un alcane gazeux.



$$\Delta_{\text{comb}} H^\circ(\text{C}_n\text{H}_{2n+2}, \text{g}) = n \underbrace{\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{g})}_{\text{fournie}} + (n+1) \underbrace{\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l})}_{\text{fournie}} - \underbrace{\Delta_f H^\circ(\text{C}_n\text{H}_{2n+2}, \text{g})}_{\text{non fourni}}$$

Δ $\text{O}_2(\text{g})$ est l'espèce chimique de référence pour l'élément chimique oxygène.

Détermination de l'enthalpie de formation de l'alcane.



$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_n\text{H}_{2n+2}, \text{g}) = n \Delta_f H^\circ(\text{C}, \text{g}) + 2(n+1) \Delta_f H^\circ(\text{H}, \text{g}) - (n-1) D_{\text{C}-\text{C}} - (2n+2) D_{\text{C}-\text{H}}$$

Bilan : $\Delta_{\text{comb}} H^\circ(\text{C}_n\text{H}_{2n+2}, \text{g}) = -6,7 \cdot 10^2 n - 2,2 \cdot 10^2 \text{ (en kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$

$\Delta_{\text{comb}} H^\circ < 0$: combustion exothermique.

$n=1$: $\Delta_{\text{comb}} H^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) = -8,9 \cdot 10^5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$

la combustion d'une mole de méthane libère 890 kJ.

b) une mole d'alcane a une masse de $12n + (2n+2) \times 1 = (14n+2)g$.
 Un gramme d'alcane correspond donc à 1 pt de matière $\frac{1}{14n+2}$

Ainsi, $B_m = - \frac{\Delta_{comb} H^\circ}{M} = \frac{(6,7n + 2,2) \cdot 10^2}{14n+2}$

pr obtenir
 1 valeur d'entropie
 déjaagée positif.

ou u' - u''

Etude de la dérivée $\frac{dB_m}{dn}$

$$\frac{dB_m}{dn} = \frac{6,7 \cdot 10^2 \cdot (14n+2) - 14 \cdot (6,7n+2,2) \cdot 10^2}{(14n+2)^2}$$

$$\frac{dB_m}{dn} = - \frac{1,7 \cdot 10^3}{(14n+2)^2} < 0 \quad \forall n$$

Le pouvoir calorifique massique est une fonction décroissante de n.

C'est le méthane qui présente donc le meilleur pouvoir calorifique massique.

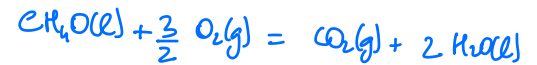
8. COMBUSTION DU METHANOL.

Transformation chimique isolée en conditions adiabatiques.

↓
 d'yt capacitée

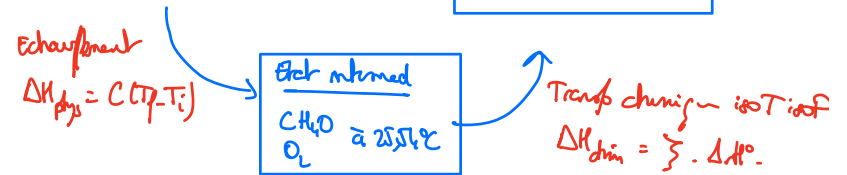
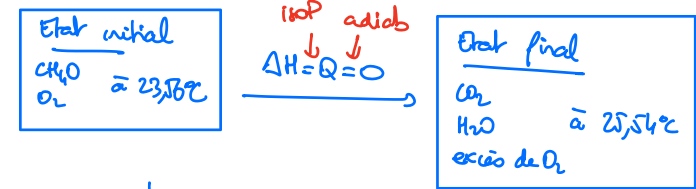
↳ l'énergie déjaagée par la combustion entraîne un échauffement du milieu, car non évaquée vers le milieu extérieur.

Bilan de matière



EI.	NO	excès	0	0
EF	NO-}	excès	}	2}

Schéma de transformation.



Possibilité de choisir le chemin fictif que l'on souhaite puisqu'il a le caractère fonction d'état de l'enthalpie générale une variation indépendante du chemin suivi.

↳ Ici, la capacité thermique du mélange initial est connue d'où la réalisation préalable de l'échauffement.

③ Il faut tenir compte de la présence de x mo mol de silice, non convertie, ce qui donne.



$$0 = [(1-x)C_p(\text{ZnS}) + 1/2 C_p(\text{O}_2) + 6C_p(\text{N}_2) + x C_p(\text{SiO}_2)] (T_f - T_i) + \Delta H^f$$

T_f connu et souhaitable au minimum à 1300K.
(plus il y a de silice, plus la température finale est basse)

$$T_f \geq 1300\text{K}$$

$$\Rightarrow x \leq \frac{1}{C_p(\text{ZnS}) - C_p(\text{SiO}_2)} \left[\frac{\Delta H^f}{T_f - T_i} + (C_p(\text{ZnS}) + 1/2 C_p(\text{O}_2) + 6C_p(\text{N}_2)) \right]$$

$x \leq 0,65$ → au maximum, 65% de silice dans le minerai, sans quoi il faudra utiliser un dispositif de chauffage supplémentaire.

11 - DOSAGE CALORIMÉTRIQUE.

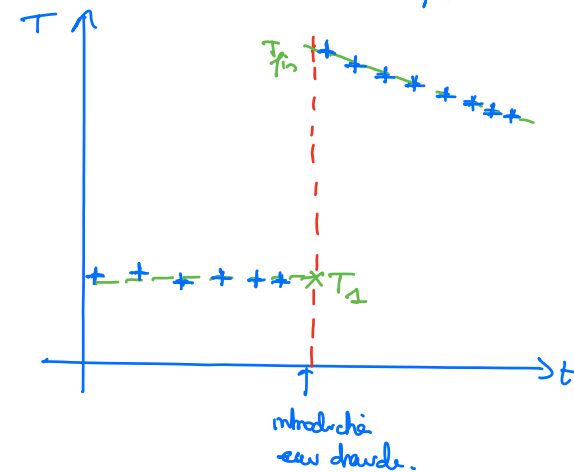
① Méthode des relays :

- pesée du calorimètre vide. (m_0)
- introductions eau froide → pesée (m_1) } $m_p = m_1 - m_0$.
- et attente eq. chimiq. T_1
- introductions eau chaude à T_{ch} .
- forte agitation.
- relâc de température
- pesée finale (m_2) } $m_{ch} = m_2 - m_1$.

Syst = calorimètre + eau froide + eau chaude.

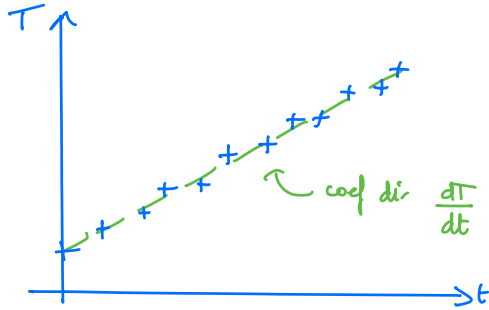
$$\Delta H = Q = 0 = [C_{cal} + m_p c_{eau}] (T_{fin} - T_1) + m_{ch} c_{eau} (T_{fin} - T_{ch})$$

$$\Rightarrow C_{cal} = \frac{(m_2 - m_1)(T_{fin} - T_{ch}) + (m_1 - m_0)(T_{fin} - T_1)}{T_1 - T_{fin}} c_{eau}$$



Méthode électrique

- pesée du calorimètre + résistance (m_0)
- introduction eau froide \rightarrow pesée (m_2) et attente eq. chimique. T_2
- Alimentation de la résistance chauffante par U (voltmètre) et i (ampèremètre) (le 2 sont nécessaires si la résistance n'est pas connue).
- Relevé de T sous forte agitation.



$$dH = \delta W' + \delta Q = \delta W' \quad (\text{adiabaticité})$$

$$C_p dT = P_{\text{elct}} dt$$

$$C_p dT = u \cdot i dt$$

$$(C_{\text{cal}} + m_p c_{\text{eau}}) dT = u \cdot i dt$$

$$C_{\text{cal}} = \frac{u \cdot i}{dT/dt} - m_p c_{\text{eau}}$$

- ② Nécessité d'utiliser des solutions concentrées pour avoir des avancements élevés de réaction, obtenir de bons rendements thermiques élevés (et par conséquent, de variations de température significatives).

Equation de la réaction rapport du titrage :



conviendrait pour titrage
travaillé à l'échelle

Avant l'équivalence HO^- limitant $\Rightarrow \xi = C_b V_b$

Bilan enthalpique : $0 = C_b V_b \Delta H^0 + C_p (T - T_{\text{init}})$

$$C_p = C_{\text{cal}} + C_{\text{contenue}} \approx C_{\text{cal}} + \rho_{\text{eau}} (V_a + V_b) c_{\text{eau}}$$

au maximum, l'enthalpie de soude introduit donc $V_b \ll V_a$.

$$0 = C_b V_b \Delta H^0 + (C_{\text{cal}} + \rho_{\text{eau}} c_{\text{eau}} V_a) (T - T_{\text{init}})$$

$$T = T_{\text{init}} - \frac{C_b \Delta H^0}{C_{\text{cal}} + \rho_{\text{eau}} c_{\text{eau}} V_a} V_b$$

: fonction affine croissante de V_b ($\Delta H^0 < 0$ exotherm)

Après l'équivalence H^+ limitant : $\xi = C_a V_a (= C_b V_{\text{eq}})$

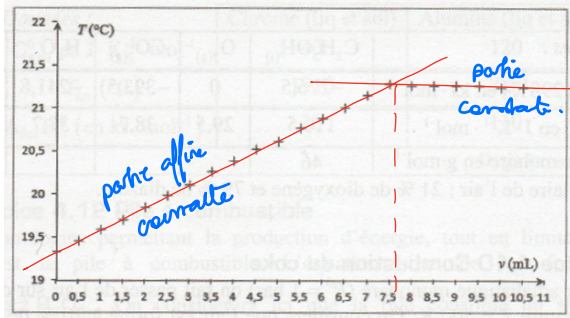
$$0 = C_b V_{\text{eq}} \Delta H^0 + (C_{\text{cal}} + \rho_{\text{eau}} c_{\text{eau}} V_a) (T - T_{\text{init}})$$

$$\Rightarrow T = T_{\text{init}} - \frac{C_b V_{\text{eq}} \Delta H^0}{C_{\text{cal}} + \rho_{\text{eau}} c_{\text{eau}} V_a} = \text{cte}$$

En réalité, $T \neq t_e$ après l'équivalence car la transformation chimique étant arrêtée à l'équivalence, il n'y a plus de chaleur produite ! L'introduction d'un solide plus froid que le contenu du calorimètre, tend à baisser la t_e .

Équivalence à la rupture de pente.

→ Modéliser la courbe par 2 droites et chercher le pt d'intersection.



$V_{eq} \approx 7,6 \text{ mL}$

Relation à l'équivalence:

$$n_{H^+ \text{ initial}} = n_{NO_2^- \text{ équiv}}$$

$$C_a V_a = C_b V_{eq}$$

$$\Rightarrow C_a = \frac{C_b V_{eq}}{V_a}$$

$$C_a = 0,15 \text{ mol.l}^{-1}$$

12 - VOLUMES MOLAIRES PARTIELS.

Introduction de 1 mole d'eau dans 100 mol d'eau pure.

$$V = f(T, P, n_{eau}) \Rightarrow dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P, n_{eau}} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T, n_{eau}} dP + \left(\frac{\partial V}{\partial n_{eau}}\right)_{T, P} dn_{eau}$$

$T, P \text{ cte} \Rightarrow dV = V_{m, eau}^* dn_{eau}$

Intégration. ($V_{m, eau}^* = cte$: le volume molaire d'un corps pur ne dépend que de T et P).

$$\Delta V = V_{m, eau}^* \Delta n_{eau} \Rightarrow V_{m, eau}^* = 18 \text{ mL.mol}^{-1}$$

(Rq: 1 mol d'eau a un mass de 18g. Et par une raison volumique de 1 g.mL^{-1} , le résultat est cohérent).

Introduction de 1 mole d'eau ds 100 mole de mélange.

(1 mol \ll 100 mol : la composition peut être considérée cte).

$$V = f(T, P, n_{eau}, n_{autres}) \Rightarrow dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P, n_{eau}, n_{autres}} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T, n_{eau}, n_{autres}} dP + \left(\frac{\partial V}{\partial n_{eau}}\right)_{T, P, n_{autres}} dn_{eau} + \left(\frac{\partial V}{\partial n_{autres}}\right)_{T, P, n_{eau}} dn_{autres}$$

$T, P \text{ cte} \Rightarrow dV = V_{m, eau} dn_{eau}$

↳ ce n'est plus le volume molaire de l'eau pure, mais le volume molaire partiel de l'eau ds ce mélange particulier, d'où l'importance de ne pas modifier la composition globale par cet ajout. Le résultat serait différent par 1 autre mélange.

de même, $V_{m, eau}(T, P, x_{eau} = 0,5) = 17 \text{ mL.mol}^{-1}$

13 - PREPARATION D'UNE BOISSON ALCOOLISEE.

① Corps purs \Leftrightarrow

eau pure $\alpha_{\text{EtOH}} = 0$ et EtOH pur $\alpha_{\text{EtOH}} = 1$.

$$V_m^* \text{eau} = 18 \text{ ml} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$V_m^* \text{EtOH} = 58 \text{ ml} \cdot \text{mol}^{-1}$$

ou même volume $\rho_{\text{EtOH}}^* = \frac{n_{\text{EtOH}}^*}{V_{\text{EtOH}}^*} = \frac{n_{\text{EtOH}}^*}{n_{\text{EtOH}}^*} \times \frac{n_{\text{EtOH}}^*}{V_{\text{EtOH}}^*}$

éthanol $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$

$$M_{\text{EtOH}} = 24 + 6 + 16$$

$$M_{\text{EtOH}} = 46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\rho_{\text{EtOH}}^* = \frac{M_{\text{EtOH}}}{V_m^* \text{EtOH}}$$

$$= \frac{46}{58}$$

$$\rho_{\text{EtOH}}^* = 0,79 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$$

De la même façon, $\rho_{\text{eau}}^* = 1,0 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$ (ah/ah!)

$$\Rightarrow \begin{cases} d_{\text{EtOH}}^* = 0,79 \\ d_{\text{eau}}^* = 1,0 \end{cases}$$

② $V_{\text{EtOH}}^* = V_{\text{eau}}^* \Rightarrow n_{\text{EtOH}} V_m^* \text{EtOH} = n_{\text{eau}} V_m^* \text{eau}$

$$\frac{n_{\text{eau}}}{n_{\text{EtOH}}} = \frac{V_m^* \text{EtOH}}{V_m^* \text{eau}} = 0,79$$

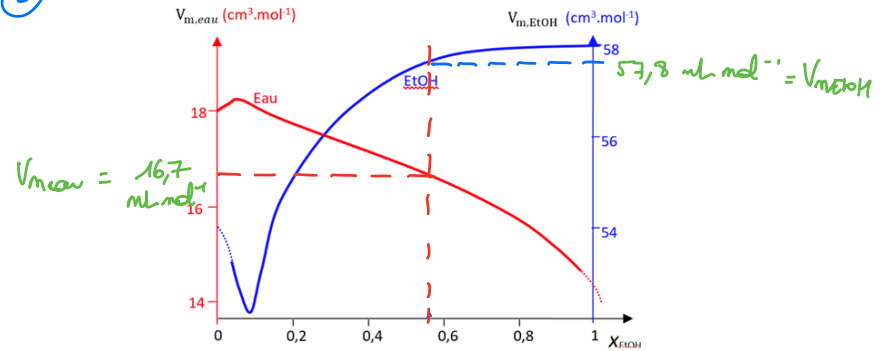
ou fraction molaire en éthanol

$$\alpha_{\text{EtOH}} = \frac{n_{\text{EtOH}}}{n_{\text{EtOH}} + n_{\text{eau}}} = \left(1 + \frac{n_{\text{eau}}}{n_{\text{EtOH}}} \right)^{-1} = \left(1 + \frac{V_m^* \text{EtOH}}{V_m^* \text{eau}} \right)^{-1}$$

$$\Rightarrow \boxed{\alpha_{\text{EtOH}} = 0,56}$$

ceste est $V_m^* \text{EtOH} < V_m^* \text{eau}$
donc pour avoir le m volume,
il faut 1 qt de matière supérieure

③



on dilin ici 500ml de chaque corps pur.

④ Théorème d'Euler: $V = \sum_i n_i V_{mi} = V_{\text{eau}}^* \frac{V_{\text{m,eau}}}{V_m^* \text{eau}} + V_{\text{EtOH}}^* \frac{V_{\text{m,EtOH}}}{V_m^* \text{EtOH}}$

$$V_{mi} = \frac{V_i}{n_i} \text{ par corps pur}$$

$$n_i = \frac{V_i}{V_{mi}} \leftarrow$$

$$V = V_{\text{eau}}^* \left(\frac{V_{\text{m,eau}}}{V_m^* \text{eau}} + \frac{V_{\text{m,EtOH}}}{V_m^* \text{EtOH}} \right)$$

$$n_{\text{eau}} = 27,8 \text{ mol}$$

$$n_{\text{EtOH}} = 8,62 \text{ mol}$$

$$V = 500 \times \left(\frac{16,7}{18} + \frac{57,8}{58} \right)$$

$$V = 962 \text{ ml}$$

Il y a 1 contraction de volume lors de la réalisation du mélange eau - éthanol à $\alpha_{\text{EtOH}} = 0,57$.

$$\rho_{\text{mélange}} = \frac{m_{\text{mélange}}}{V_{\text{mélange}}} = \frac{n_{\text{eau}} M_{\text{eau}} + n_{\text{EtOH}} M_{\text{EtOH}}}{V}$$

$$\rho_{\text{mélange}} = 0,93 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1} \quad (\text{ou } 931 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3})$$

$$d_{\text{mélange}} = 0,93$$

⑤ 50% d'alcool en volume \Rightarrow comme précédemment
la fraction molaire en ethanol
vaut 0,56.
 \Rightarrow Volumes molaires partiels mélangés

Volume total connu. $V = 1L$. \rightarrow c'est V_1 .

$$V = V_{eau}^* \frac{V_{meau}}{V_{meau}^*} + V_{EtOH}^* \frac{V_{mEtOH}}{V_{mEtOH}^*}$$

$$V_{eau}^* = \frac{V_{m^*eau}}{V_{meau}} \left(V - V_1 \cdot \frac{V_{mEtOH}}{V_{m^*EtOH}} \right)$$

\uparrow c'est le volume d'eau pure à introduire par
qu le volume final soit $V = 1L$.
Ce volume dépend bien entendu du volume
d'ethanol déjà introduit (V_1).

Titrage volumique à 50% $\Rightarrow V_{eau}^* = V_1$.

$$\Rightarrow V = V_1 \left(\frac{V_{meau}}{V_{meau}^*} + \frac{V_{mEtOH}}{V_{m^*EtOH}} \right)$$

$$\Rightarrow \boxed{V_1 = \frac{V}{\frac{V_{meau}}{V_{meau}^*} + \frac{V_{mEtOH}}{V_{m^*EtOH}}}}$$

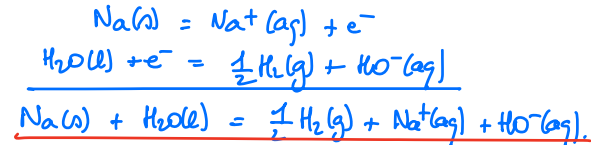
AN: $V_1 = \frac{1}{\frac{16,7}{18} + \frac{57,8}{58}}$

$$V_1 = 0,520L$$

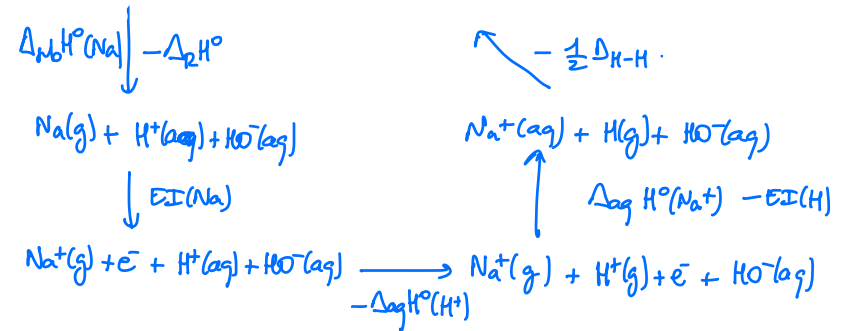
Il faut mélanger 520ml de chaque liquide par
pour obtenir 1L à l'issue du mélange ... $1+1 \neq 2!$

14 - REACTION DES ALCALINS AVEC L'EAU.

① Réduction de l'eau par le sodium.



② $Na(s) + H_2O(l) = \frac{1}{2} H_2(g) + Na^+(aq) + OH^-(aq)$.



$$\begin{aligned} \Delta_R H^\circ &= \Delta_{nb} H^\circ(Na) - \Delta_R H^\circ + EI(Na) - \Delta_{aq} H^\circ(H^+) - EI(H) + \Delta_{aq} H^\circ(Na^+) - \frac{1}{2} \Delta_{H-H} \\ &= 108 - (-57,3) + (5,14 - 136) \times \frac{1,6 \cdot 10^{-19} \times 6,0 \cdot 10^{23}}{10^3} + (-406) - \frac{436}{2} \\ &\quad + 108,1 \end{aligned}$$

$$\boxed{\Delta_R H^\circ = -180 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

la réaction d'une mole de sodium avec de l'eau libère 180kJ,
soit 180kJ par 23g \Rightarrow 7,8 kJ par gramme de sodium.

- ③ De la même façon piége par tous les alcalins, l'équation de réaction reste de la forme :



on obtient :

	Na	K	Rb	Cs
énergie lib. (kJ.g ⁻¹)	7,9	4,9	2,2	1,4
ΔH° (kJ.mol ⁻¹)	-365	-385	-382	-382

- ④ En réalité, si les expérimentateurs ont réellement diminué la masse de métal introduit, les effets ne devraient pas s'amplifier...

Par masse de métal, la quantité de dihydrogène formé reste identique, et l'énergie libérée varie peu...

Par gramme de métal, l'énergie libérée diminue.

On peut imaginer qu'après ce triste spectacle, ils ont ajouté des réactifs permettant d'amplifier l'explosion...