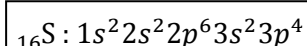


Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°9

Exercice I : Étude de la blende

1) Configuration électronique du soufre :

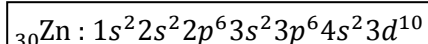


Le nombre quantique principal le plus élevé de cette configuration est $n_{max} = 3$: le soufre est donc dans la 3^{ème} période de la classification.

La configuration électronique se termine par $3p^4$ dans l'ordre de remplissage de Klechkowski. Le soufre est donc dans la 4^{ème} colonne du bloc p , ce bloc étant précédé des 2 colonnes du bloc s et des 10 colonnes réservées pour le bloc d :

Le soufre est situé : période 3 ; colonne 16.

Configuration électronique du zinc :



Le nombre quantique principal le plus élevé de cette configuration est $n_{max} = 4$: le zinc est donc dans la 4^{ème} période de la classification.

La configuration électronique se termine par $3d^{10}$ dans l'ordre de remplissage de Klechkowski. Le zinc est donc dans la 10^{ème} colonne du bloc d , ce bloc étant précédé des 2 colonnes du bloc s :

Le zinc est situé : période 4 ; colonne 12.

2) L'électronégativité est croissante de gauche à droite dans une ligne et de bas en haut dans une colonne du tableau périodique des éléments.

Le soufre étant situé plus à droite et plus haut que le zinc :

Le soufre est plus électronégatif que le zinc.

3) Si on modélise la liaison comme purement ionique dans ZnS , alors on décrit ce cristal comme un empilement d'**anions du soufre** et de **cations du zinc** (car le soufre est plus électronégatif que le zinc).

Le soufre tend à compléter sa couche de valence à 8 électrons pour acquérir la configuration électronique du gaz rare qui suit : ion S^{2-}

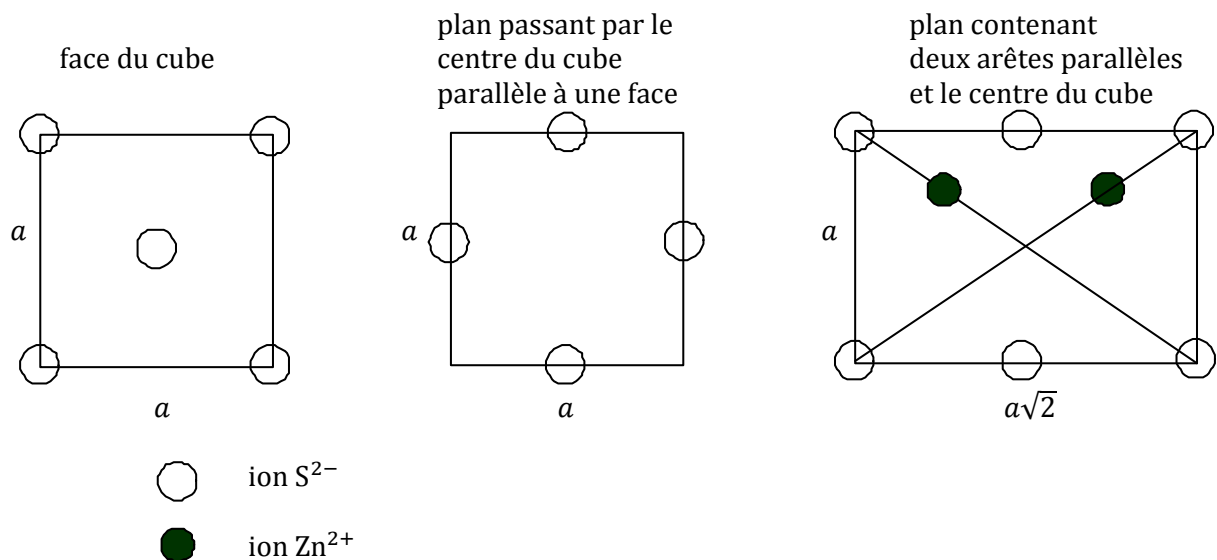
On en déduit, d'après l'électronéutralité du cristal, que les cations du zinc sont les ions Zn^{2+} .

Remarque : les électrons les plus externes du zinc sont les électrons $4s$. La configuration électronique de Zn^{2+} est une configuration à couches complètes : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$

4) Les ions S^{2-} occupent les sommets de la maille cubique et le centre de chaque face.

Les ions Zn^{2+} sont au centre des « interstices tétraédriques », c'est-à-dire au centre d'un « petit cube » sur deux (un « petit cube » étant obtenu en divisant la maille cubique en huit cubes égaux par des plans parallèles aux faces et passant par le centre).

On obtient les schémas suivants :



- 5) Nombre d'ions S²⁻ par maille : $8 \times \frac{1}{2} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$
 Nombre d'ions Zn²⁺ par maille : 4

Il y a 4 motifs ZnS par maille.

Remarque : Le motif est la disposition (coordonnées) des ions dans la maille élémentaire. Il y a donc a priori **un** motif associé à chaque maille...

Cependant, si on demande le « nombre de motifs », il faut comprendre le « nombre d'entités formulaires ZnS ».

Les cations sont situés dans des interstices tétraédriques d'anions ; ils sont donc en contact avec 4 anions.

Les anions jouent un rôle symétrique : par exemple, le sommet du cube voit huit « petits cubes » autour de lui, donc seulement un sur deux contient un cation : les anions sont donc aussi en contact avec 4 cations disposés en tétraèdre.

La coordinence est : 4/4

- 6) La densité est la masse volumique rapportée à celle de l'eau $\rho_{eau} = 1,0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. La masse volumique de la blende est donc :

$$\rho = 4,1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} = 4,1 \cdot 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$$

Dans un cristal parfait, la maille volumique se retrouve à

$$\rho = \frac{\text{masse d'une maille}}{\text{volume d'une maille}} = \frac{4 \times M(\text{Zn}) + 4 \times M(\text{S})}{N_a \times a^3}$$

D'où le paramètre de maille demandé :

$$a = \sqrt[3]{\frac{4(M(\text{Zn}) + M(\text{S}))}{N_a \rho}}$$

$$\Rightarrow a = 540 \text{ pm}$$

- 7) La tangence entre le soufre et le zinc se produit le long de la grande diagonale du cube, de longueur $a\sqrt{3}$, on trouve donc :

$$R(\text{S}) + R(\text{Zn}) = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

On calcule donc le paramètre de maille par :

$$a = \frac{4}{\sqrt{3}}(R(S) + R(Zn))$$

Si on utilise les rayons ioniques, on trouve $a_1 = 577 \text{ pm}$

Si on utilise les rayons covalents, on trouve $a_2 = 524 \text{ pm}$

La valeur réelle du paramètre a est comprise entre les deux valeurs précédentes...

Ceci suggère que la liaison chimique a une nature intermédiaire entre ionique et covalente.

On peut même dire que **le caractère covalent de la liaison est très marqué**, car a est plus proche de a_2 que de a_1 .

Ceci peut s'interpréter par la relative proximité des éléments soufre et zinc dans la classification (seulement 1 ligne et 4 colonnes d'écart). La différence d'électronégativité n'est donc pas très grande. La modèle ionique est plus adapté pour des éléments très éloignés dans le tableau périodique (alcalin et halogène par exemple, cas de NaCl, CsCl...).

On peut aussi mentionner que les coordinences sont faibles (4/4). De telles valeurs suggèrent une certaine directionnalité des liaisons, ce qui est caractéristique des liaisons covalentes.

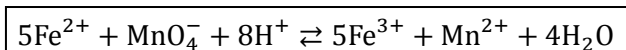
Exercice II : Utilisation de l'ion permanganate MnO_4^- pour l'étude d'un alliage ferro-manganèse

A) Détermination de la teneur en fer

8) Pour suivre un dosage par potentiométrie, il faut mesurer la différence de potentiel ΔE entre les deux électrodes suivantes :

- une électrode de travail constituée d'un **fil de platine** (électrode inattaquable, prenant un potentiel de Nernst E_{mes} dépendant des concentrations des espèces oxydantes et réductrices dissoutes) ;
- une électrode de référence, typiquement **l'électrode de référence au calomel saturée** en KCl (qui prend un potentiel de Nernst constant E_{ref}).

9) Réaction de titrage :



10) Le potentiel de l'électrode de platine s'exprime par la formule de Nernst :

$$E_{mes} = E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + (0,059 \text{ V}) \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Lors du titrage, les ions Fe^{2+} sont progressivement transformés en ions Fe^{3+} ; tant que le rapport $\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$ reste du même ordre de grandeur, le potentiel E_{mes} varie peu.

Lorsqu'on arrive à l'équivalence, les ions Fe^{2+} sont épuisés. Leur concentration tend brusquement vers zéro. Ce changement d'ordre de grandeur se traduit par un **saut de potentiel**. C'est ce saut de potentiel qui permet de détecter l'équivalence.

On évitera d'utiliser la « méthode des tangentes parallèles », car la courbe est dissymétrique.

On repère plutôt l'écart d'ordonnée le plus élevé entre deux points, ce qui se produit entre 10,0 et 10,5 mL. Une valeur plausible semble être $V_E = 10,2$ ou $10,3$ mL. On retiendra :

$$V_E = 10,2 \text{ mL}$$

11) Pour mesurer la valeur de $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$, il faut se placer à la **demi-équivalence**, c'est-à-dire au volume $\frac{V_E}{2} = 5,1 \text{ mL}$.

En effet, en ce point, on a apporté la moitié des ions MnO_4^- nécessaires à la conversion des ions Fe^{2+} . Si la réaction de titrage est bien quasi-totale, il reste donc en solution la moitié des ions Fe^{2+} initialement

présents, et l'autre moitié a été transformée en ions Fe^{3+} . On a donc en ce point :

$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}]$$

D'après la formule de Nernst écrite précédemment on a donc ici : $E_{mes} = E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$.

La valeur lue sur la courbe est donc :

$$\Delta E \left(\text{en } \frac{V_E}{2} \right) = 0,425 \text{ mV} = E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - E_{ref}$$

Finalement :

$$E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = (0,425 \text{ mV}) + E_{ref}$$

$$E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,67 \text{ V}$$

12) D'après la stœchiométrie de la réaction de titrage, la quantité d'ions Fe^{2+} dosée est égale à 5 fois la quantité d'ions permanganate apportés à l'équivalence :

$$n_{\text{Fe}^{2+}} = 5C_{\text{MnO}_4^-}V_E$$

Cette quantité était contenue dans le prélèvement de volume $V_S = 20,0 \text{ mL}$ de la solution (S). Celle-ci a donc pour concentration :

$$C_{\text{Fe},S} = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}}{V_S} = 5C_{\text{MnO}_4^-} \cdot \frac{V_E}{V_S}$$

On trouve :

$$C_{\text{Fe},S} = 0,051 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

L'alliage se retrouvant intégralement dissous dans les $V_0 = 500 \text{ mL}$ de la solution (S) préparée au départ, on en déduit la quantité totale de fer présente dans l'alliage était :

$$n_{\text{Fe},alliage} = C_{\text{Fe},S}V_0$$

La masse de fer correspondante est donc :

$$m_{\text{Fe},alliage} = n_{\text{Fe},alliage} \cdot M(\text{Fe}) = C_{\text{Fe},S}V_0M(\text{Fe}) = 1,43 \text{ g}$$

... d'où le pourcentage massique de fer dans l'alliage :

$$\% \text{Fe} = \frac{m_{\text{Fe},alliage}}{m_{alliage}} \times 100 = 87 \%$$

B) Détermination de la teneur en manganèse

13) Une dilution par 20 signifie qu'on prélève un volume de solution mère et qu'on l'étend avec de l'eau distillée de telle sorte que le volume final soit multiplié par 20, et donc la concentration divisée par 20.

On veut ici un volume final de 200 mL, il faut donc prélever $\frac{200}{20} = 10 \text{ mL}$ de solution mère.

Le mode opératoire est le suivant :

- on prélève la solution mère avec une **pipette jaugée de 10 mL**, préalablement rincée avec un peu de solution mère ;
- on introduit ce prélèvement dans une **fiolle jaugée**, préalablement rincée à l'eau distillé ;
- on ajoute de l'eau distillée en s'arrêtant un peu avant le trait de jauge. On agite pour homogénéiser.
- on réalise la mise au trait, puis on agite à nouveau pour homogénéiser.

14) La **précision optimale** d'un spectrophotomètre UV-visible usuel est obtenue pour une absorbance comprise entre 0,1 et 1, voire 2 (pour des raisons de sensibilité du détecteur et de réglage du « blanc »).

Si la solution n'avait pas été diluée 20 fois, son absorbance serait environ 20 fois plus grande, donc très largement supérieure à 2 ! La solution serait donc quasiment opaque et les mesures trop imprécises.

15) Le fait que l'absorbance A soit proportionnelle à la concentration est établi par la **loi de Beer-Lambert** :

$$A = \epsilon \cdot \ell \cdot C$$

... où ϵ est le **coefficient d'absorption molaire de l'ion permanganate** à la longueur d'onde choisie, ℓ la longueur optique de la cuve et C la concentration en ions permanganate.

On détermine la pente de la courbe fournie. Par identification, il s'agit du produit $\epsilon \cdot \ell$.

On trouve :

$$\text{pente} = \frac{1,3 - 0}{(5,0 - 0) \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 2,6 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} = \epsilon \cdot \ell$$

On trouve :

$$\epsilon = \frac{2,6 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}}{\ell} = 2,6 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Remarque : éviter les unités fantaisistes pour la constante ϵ . Il n'est pas non plus utile de la convertir en unités SI. $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ est l'unité habituellement utilisée.

16) $A(S') = 0,94$: on applique la loi de Beer-Lambert, avec la pente $\epsilon \cdot \ell$ maintenant connue, ou bien on réalise une lecture graphique pour trouver :

$$C_{Mn,S'} = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Avant dilution par 20, la solution S avait donc une concentration :

$$C_{Mn,S} = C_{Mn,S'} \times 20 = 7,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

17) L'alliage se retrouvant intégralement dissous dans les $V_0 = 500 \text{ mL}$ de la solution (S) préparée au départ, on en déduit la quantité totale de manganèse présente dans l'alliage était :

$$n_{Mn,alliage} = C_{Mn,S} V_0$$

La masse de manganèse correspondante est donc :

$$m_{Mn,alliage} = n_{Mn,alliage} \cdot M(\text{Mn}) = C_{Mn,S} V_0 M(\text{Mn}) = 0,20 \text{ g}$$

... d'où le pourcentage massique de manganèse dans l'alliage :

$$\% \text{Fe} = \frac{m_{Fe, \text{manganèse}}}{m_{alliage}} \times 100 = 12 \%$$

Exercice III: La fluorine

18) Nombre d'ions Ca^{2+} par maille : $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$

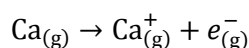
Les sites tétraédriques étant situés au centre de chacun des « petits cubes » (cubes obtenus en divisant la maille cubique en huit cubes égaux par des plans parallèles aux faces et passant par le centre), ils sont au nombre de 8.

La formule brute de la fluorine étant CaF_2 , les ions fluorure F^- sont deux fois plus nombreux que les ions Ca^{2+} . Il y a donc 8 ions F^- par maille, soit autant que d'interstices tétraédriques :

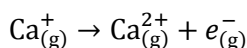
Les ions fluorure occupent tous les sites tétraédriques.

Détermination de l'énergie réticulaire de CaF_2

19) L'énergie de première ionisation du calcium est l'énergie interne standard $\Delta_r U^0$ à 0 K de la réaction d'ionisation en phase gazeuse :



L'énergie de deuxième ionisation du calcium est l'énergie interne standard $\Delta_r U^0$ à 0 K de la réaction d'ionisation de Ca^+ en phase gazeuse :

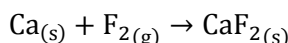


Pour tous les éléments du tableau périodique, arracher un deuxième électron est toujours plus coûteux en énergie que d'arracher le premier. On peut suggérer deux interprétations qualitatives :

- lorsqu'on arrache un deuxième électron, on le fait à partir d'un cation, c'est-à-dire une espèce chargée positivement, qui retient a priori davantage un électron que l'atome neutre ;
- dans Ca^+ , il y a un électron de moins que dans Ca ; la répulsion des électrons entre eux est donc plus faible ; l'attraction du noyau pour l'électron externe se fait donc davantage ressentir.

20) À 298 K, l'état standard de référence du calcium est le métal calcium, solide pur, et l'état standard de référence du fluor est le gaz difluor (gaz parfait pur).

L'enthalpie standard de formation de la fluorine est l'enthalpie standard de la réaction qui forme la fluorine à partir de ses éléments constitutifs pris dans leur état standard de référence, c'est-à-dire $\Delta_r H^0$ de :



21) On exprime l'enthalpie standard de réaction :

$$\Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i H_i^0$$

Or le lien entre l'enthalpie et l'énergie interne (pour une mole d'un constituant dans l'état standard) est :

$$H_i^0 = U_i^0 + P^0 V_i^0$$

Donc :

$$\Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i U_i^0 + P^0 \sum_i \nu_i V_i^0 = \Delta_r U^0 + P^0 \Delta_r V^0$$

L'écart entre $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r U^0$ est donc le terme $P^0 \Delta_r V^0$. Pour la réaction $\text{CaF}_{2(s)} \rightarrow \text{Ca}_{(g)}^{2+} + 2\text{F}_{(g)}^-$, le volume de réaction est :

$$\Delta_{r\text{ét}} V = 3V_{GP}^0 - V_{\text{CaF}_2}^0$$

... où V_{GP}^0 est le volume molaire standard d'un gaz parfait (tous les gaz sont parfaits dans l'état standard) et $V_{\text{CaF}_2}^0$ est le volume molaire de la fluorine.

$$\Delta_{r\text{ét}} H^0 = \Delta_{r\text{ét}} U^0 + 3P^0 V_{GP}^0 - P^0 V_{\text{CaF}_2}^0$$

Or pour un gaz parfait, $P^0 V_{GP}^0 = RT$, donc :

$$\Delta_{r\text{ét}} H^0 = \Delta_{r\text{ét}} U^0 + 3RT - P^0 V_{\text{CaF}_2}^0$$

Lorsque $T = 0$ K, on trouve donc :

$$\Delta_{r\text{ét}} H^0 = \Delta_{r\text{ét}} U^0 - P^0 V_{\text{CaF}_2}^0$$

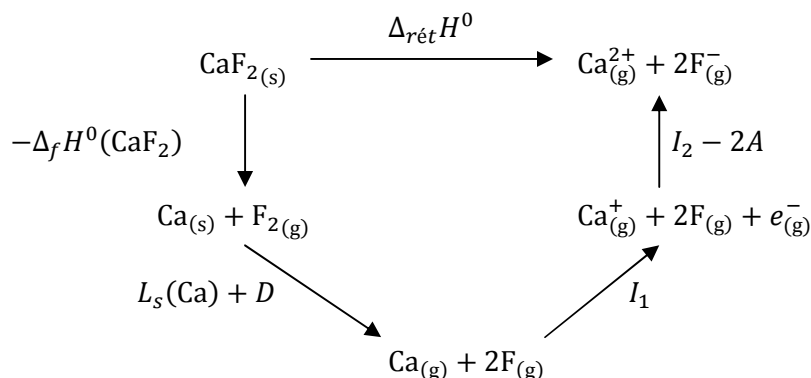
Le volume molaire d'un solide étant de l'ordre de grandeur de 10^{-5} à $10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, le produit $P^0 V_{\text{CaF}_2}^0$ est de l'ordre de grandeur de 1 à $10 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$. Or les énergies réticulaires mettent en jeu des interactions ioniques, et se comptent en **milliers** de $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$! Il est donc clair que le terme $P^0 V_{\text{CaF}_2}^0$ est négligeable devant $\Delta_{r\text{ét}} U^0$ ou $\Delta_{r\text{ét}} H^0$. Finalement :

$$\boxed{\Delta_{r\text{ét}} H^0 \approx \Delta_{r\text{ét}} U^0 \text{ à } 0 \text{ K}}$$

22) L'approximation consistant à négliger les variations de $\Delta_r H^0$ avec la température est

$$\boxed{\text{l'approximation d'Ellingham}}$$

23) On construit un cycle de réactions chimiques faisant apparaître la réaction définissant l'énergie réticulaire, ainsi que les réactions correspondant aux données fournies :



Remarque : Le cycle est réalisée à 298 K, mais on utilise les donn ees dont on dispose à 0 K par approximation d'Ellingham (question 22). On assimile également enthalpie et énergie interne standard de r eaction pour certaines donn ees (question 21).

Le parcours du cycle nous permet d'établir :

$$\Delta_{r\acute{e}t}H^0 = -\Delta_f H^0(\text{CaF}_2) + L_s(\text{Ca}) + D + I_1 + I_2 - 2A$$

24) Application numérique :

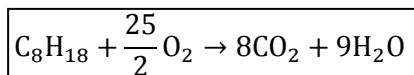
$$\Delta_{r\acute{e}t}H^0 = 2610 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

On constate une diminution de l'enthalpie réticulaire de CaX_2 quand on descend dans la colonne des halogènes ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). L'énergie réticulaire étant l'énergie nécessaire pour dissocier un cristal en ses ions consécutifs, cela traduit la diminution de la force de la liaison ionique entre le calcium et l'halogène.

Ceci peut s'interpréter par la baisse de l'électronégativité quand on descend dans la colonne des halogènes, qui implique une diminution de la différence d'électronégativité $\chi(X) - \chi(\text{Ca})$, donc du caractère ionique des liaisons.

Exercice IV: Combustion d'un carburant

25)  quation chimique de la r eaction de combustion de l'octane



Remarque : l'énoncé indique « d'une mole d'octane » ; en toute rigueur, il devrait dire « avec un nombre stœchiométrique de -1 pour l'octane »...

26) On applique la loi de Hess   298 K :

$$\Delta_r H_{298}^0 = \sum_i \Delta_f H_i^0 = 8\Delta_f H_{\text{CO}_2}^0 + 9\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}}^0 - \Delta_f H_{\text{C}_8\text{H}_{18}}^0 - \frac{25}{2}\Delta_f H_{\text{O}_2}^0$$

Le dioxygène gazeux est l'état standard de référence de l'élément oxygène, donc $\Delta_f H_{\text{O}_2}^0 = 0$. Les autres enthalpies standard de formation se lisent dans le tableau de donn ees fourni :

$$\Delta_r H_{298}^0 = -5910 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

27) On applique la loi de Kirchhoff :

$$\Delta_r H_{673}^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^{673} \Delta_r C_p^0 \cdot dT$$

Les capacités calorifiques des gaz étant très peu dépendantes de la pression et de la composition, on les assimile à leurs valeurs standard. On les suppose également indépendantes de la température, comme le précise l'énoncé. D'où :

$$\Delta_r H_{673}^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \left(8C_{p,m\text{CO}_2} + 9C_{p,m\text{H}_2\text{O}} - C_{p,m\text{C}_8\text{H}_{18}} - \frac{25}{2}C_{p,m\text{O}_2} \right) \times (673 - 298)$$

La capacité calorifique du dioxygène n'est pas fournie dans l'énoncé. On sait cependant que pour un gaz diatomique, sur une large gamme de température au voisinage de la température ambiante, les molécules ont trois degrés de liberté de translation, et deux de rotation, d'où $C_{v,m} \approx \frac{5}{2}R$ et $C_{p,m} \approx \frac{7}{2}R \approx 29 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

On peut maintenant calculer :

$$\Delta_r H_{673}^0 = -5891 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

28) La combustion est isobare ; comme il n'y a pas d'autre travail que les forces pressantes, la variation d'enthalpie est égale à la chaleur échangée. De plus, la transformation est adiabatique, il n'y a pas d'échange de chaleur :

$$\Delta H = Q = 0$$

On peut fictivement décomposer la transformation en deux étapes fictives isobares :

- une étape 1, où la réaction chimique se produit à la température constante 673 K. Une telle étape échange la chaleur $Q_1 = \Delta H(\text{étape 1})$;

- une étape 2, où la température du système s'élève sans réaction chimique, pour arriver à l'état final de la transformation. Cette étape échange $Q_2 = \Delta H(\text{étape 2})$

L'enthalpie est une fonction d'état, donc $\Delta H = \Delta H(\text{étape 1}) + \Delta H(\text{étape 2}) = Q_1 + Q_2 = 0$

On en déduit : $Q_2 = -Q_1$, c'est-à-dire :

La chaleur libérée ($-Q_1$) par la réaction chimique sert intégralement à échauffer (Q_2) les produits de la réaction.

29) Quantités apportées :

$$\text{octane : } n' = 0,0002 \text{ mol}$$

$$\text{O}_2 : 0,20n = 0,0080 \text{ mol}$$

$$\text{N}_2 : 0,80n = 0,0320 \text{ mol}$$

On fait un bilan de matière de la réaction de combustion considérée totale. On obtient la composition finale du système :

$$\text{O}_2 : 0,0080 - \frac{25}{2}n' = 0,0055 \text{ mol}$$

$$\text{CO}_2 : 8n' = 0,0016 \text{ mol}$$

$$\text{H}_2\text{O} : 9n' = 0,0018 \text{ mol}$$

$$\text{N}_2 : 0,0320 \text{ mol}$$

30) La transformation étant décomposée comme expliqué dans la question 28, on exprime :

$$\Delta H(\text{étape 1}) = \int_0^{\xi_{max}} \Delta_r H \cdot d\xi$$

L'enthalpie de réaction dépend très peu, notamment en phase gazeuse, de la composition et de la pression. On assimile donc $\Delta_r H$ à $\Delta_r H^0$, d'où :

$$\Delta H(\text{étape 1}) \approx \Delta_r H_{673}^0 \times \xi_{max} = (-5837 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) \times (0,0002 \text{ mol}) \approx -1,2 \text{ kJ}$$

Puis on exprime :

$$\Delta H(\text{étape 2}) = \int_{673}^{T_1} C_p \cdot dT$$

Les capacités calorifiques étant supposées indépendantes de la température :

$$\Delta H(\text{étape 2}) = C_p \times (T_1 - 673)$$

Il reste à calculer la capacité calorifique du système après réaction (composition encadrée à la question précédente). On utilise pour cela la relation d'Euler pour les grandeurs extensives :

$$C_p = (0,0055 \text{ mol}) \times C_{p,m_{O_2}} + (0,0016 \text{ mol}) \times C_{p,m_{CO_2}} + (0,0018 \text{ mol}) \times C_{p,m_{H_2O}} \\ + (0,0320 \text{ mol}) \times C_{p,m_{N_2}}$$

Le diazote est, comme le dioxygène, un gaz diatomique, on peut donc estimer : $C_{p,m_{N_2}} \approx \frac{7}{2}R \approx 29 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

D'où la capacité calorifique du système :

$$C_p = 1,2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

Bilan :

$$\Delta H = \Delta H(\text{étape 1}) + \Delta H(\text{étape 2}) = 0 \\ -1,2 \text{ kJ} + (1,2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}) \times (T_1 - 673) = 0 \\ T_1 - 673 \approx \frac{1200}{1,2} = 1000 \text{ K}$$

Finalement :

$$T_1 \approx 1673 \text{ K}$$

Remarque : en raison du manque de précision sur certaines données, notamment n' , les deux derniers zéros dans l'écart $T_1 - 673 \approx 1000 \text{ K}$ ne sont pas significatifs. On ne peut donc pas garantir non plus les chiffres « 73 » dans la réponse $T_1 \approx 1673 \text{ K}$.