

## Corrigé du TD T1

### Application du 1<sup>er</sup> principe de la thermodynamique aux systèmes physico-chimiques

#### OCM DE COURS

1/ **Faux** : ce ne serait vrai que si la transformation était également adiabatique.

2/ **Faux** :  $(dH)_P = C_P \times dT + \Delta_r H^\circ \times d\xi = \delta Q_P = 0$  lors d'une transformation élémentaire, donc  $dT = -\frac{\Delta_r H^\circ}{C_P} d\xi > 0$  pour une réaction exothermique.

3/ **Faux** : il faut que la réaction soit également isobare, ou du moins considérer la relation entre deux états d'équilibres lors d'une réaction monobare. Néanmoins, elle reste encore « grossièrement » approximative si la pression ne varie pas trop.

4/ **Vrai**                    5/ **Vrai** : à 100 °C,  $\Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) - H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) > 0$ .

6/ **Vrai** : il faut tenir compte des changements d'états, sauf exceptions dues à des conventions historiques (par exemple pour  $\text{O}_2$ ).

#### EXERCICES DE COMPETENCES

##### EXERCICE 1 : DISSOCIATION DU METHOXYMETHANE EN PHASE GAZEUSE

La réaction est isochore et isotherme, donc :  $P = \left(\frac{RT}{V}\right) \times n_{\text{tot gaz}} \propto n_{\text{tot gaz}}$ .

1/ Les variables intensives sont la température  $T$  et la pression  $P$ , alors que le volume  $V$  est une variable extensive.

2/ En début de réaction :  $n_{\text{tot}}^\circ = n_{\text{Me}_2\text{O}}^\circ = P_0 \times \frac{V}{RT}$ , avec  $P_0$  en Pa,  $V$  en  $\text{m}^3$ ,  $T$  en K et  $n_{\text{Me}_2\text{O}}^\circ$  en mol. AN :  $n_{\text{Me}_2\text{O}}^\circ \approx 1,03 \text{ mmol}$

3/ On construit tout d'abord un tableau d'avancement molaire (en mol) :

	$\text{Me}_2\text{O}(\text{g})$	=	$\text{CH}_4(\text{g})$	+	$\text{CO}(\text{g})$	+	$\text{H}_2(\text{g})$	GAZ TOTAL
$t = 0$	$n_{\text{tot}}^\circ$		0		0		0	$n_{\text{tot}}^\circ$
$t = 510 \text{ s}$	$n_{\text{tot}}^\circ(1 - \tau)$		$n_{\text{tot}}^\circ \tau$		$n_{\text{tot}}^\circ \tau$		$n_{\text{tot}}^\circ \tau$	$n_{\text{tot}}^\circ(1 + 2\tau)$

Ainsi :  $P(510\text{s})/P_0 = n_{\text{tot}}(510\text{s})/n_{\text{tot}}^\circ = 1 + 2\tau$  où  $\tau$  est le taux de dissociation du méthoxyméthane à 510 s.

D'où :  $\tau = \frac{P(510\text{s}) - P_0}{2 P_0}$  AN :  $\tau \approx 0,514$ .

##### EXERCICE 2 : REACTIONS DE FORMATION

1/ **Non** :  $\text{CO}(\text{g})$  n'est pas un ESR (de quel élément le serait-il ??).

2/ **Non** : le coefficient stœchiométrique de  $\text{NH}_3$  devrait être 1 et non 2.

3/ **Non** : l'ESR du carbone est le carbone graphite à 298 K. Par contre, rien n'interdit d'écrire la réaction de formation de  $\text{CO}_2(\text{s})$  même s'il n'est pas stable à 298 K.

4/ **Non** : l'ESR de O à 298 K est le dioxygène gazeux et non  $\text{O}_3(\text{g})$ .

5/ **Non** : l'état standard de référence de  $\text{Cl}_2$  à 298 K (comme à toute température d'ailleurs) est  $\text{Cl}_2(\text{g})$ .

##### EXERCICE 3 : CHALEUR DE REACTION

1/  $\text{Mg}(\text{s})$  et  $\text{O}_2(\text{g})$  sont respectivement les états standard de référence des éléments Mg et O à 298 K. Ainsi,  $\Delta_f H^\circ(\text{Mg}(\text{s})) = \Delta_f H^\circ(\text{O}_2(\text{g})) = 0 \text{ J mol}^{-1}$ .

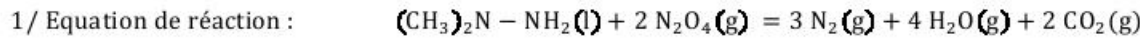
2/ La réaction est la réaction de formation de  $\text{MgO}(\text{s})$  donc, à 298 K :  $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{MgO}(\text{s})) \approx -601,7 \text{ kJ mol}^{-1} < 0$ .

La réaction est donc exothermique. Or, la réaction étant isobare et isotherme, on a  $\Delta H \approx \Delta_r H^\circ \cdot \Delta \xi < 0$ , et d'autre part  $\Delta H = Q_P$ , donc  $Q_P < 0$  : le transfert thermique se fait effectivement du système vers l'extérieur.

3/ Pour cette réaction, entre l'état initial et l'état final (équilibre thermomécanique) :  $Q_P = \Delta H = \Delta_r H^\circ \Delta \xi < 0$  : le transfert thermique effectif se fait du système vers l'extérieur (réaction exothermique).

4/  $\Delta \xi = \xi^f = n_{MgO(s)}^f = m_{MgO(s)}^f / M_{MgO}$ . Donc :  $Q_P = \Delta_r H^\circ \times m_{MgO(s)}^f / M_{MgO}$ . AN :  $Q_P \approx -14,9 \text{ MJ}$ .

**EXERCICE 4 : PROPULSION SPATIALE**



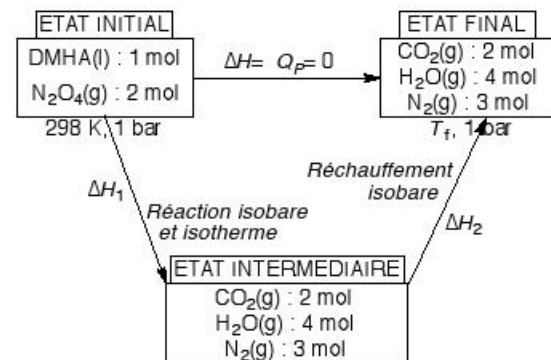
A 298 K, d'après la loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ = 2 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) + 4 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) + 3 \Delta_f H^\circ(\text{N}_2(\text{g})) - 2 \Delta_f H^\circ(\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})) - \Delta_f H^\circ((\text{CH}_3)_2\text{N} - \text{NH}_2(\text{l}))$$

$$\Delta_r H^\circ = 2 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) + 4 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) - 2 \Delta_f H^\circ(\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})) - \Delta_f H^\circ((\text{CH}_3)_2\text{N} - \text{NH}_2(\text{l})) \approx -1766,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

2/ Pour trouver la température de fin de réaction maximale pour cette réaction exothermique, on raisonne sur une transformation quantitative, isobare, et adiabatique, hypothèse proche de la réalité si la réaction est suffisamment rapide. Alors,  $\Delta H = Q_P = 0$ .

On construit un cycle thermodynamique fictif sur lequel on peut calculer  $\Delta H$ , pour 1 mol de DMHA brûlée :



- $\Delta H_1 = \Delta_r H^\circ \times \Delta \xi = \Delta_r H^\circ$ . AN :  $\Delta H_1 \approx -(1766,9) \text{ kJ}$
- $\Delta H_2 = \int_{298}^{T_f} (2 \times C_{P,m}(\text{CO}_2(\text{g})) + 4 \times C_{P,m}(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) + 3 \times C_{P,m}(\text{N}_2(\text{g}))) dT \approx \int_{298}^{T_f} (292,0 + 0,07373 \cdot T) dT$  en  $\text{J mol}^{-1}$
- $\Delta H_2 \approx [292,0 \times (T_f - 298) + 0,03687 \times ((T_f)^2 - 8,880 \times 10^4)] \text{ J mol}^{-1}$

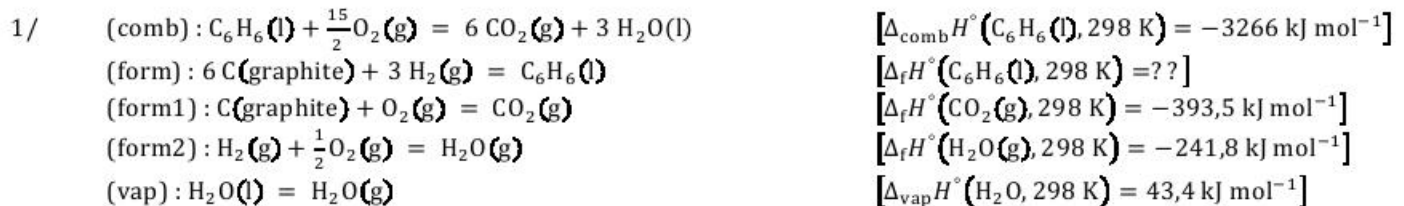
$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

$$\approx [292,0 \times (T_f - 298) + 0,03687 \times ((T_f)^2 - 8,880 \times 10^4)] - 1,7669 \times 10^6 \approx 0$$

La résolution de cette équation du second degré donne :  $T_f \approx 4167 \text{ K}$

En réalité, la température atteinte pour les gaz produits est beaucoup plus faible car la réaction n'est pas adiabatique.

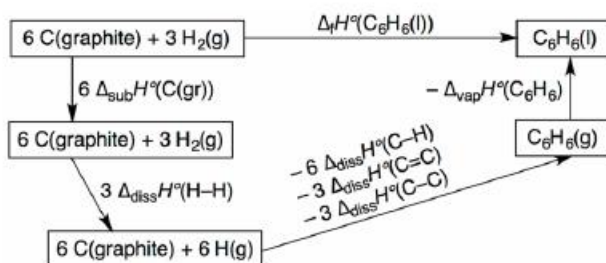
**EXERCICE 5 : ENERGIE DE RESONANCE DU BENZENE**



Or, (form) =  $6 \times$ (form1) +  $3 \times$ (form2) -  $3 \times$ (vap) - (comb). D'après la loi de Hess :

$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}), 298 \text{ K}) = 6 \times \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) + 3 \times \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) - 3 \times \Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_{\text{comb}} H^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}))$$

AN :  $\Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}), 298 \text{ K}) \approx 49,4 \text{ kJ mol}^{-1}$



2/ On établit un cycle thermodynamique molaire pour la réaction de formation isobare et isotherme de  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$  ( $P = P^\circ, T = 298 \text{ K}$ ).

D'après la loi de Hess :

$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}), 298 \text{ K}) = 6 \times \Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{C}(\text{gr})) + 3 \times \Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{H}-\text{H}) - 6 \times \Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{C}-\text{H}) - 3 \times \Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{C}=\text{C}) - 3 \times \Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{C}-\text{C}) - \Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{C}_6\text{H}_6)$$

AN :  $\Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}), 298 \text{ K}) \approx 245 \text{ kJ mol}^{-1}$

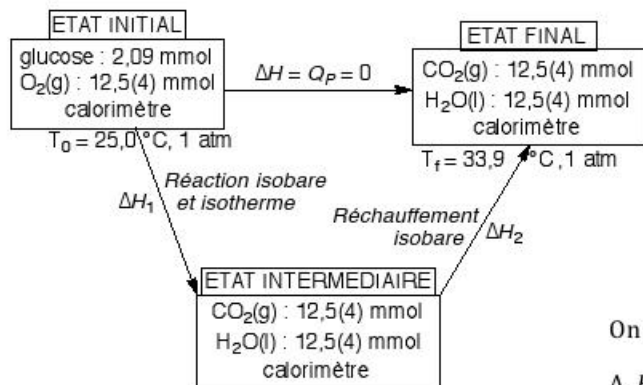
3/ Ce résultat est établi en supposant les électrons  $\pi$  localisés. La délocalisation électronique est donc responsable d'une stabilisation nette du benzène, appelée énergie de résonance :  $E_r = \Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}), 298 \text{ K}) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}), 298 \text{ K})$ . On trouve :  $E_r \approx 196 \text{ kJ mol}^{-1}$ , ce qui est assez conséquent !

### EXERCICE 6 : CHALEUR DE COMBUSTION DU GLUCOSE

1/ A pression constante, le système {calorimètre + eau} étant thermiquement isolé de l'extérieur :  $\Delta H = Q_P = Q_{\text{apporté par effet joule}} = P \Delta t = U I \Delta t$ . Or,  $\Delta H = (C + m_{\text{eau}} \times C_{P,\text{eau(l)}}) \times \Delta T$ . Donc :  $(C + m_{\text{eau}} \times C_{P,\text{eau(l)}}) \times \Delta T = U I \Delta t$  et :

$$C = \frac{U I \Delta t}{\Delta T} - m_{\text{eau}} \times C_{P,\text{eau(l)}} \approx 658 \text{ J K}^{-1}.$$

2/ La réaction a pour équation :  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}) + 6 \text{ O}_2(\text{g}) = 6 \text{ CO}_2(\text{g}) + 6 \text{ H}_2\text{O}(\text{l})$  et met en œuvre une quantité de matière  $n_{\text{glucose}} = m_{\text{glucose}}/M \approx 2,09 \text{ mmol}$ . La réaction étant isobare et le système adiabatique, la variation d'enthalpie est nulle. On calcule  $\Delta H = 0$  sur un chemin fictif :



- $\Delta H_1 = \Delta_r H^\circ \times \Delta \xi$
- $\Delta H_2 = \left( C + 6 \Delta \xi \times C_{P,m}(\text{CO}_2(\text{g})) + 6 \Delta \xi \times C_{P,m}(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) \right) \cdot (T_f - T_0)$

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0 \\ &= \Delta_r H^\circ \times \Delta \xi + \left( C + 6 \Delta \xi \times C_{P,m}(\text{CO}_2(\text{g})) + 6 \Delta \xi \times C_{P,m}(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) \right) \cdot (T_f - T_0) \end{aligned}$$

On trouve :

$$\Delta_r H^\circ = - \left( C/n_{\text{glucose}} + 6 C_{P,m}(\text{CO}_2(\text{g})) + 6 C_{P,m}(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) \right) \cdot (T_f - T_0)$$

$$\underline{\Delta_r H^\circ \approx -2,8 \text{ MJ mol}^{-1}}$$

### EXERCICES DE REFLEXION

#### EXERCICE 7 : AUTO-ENTRETIEN DE LA REACTION DE GRILLAGE DU GALENE

1/ A 298 K, d'après la loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{SO}_2(\text{g})) + \Delta_f H^\circ(\text{PbO}(\text{s})) - \frac{3}{2} \Delta_f H^\circ(\text{O}_2(\text{g})) - \Delta_f H^\circ(\text{PbS}(\text{s})) = \Delta_f H^\circ(\text{SO}_2(\text{g})) + \Delta_f H^\circ(\text{PbO}(\text{s})) - \Delta_f H^\circ(\text{PbS}(\text{s}))$$

$$\underline{\Delta_r H^\circ \approx -413,8 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

2/ On considère  $n_0 = 1 \text{ mol}$  de galène  $\text{PbS}(\text{s})$  et la quantité stœchiométrique de dioxygène, soit  $\frac{3}{2} n_0 = 1,5 \text{ mol}$  de  $\text{O}_2(\text{g})$  apportée avec  $\frac{80}{20} \times \frac{3}{2} n_0 = 6 n_0 = 6 \text{ mol}$  de diazote  $\text{N}_2(\text{g})$ . Afin de les porter de  $T_0 = 298 \text{ K}$  à la température du réacteur  $T_r = 1230 \text{ K}$ , il faut que la chaleur de réaction (exothermique) soit au moins égale, en valeur absolue, à  $Q_{\text{min}} = C_p \times (T_r - T_0)$  avec  $C_p = n_0 \times C_{P,m}(\text{PbS}(\text{s})) + \frac{3}{2} n_0 \times C_{P,m}(\text{O}_2(\text{g})) + 6 n_0 \times C_{P,m}(\text{N}_2(\text{g})) \approx 285 \text{ J K}^{-1}$ , soit à  $Q_{\text{min}} \approx 266 \text{ kJ}$ .

Or, le grillage de  $n_0 = 1 \text{ mol}$  de  $\text{PbS}(\text{s})$  libère  $|Q_{\text{réaction}}| = |\Delta_r H^\circ \times n_0| \approx 417,4 \text{ kJ} > Q_{\text{min}}$  à la température de réaction. On peut donc dire que la réaction serait auto-entretenu, et qu'on devrait même probablement évacuer la chaleur résiduelle pour empêcher la fusion du sulfure de plomb...

3/ Pour la valeur minimale  $x_m$  de la fraction molaire de galène dans le minerai, la réaction est tout juste auto-entretenu. On reprend le raisonnement précédent, partant toujours de  $n_0 = 1 \text{ mol}$  de galène  $\text{PbS}(\text{s})$ , de la quantité stœchiométrique de dioxygène, soit  $\frac{3}{2} n_0 = 1,5 \text{ mol}$  de  $\text{O}_2(\text{g})$  apportée avec  $\frac{80}{20} \times \frac{3}{2} n_0 = 6 n_0 = 6 \text{ mol}$  de diazote  $\text{N}_2(\text{g})$ . Cette fois-ci, s'ajoute  $\frac{(1-x_m)}{x_m} n_0 \text{ mol}$  de gangue à réchauffer également.

A la limite, on utilise  $|Q_{\text{réaction}}|$  pour réchauffer tous les réactifs introduits, de sorte que :



$$|Q_{\text{réaction}}| = C_p' \times (T_f - T_0) \text{ avec } C_p' = n_0 \times C_{p,m}^\circ(\text{PbS}(s)) + \frac{3}{2} n_0 \times C_{p,m}^\circ(\text{O}_2(g)) + 6 n_0 \times C_{p,m}^\circ(\text{N}_2(g)) + \frac{(1-x_m)}{x_m} n_0 \times C_{p,m}^\circ(\text{gangue})$$

On trouve l'équation suivante :  $\frac{(1-x_m)}{x_m} \approx 3,26$  soit  $x_m \approx 23,5\%$ . Même un minerais assez pauvre en galène peut donc permettre la réaction sans apport d'énergie extérieure, dans l'hypothèse d'un réacteur adiabatique...

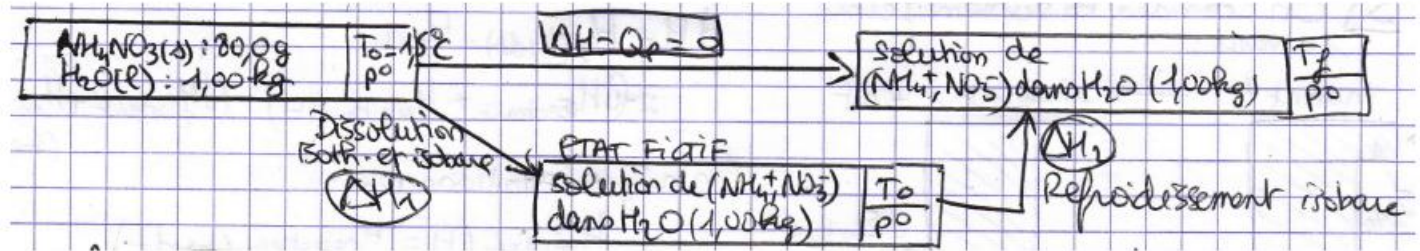
**EXERCICE 8 : DISSOLUTION DU NITRATE D'AMMONIUM**

**Analyse**

La réaction de dissolution du nitrate d'ammonium est endothermique et va donc abaisser la température de la phase aqueuse. On peut alors se demander si cette solution se congèlera ; ce ne sera le cas si la température s'abaisse suffisamment, c'est-à-dire si elle atteint le seuil de congélation à  $T_{\text{fus}} = T_{\text{fus}}^* - \frac{K \cdot n}{m_{\text{solvant}}}$  avec  $T_{\text{fus}}^* = 0^\circ\text{C}$ ,  $m_{\text{solvant}} = 1,00\text{ kg}$  (masse de 1L d'eau liquide) et  $n = 2 \times n_{\text{NH}_4\text{NO}_3}^0 = 2 \times \frac{m_{\text{NH}_4\text{NO}_3}^0}{M_{\text{NH}_4\text{NO}_3}} \approx 2,00\text{ mol}$  (attention, il y a  $n_{\text{NH}_4\text{NO}_3}^0$  de soluté  $\text{NH}_4^+$  ET  $n_{\text{NH}_4\text{NO}_3}^0$  de soluté  $\text{NO}_3^-$  en solution !). On trouve :  $T_{\text{fus}} \approx -3,72^\circ\text{C}$ .

**Hypothèse 1 :  $T_f > T_{\text{fus}}$  (eau liquide en fin de dissolution)**

Calculons  $T_f$  dans cette hypothèse et voyons si cela mène à une contradiction. On construit pour cela un cycle thermodynamique, en supposant la transformation (isobare) adiabatique :  $\Delta H = Q_p = 0$ .



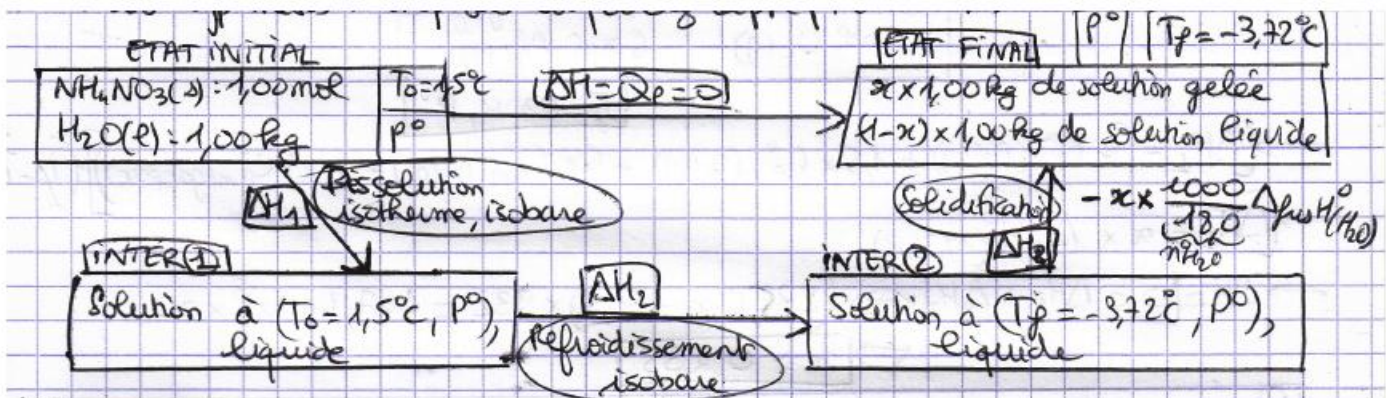
$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$  où :

- $\Delta H_1 = \Delta_{\text{sol}} H^\circ \times \Delta \xi$  avec  $\Delta \xi = 1,00\text{ mol}$ , donc  $\Delta H_1 \approx 25,7\text{ kJ}$
- si l'on assimile la solution obtenue au seul solvant initialement présent :  $\Delta H_2 \approx m_{\text{solvant}} \times C_{p,\text{eau}}^\circ \times (T_f - T_0)$  soit numériquement :  $\Delta H_2 \approx [4,18 \times (T_{f/^\circ\text{C}} - 1,5)]\text{ kJ}$

Ainsi :  $4,18 \times (T_{f/^\circ\text{C}} - 1,5) = -25,7$  d'où  $T_f \approx -4,65^\circ\text{C} < T_{\text{fus}}$  : contradiction. L'hypothèse 1 est donc fautive.

**Hypothèse 2 :  $T_f = T_{\text{fus}} = -3,72^\circ\text{C}$  (une partie de l'eau liquide s'est solidifiée)**

Appelons  $x < 1$  la fraction (molaire ou massique) d'eau passée à l'état solide. Avec les hypothèses du paragraphe précédent, on construit un cycle thermodynamique fictif pour calculer la variation d'enthalpie du système :





$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 0 \text{ où :}$$

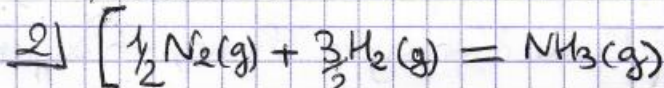
- $\Delta H_1 = \Delta_{\text{sol}} H^\circ \times \Delta \xi$  avec  $\Delta \xi = 1,00 \text{ mol}$ , donc  $\Delta H_1 \approx 25,7 \text{ kJ}$
- si l'on assimile la solution obtenue au seul solvant initialement présent :  $\Delta H_2 \approx m_{\text{solvant}} \times c_{p,\text{eau}}^\circ \times (T_{\text{fus}} - T_0)$  soit numériquement :  $\Delta H_2 \approx -21,8 \text{ kJ}$
- $\Delta H_3 = -x \cdot \frac{m_{\text{solvant}}}{M_{\text{eau}}} \Delta_{\text{fus}} H^\circ (\text{H}_2\text{O}) \approx [-334 x] \text{ kJ}$

On a donc :  $25,7 - 21,8 - 334 x \approx 0$  donc :  $x \approx 1,2 \%$ . Il n'y a pas de contradiction avec l'hypothèse de départ.

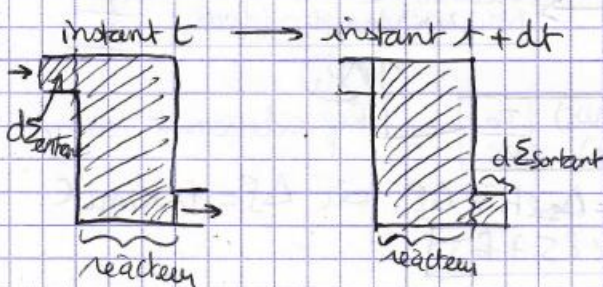
**Conclusion finale : La température finale de la solution est de  $-3,72^\circ \text{C}$ , avec environ 12 g d'eau qui s'est congelée.**

### EXERCICE 9 : UTILISATION D'UN REACTEUR OUVERT EN CALORIMETRIE

1) Le système est bouclé : en sortie de réacteur, les gaz sont partiellement séparés,  $\text{NH}_3$  récupéré et l'excès de  $\text{N}_2$  et  $\text{H}_2$  réinjectés en entrée du réacteur.



3) On considère le système fermé suivant :



$$\begin{aligned} dH &= H_{\Sigma}(t+dt) - H_{\Sigma}(t) \\ &= -dH_{\text{entrant}} + H_{\text{réacteur}}(t) + (dH_{\text{sortant}} + H_{\text{réacteur}}(t+dt)) \end{aligned}$$

En régime stationnaire :

$$H_{\text{réacteur}}(t) = H_{\text{réacteur}}(t+dt)$$

$$\Rightarrow dH = dH_{\text{sortant}} - dH_{\text{entrant}}$$

Or, ce système est soumis à une transformation isobare et supposée adiabatique (calorifuge). En l'absence de dérivatisation, et comme les masses d'entrée et de sortie sont très proches :

$$dH = \delta Q_p = 0 \Rightarrow [dH_{\text{entrant}} = dH_{\text{sortant}}] : \text{il y a conservation de l'enthalpie entrante } \rightarrow \text{ sortante pendant une unité de temps } dt.$$

4) On considère une transformation élémentaire du système entre  $t$  et  $t+dt$ .

$\rightarrow$  matière entrante à  $T_E = 500 \text{ K}$  :

$$\begin{cases} F_{\text{H}_2, E} dt \text{ de } \text{H}_2(\text{g}) \\ F_{\text{N}_2, E} dt \text{ de } \text{N}_2(\text{g}) \\ F_{\text{NH}_3, E} dt \text{ de } \text{NH}_3(\text{g}) \end{cases}$$

$\rightarrow$  matière sortante à  $T_S = 805 \text{ K}$  :

$$\begin{cases} F_{\text{H}_2, S} dt \text{ de } \text{H}_2(\text{g}) \\ F_{\text{N}_2, S} dt \text{ de } \text{N}_2(\text{g}) \\ F_{\text{NH}_3, S} dt \text{ de } \text{NH}_3(\text{g}) \end{cases}$$

$$\Rightarrow dH = 0 = \left[ F_{\text{H}_2, E} dt \times H_m^\circ(\text{H}_2(\text{g}), T_E) + F_{\text{N}_2, E} dt \times H_m^\circ(\text{N}_2(\text{g}), T_E) + F_{\text{NH}_3, E} dt \times H_m^\circ(\text{NH}_3(\text{g}), T_E) \right] \\ + \left[ F_{\text{H}_2, S} dt \times H_m^\circ(\text{H}_2(\text{g}), T_S) + F_{\text{N}_2, S} dt \times H_m^\circ(\text{N}_2(\text{g}), T_S) + F_{\text{NH}_3, S} dt \times H_m^\circ(\text{NH}_3(\text{g}), T_S) \right]$$



$$\begin{aligned}
 \text{Or, } H_m^\circ(i, T_S) &= H_m^\circ(i, T_E) + C_{p,m}^\circ (T_S - T_E) \\
 \Rightarrow 0 &= H_m^\circ(\text{H}_2(\text{g}), T_E) (F_{\text{H}_2, S} - F_{\text{H}_2, E}) + H_m^\circ(\text{N}_2(\text{g}), T_E) (F_{\text{N}_2, S} - F_{\text{N}_2, E}) + H_m^\circ(\text{NH}_3(\text{g}), T_E) (F_{\text{NH}_3, S} - F_{\text{NH}_3, E}) \\
 &\quad + (T_S - T_E) [C_{p,m}^\circ(\text{H}_2(\text{g})) F_{\text{H}_2, S} + C_{p,m}^\circ(\text{N}_2(\text{g})) F_{\text{N}_2, S} + C_{p,m}^\circ(\text{NH}_3(\text{g})) F_{\text{NH}_3, S}] \\
 \text{Or, } F_{\text{H}_2, S} - F_{\text{H}_2, E} &= -\frac{3}{2} (F_{\text{NH}_3, S} - F_{\text{NH}_3, E}) \text{ et } F_{\text{N}_2, S} - F_{\text{N}_2, E} = -\frac{1}{2} (F_{\text{NH}_3, S} - F_{\text{NH}_3, E}) \\
 \Rightarrow 0 &= (F_{\text{NH}_3, S} - F_{\text{NH}_3, E}) \left( H_m^\circ(\text{NH}_3(\text{g}), T_E) - \frac{3}{2} H_m^\circ(\text{H}_2(\text{g}), T_E) - \frac{1}{2} H_m^\circ(\text{N}_2(\text{g}), T_E) \right) \\
 &\quad + (T_S - T_E) [C_{p,m}^\circ(\text{H}_2(\text{g})) F_{\text{H}_2, S} + C_{p,m}^\circ(\text{N}_2(\text{g})) F_{\text{N}_2, S} + C_{p,m}^\circ(\text{NH}_3(\text{g})) F_{\text{NH}_3, S}] \\
 \Rightarrow \Delta_r H^\circ(500\text{K}) &= - \frac{(T_S - T_E) [C_{p,m}^\circ(\text{H}_2(\text{g})) F_{\text{H}_2, S} + C_{p,m}^\circ(\text{N}_2(\text{g})) F_{\text{N}_2, S} + C_{p,m}^\circ(\text{NH}_3(\text{g})) F_{\text{NH}_3, S}]}{F_{\text{NH}_3, S} - F_{\text{NH}_3, E}} \\
 \text{A.N.: } \Delta_r H^\circ(500\text{K}) &\approx -46 \text{ kJ mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

**EXERCICE 10 : LA MAGNESIE**

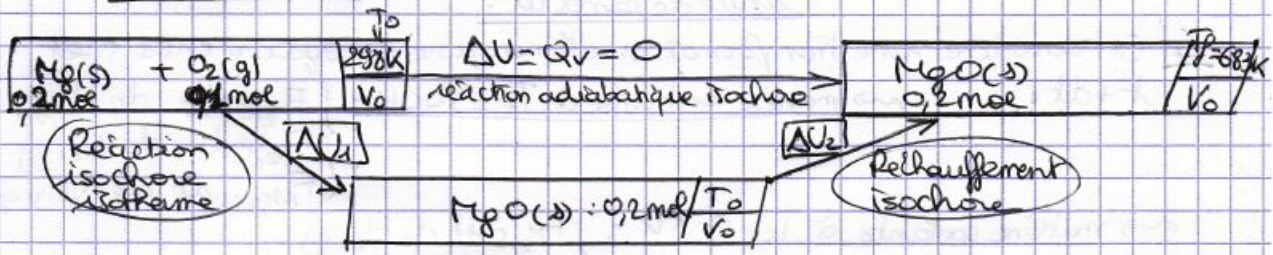
1) La réaction est largement endothermique, sinon elle se produirait facilement!  
 $\Rightarrow \Delta_{\text{net}} H^\circ = +389 \text{ kJ mol}^{-1}$

2) Pour un système dense,  $H = U + PV$ . Or,  $V_m^{\text{gaz}} \gg V_m^{\text{liq}} \text{ et } V_m^{\text{sol}} \Rightarrow H \approx U + P V^{\text{gaz}}$   
 Dans le modèle des GP,  $P V^{\text{gaz}} = n_{\text{gaz}} RT \Rightarrow H \approx U + n_{\text{gaz}} RT$   
 En dérivant par rapport à  $\xi$ :  $\Delta_r H = \Delta_r U + RT \times \frac{\partial n_{\text{gaz}}}{\partial \xi}$ . Or,  $n_{\text{gaz}} = \sum_{i, \text{gaz}} \nu_i$   
 $\Rightarrow \frac{\partial n_{\text{gaz}}}{\partial \xi} = \sum_{i, \text{gaz}} \frac{\partial \nu_i}{\partial \xi} = \sum_{i, \text{gaz}} \nu_i$  car  $dn_i = \nu_i d\xi$   
 $\Rightarrow \Delta_r H = \Delta_r U + \sum_{i, \text{gaz}} \nu_i RT \Rightarrow \Delta_r H^\circ = \Delta_r U^\circ + \left( \sum_{i, \text{gaz}} \nu_i \right) RT$

3) Lors d'une réaction chimique en réacteur adiabatique isochore:  $\Delta U = Q_V = 0$

• Pour une réaction chimique isochore et isotherme:  
 $dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, \xi} dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, \xi} dV + \left( \frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T, V} d\xi = \left( \frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T, V} d\xi \approx \left( \frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T, P} d\xi = \Delta_r U d\xi$

On peut écrire, si  $P \approx P^\circ$  et les constituants sont proches de l'état standard:  
 $dU \approx \Delta_r U^\circ d\xi$



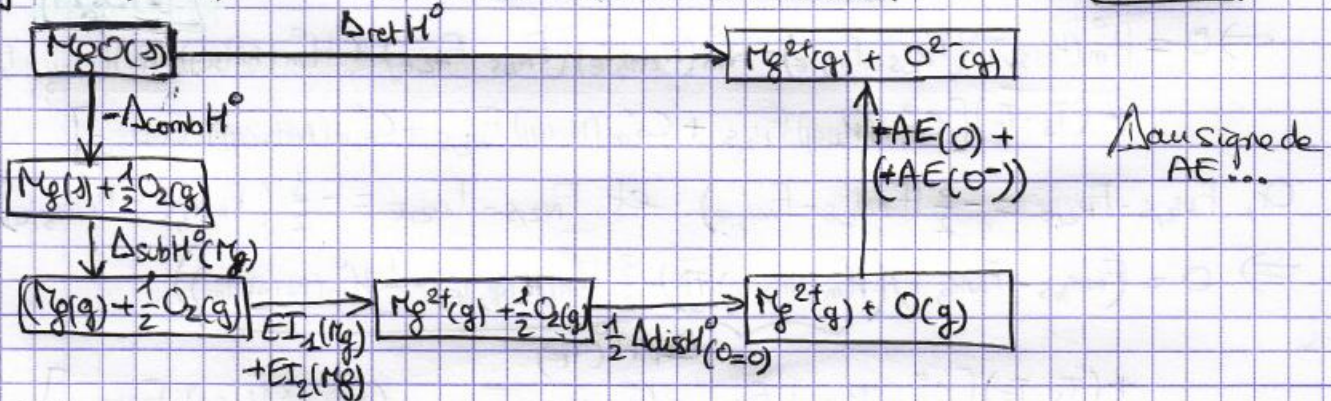
$$\begin{aligned}
 \rightarrow \Delta U_1 &\approx \Delta_{\text{comb}} U^\circ \times \Delta \xi \text{ avec } \Delta \xi = 0,2 \text{ mol} \\
 \rightarrow \Delta U_2 &= C_{\text{tot}} \times (T_2 - T_0) \approx 119,7 \text{ kJ} \\
 [C_{\text{tot}} &= C_{\text{calorimètre}} + 0,2 C_{v,m}^\circ(\text{Mg(s)}) + 0,1 C_{v,m}^\circ(\text{O}_2(\text{g}))] \\
 \Delta_{\text{comb}} U^\circ \Delta \xi &= -\Delta U_2
 \end{aligned}$$



• Or,  $\Delta_{\text{comb}} H^\circ = \Delta_{\text{comb}} U^\circ + \left( \sum_{\text{gases}} \nu_i \right) RT = \Delta_{\text{comb}} U^\circ - \frac{1}{2} RT$

A.N.:  $\Delta_{\text{comb}} U^\circ \approx -599 \text{ kJ mol}^{-1}$   
 A.N.:  $\Delta_{\text{comb}} H^\circ \approx -600 \text{ kJ mol}^{-1}$   
 à 298K

¶ A 298, P = P°, tous les constituants étant de l'état standard:



$$\Delta_{\text{ret}} H^\circ = -\Delta_{\text{comb}} H^\circ + \Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{Mg}) + \text{EI}_1(\text{Mg}) + \text{EI}_2(\text{Mg}) + \frac{\Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{O}=\text{O})}{2} + \text{AE}(\text{O}) + \text{AE}(\text{O}^-)$$

A.N.:  $\Delta_{\text{ret}} H^\circ \approx 3899 \text{ kJ mol}^{-1}$