

## APPLICATION DU PREMIER PRINCIPE AUX TRANSFORMATIONS CHIMIQUES

### Tester les bases

#### Exercice T1.1 : état standard de référence et réaction de formation

- (a) C<sub>(graphite)</sub>      (b) N<sub>2(g)</sub>      (c) O<sub>2(g)</sub>      (d) Cl<sub>2(g)</sub>
- L'enthalpie standard de formation d'une espèce est l'**enthalpie de réaction de sa réaction de formation**, c'est-à-dire de la **formation d'une mole** de cette espèce à partir des **éléments** qui la constitue pris dans leur **ESR**.
- (a) H<sub>2(g)</sub> + 1/2 O<sub>2(g)</sub> = H<sub>2O(l)</sub>      (c) C<sub>(graphite)</sub> + H<sub>2(g)</sub> + 1/2 O<sub>2(g)</sub> = CH<sub>2O(g)</sub>  
 (b) H<sub>2(g)</sub> + 1/2 O<sub>2(g)</sub> = H<sub>2O(g)</sub>      (d) 3/2 H<sub>2(g)</sub> + 1/2 N<sub>2(g)</sub> = NH<sub>3(l)</sub>

#### Exercice T1.2 : loi de HESS

**Méthode :** Lorsque l'énoncé fourni les données d'enthalpies standard de formation des différentes espèces, il convient d'utiliser la loi de HESS sous la forme suivante :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ$$

où  $\nu_i$  est le coefficient stœchiométrique **algébrique** de l'espèce  $i$  ( $\nu_i > 0$  pour un produit et  $\nu_i < 0$  pour un réactif) et  $\Delta_f H_i^\circ$  son enthalpie standard de formation.

(a) Par application directe de la loi de HESS, il vient :

$$\Delta_r H_{(1)}^\circ = \Delta_f H_{\text{Ca}_3\text{SiO}_5(\text{s})}^\circ + 3\Delta_f H_{\text{CO}_2(\text{g})}^\circ - 3\Delta_f H_{\text{CaCO}_3(\text{s})}^\circ - \Delta_f H_{\text{SiO}_2(\text{s})}^\circ$$

Application numérique :

$$\Delta_r H_{(1)}^\circ = (-2930) + 3 \times (-393) - 3 \times (-1206) - (-910) = 419 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r H_{(1)}^\circ > 0$  donc la réaction est **endothermique**.

(b) De même, par application directe de la loi de HESS, il vient :

$$\Delta_r H_{(2)}^\circ = \Delta_f H_{\text{Cu}_2\text{S}(\text{s})}^\circ + \underbrace{\Delta_f H_{\text{H}_2(\text{g})}^\circ}_{=0} - \Delta_f H_{\text{H}_2\text{S}(\text{g})}^\circ - \underbrace{2\Delta_f H_{\text{Cu}(\text{s})}^\circ}_{=0}$$

Application numérique :  $\Delta_r H_{(2)}^\circ = -80 - (-20) = -60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r H_{(2)}^\circ < 0$  donc la réaction est **exothermique**.

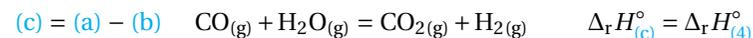
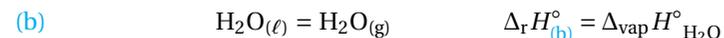
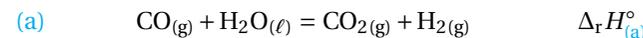
(c) De même, par application directe de la loi de HESS, il vient :

$$\Delta_r H_{(3)}^\circ = 2\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(\ell)}^\circ - \underbrace{2\Delta_f H_{\text{H}_2(\text{g})}^\circ}_{=0} - \underbrace{\Delta_f H_{\text{O}_2(\text{g})}^\circ}_{=0}$$

Application numérique :  $\Delta_r H_{(3)}^\circ = 2 \times (-286) = -572 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r H_{(3)}^\circ < 0$  donc la réaction est **exothermique**.

(d) On ne dispose pas de  $\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}^\circ$ . Il faut donc faire des combinaisons linéaires d'équations pour déterminer  $\Delta_r H_{(4)}^\circ$ .



Par ailleurs,  $\Delta_r H_{(a)}^\circ = \Delta_f H_{\text{CO}_2(\text{g})}^\circ + \underbrace{\Delta_f H_{\text{H}_2(\text{g})}^\circ}_{=0} - \Delta_f H_{\text{CO}(\text{g})}^\circ - \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(\ell)}^\circ$

D'où, par la loi de HESS :

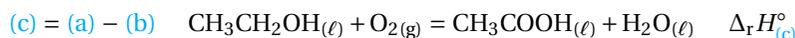
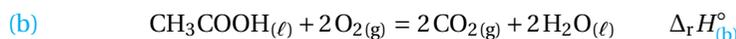
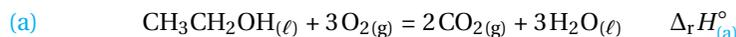
$$\Delta_r H_{(4)}^\circ = \Delta_r H_{(a)}^\circ - \Delta_r H_{(b)}^\circ$$

$$\Delta_r H_{(4)}^\circ = \Delta_f H_{\text{CO}_2(\text{g})}^\circ - \Delta_f H_{\text{CO}(\text{g})}^\circ - \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(\ell)}^\circ - \Delta_{\text{vap}} H_{\text{H}_2\text{O}}^\circ$$

Application numérique :  $\Delta_r H_{(4)}^\circ = -393 - (-111) - (-286) - 44 = -40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r H_{(4)}^\circ < 0$  donc la réaction est **exothermique**.

(e) De même, on ne dispose pas des enthalpies standard de formation de tous les composés. Des combinaisons linéaires de réactions doivent être déterminées.



Avec  $\Delta_r H_{(a)}^\circ = \Delta_c H_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\ell)}^\circ$  et  $\Delta_r H_{(b)}^\circ = \Delta_c H_{\text{CH}_3\text{COOH}(\ell)}^\circ$  Il vient donc, par application de la loi de HESS :

$$\Delta_r H_{(5)}^\circ = \Delta_c H_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\ell)}^\circ - \Delta_c H_{\text{CH}_3\text{COOH}(\ell)}^\circ$$

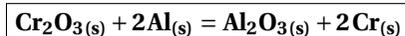
Application numérique :  $\Delta_r H_{(5)}^\circ = -1368 - (-875) = -493 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r H_{(5)}^\circ < 0$  donc la réaction est **exothermique**.

## S'entraîner

### Exercice 11.3 : réduction de l'oxyde de chrome (VI)

1. La réaction à considérer est :

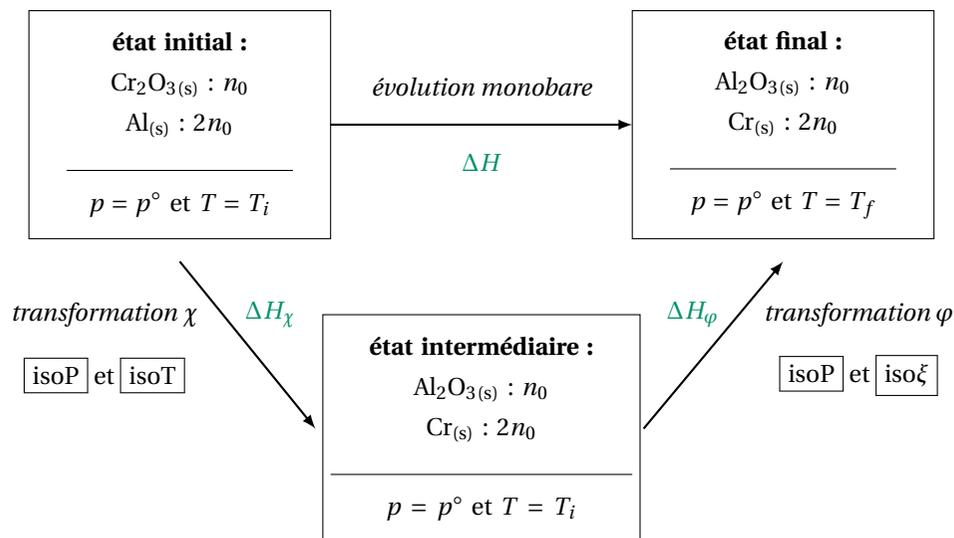


2. La transformation étant **monobare**, le premier principe donne  $\Delta H = Q + W_{\text{autres}}$ . Elle est également **adiabatique** ( $Q = 0$ ) et sans autres travaux que ceux des forces de pression ( $W_{\text{autres}} = 0$ ) d'où une variation **isenthalpique** ( $\Delta H = 0$ ).

L'enthalpie étant une fonction d'état, sa variation ne dépend pas du chemin suivi. On

décompose sa variation en une variation chimique  $\Delta H_\chi$  et une variation physique  $\Delta H_\varphi$ .

mol	$\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$	+ $2\text{Al}(\text{s})$	= $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$	+ $2\text{Cr}(\text{s})$
EI	$n_0$	$2n_0$	0	0
EF	0	0	$n_0$	$2n_0$



Les termes s'écrivent alors :

$$\Delta H_\chi = \xi_f \Delta_r H^\circ = n_0 \Delta_r H^\circ$$

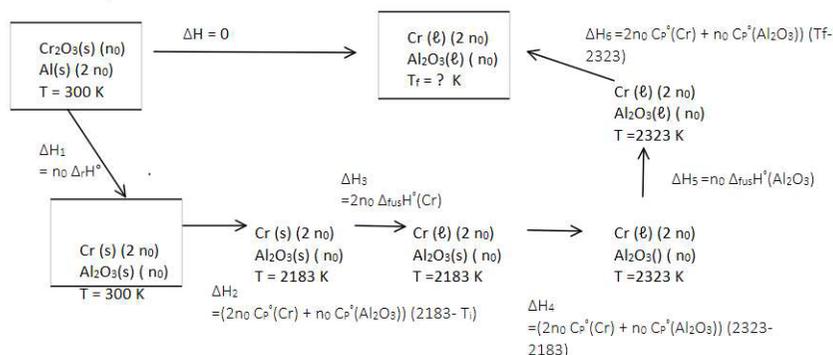
$$\Delta H_\varphi = \sum_i n_i c_{p,m,i}^\circ (T_f - T_i)$$

Puisque  $\Delta H_\chi + \Delta H_\varphi = 0$ , il vient alors :

$$T_f = T_i - \frac{\Delta_r H^\circ}{2c_{m,\text{Cr}(\text{s})}^\circ + c_{m,\text{Al}_2\text{O}_3}^\circ}$$

Application numérique :  $T_f = 300 - \frac{-560 \cdot 10^3}{2 \cdot 40 + 120} \approx 3100 \text{ K}$

Cette valeur est en contradiction avec l'état physique des solides car leur température de fusion est inférieure à cette température finale. Il faut donc considérer les changements d'état.



Soit :

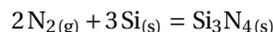
$$n_0 \Delta_r H^\circ + \left( 2n_0 c_{m, Cr(s)}^\circ + n_0 c_{m, Al_2O_3(s)}^\circ \right) (T_f - T_i) + 2n_0 \Delta_{fus} H_{Al_2O_3}^\circ = 0$$

$$T_f = 2350 \text{ K}$$

Cette température est cohérente avec le fait que les deux produits soient obtenus à l'état liquide.

### Exercice 71.4 : synthèse du nitrure de silicium (e3a MP 2016)

1. La réaction (1) s'écrit :



2. Les enthalpies de formation de  $N_{2(g)}$  et  $Si_{(s)}$  sont nulles car  $N_{2(g)}$  et  $Si_{(s)}$  sont les états standard de référence de l'azote et du silicium à la température considérée, 298 K.

Par application de la loi de HESS, il vient :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H_{Si_3N_4(s)}^\circ - 2\Delta_f H_{N_2(g)}^\circ - 3\Delta_f H_{Si(s)}^\circ$$

Application numérique :  $\Delta_r H^\circ = -744 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

3. Puisque  $K^\circ \gg 10^4$ , on peut considérer que la réaction est **quantitative**.

4.

**Méthode** : La température finale atteinte par un système siège d'une transformation chimique peut être déterminée sous les hypothèses suivantes :

- transformation **monobare** avec équilibre de pression à l'état initial et l'état final ;
- transformation **adiabatique** ( $Q = 0$ ), usuellement réalisée dans une enceinte **calorifugée** ;
- sans travaux utiles extérieurs ( $W = 0$ ).

L'enthalpie est une **fonction d'état** : sa variation ne dépend pas du chemin suivi. On décompose le chemin de la transformation en un chemin fictif permettant de décomposer la transformation en deux étapes :

- une **étape chimique** (isobare et isotherme) : les réactifs sont transformés en produits. L'enthalpie associée à cette étape s'écrit :

$$\Delta H_\chi = \Delta_r H^\circ \xi_f$$

- une **étape physique** (isobare et isoavancement) : la température varie. L'enthalpie associée à cette étape s'écrit :

$$\Delta H_\varphi = \sum_i n_i c_{p,m,i}^\circ (T_f - T_i)$$

L'application du premier principe de la thermodynamique dans les conditions citées ci-dessus donne :

$$\Delta H = \mathcal{W} + \mathcal{Q} = 0 \Leftrightarrow \Delta H_\chi + \Delta H_\varphi = 0$$

Il est alors possible d'isoler la température finale grâce à cette relation.

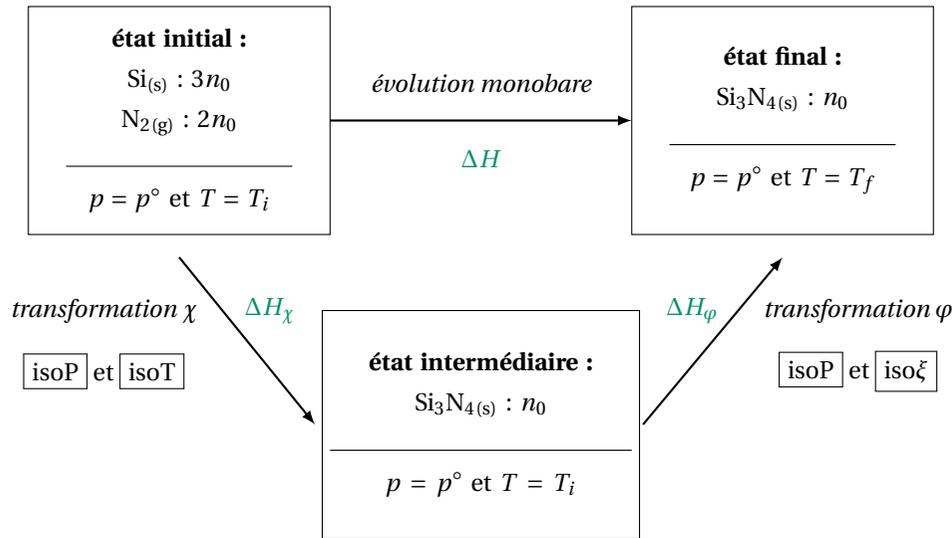
On cherche l'avancement final de la réaction lorsque les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques :

mol	$2N_{2(g)}$	+	$3Si_{(s)}$	=	$Si_3N_{4(s)}$
E. I.	$2n_0$		$3n_0$		0
E. F.	$2n_0 - 2\xi_{\max} \approx 0$		$3n_0 - 3\xi_{\max} \approx 0$		$\xi_{\max} \approx n_0$

La transformation étant **monobare**, le premier principe donne  $\Delta H = Q$ . Puisqu'elle est

également **adiabatique**  $Q = 0$  d'où une variation **isenthalpique**.

L'enthalpie étant une fonction d'état, sa variation ne dépend pas du chemin suivi. On décompose sa variation en une variation chimique  $\Delta H_\chi$  et une variation physique  $\Delta H_\varphi$ .



- **Étape chimique** :  $\Delta H_\chi = \xi_{\max} \Delta_r H^\circ = n_0 \Delta_r H^\circ$
- **Étape physique** :  $\Delta H_\varphi = n_0 c_{p,m, \text{Si}_3\text{N}_4(s)}^\circ (T_f - T_i)$

L'application du premier principe donne :

$$\Delta H = \Delta H_\chi + \Delta H_\varphi = 0$$

$$\xi_{\max} \Delta_r H^\circ = n_0 \Delta_r H^\circ + n_0 c_{p,m, \text{Si}_3\text{N}_4(s)}^\circ (T_f - T_i) = 0$$

D'où la température finale :

$$T_f = T_i - \frac{\Delta_r H^\circ}{c_{p,m, \text{Si}_3\text{N}_4(s)}^\circ}$$

Application numérique :  $T_f = 298 - \frac{-744 \cdot 10^3}{95,0} = 8130 \text{ K}$

La température finale atteinte dans la réalité est inférieure à la valeur trouvée car le réacteur n'est sans doute pas parfaitement calorifugé.

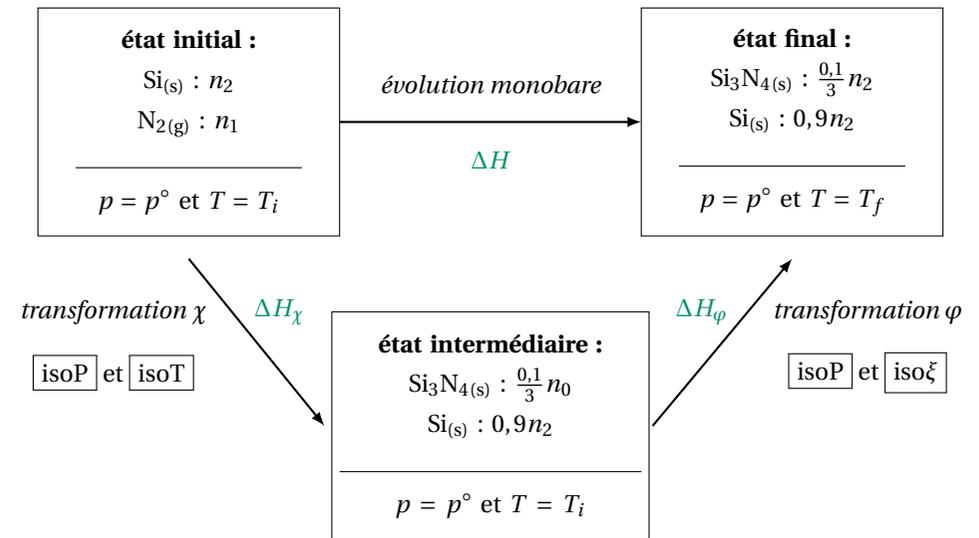
5. On garde la même méthode que pour la question précédente.

mol	$2 \text{N}_{2(g)}$	+	$3 \text{Si}_{(s)}$	=	$\text{Si}_3\text{N}_{4(s)}$
E. I.	$n_1$		$n_2$		0
E. F.	$n_1 - 2\xi_{\max}$		$n_2 - 3\xi_{\max}$		$\xi_{\max}$

Cette fois on n'a plus  $\xi_{\max} = n_0$  mais  $\xi_{\max} = \frac{0,1}{3} n_2$ .

Ainsi, après la réaction chimique on obtient  $n_{\text{SiN}_3(s)} = \frac{0,1}{3} n_2$ ,  $n_{\text{N}_2(g)} = 0$  et  $n_{\text{Si}(s)} = 0,9 n_2$

Le cycle thermodynamique suivant décrit la situation :



- **Étape chimique** :  $\Delta H_\chi = \xi_{\max} \Delta_r H^\circ = \xi_{\max} \Delta_r H^\circ = \frac{0,1}{3} n_2 \Delta_r H^\circ$
- **Étape physique** :  $\Delta H_\varphi = \left( \frac{0,1}{3} n_2 c_{p,m, \text{Si}_3\text{N}_4(s)}^\circ + 0,9 n_2 c_{p,m, \text{Si}(s)}^\circ \right) (T_f - T_i)$

L'application du premier principe donne :

$$\Delta H = \Delta H_\chi + \Delta H_\varphi = 0$$

$$\frac{0,1}{3} n_2 \Delta_r H^\circ + \left( \frac{0,1}{3} n_2 c_{p,m, \text{Si}_3\text{N}_4(s)}^\circ + 0,9 n_2 c_{p,m, \text{Si}(s)}^\circ \right) (T_f - T_i) = 0$$

D'où la température finale :

$$T_f = T_i - \frac{\frac{0,1}{3} \Delta_r H^\circ}{\frac{0,1}{3} c_{p,m, Si_3N_4(s)}^\circ + 0,9 c_{p,m, Si(s)}^\circ}$$

Application numérique :  $T_f = 298 - \frac{\frac{0,1}{3} \cdot (-744 \cdot 10^3)}{\frac{0,1}{3} \times 95,0 + 0,9 \times 23,9} = 1302 \text{ K}$

Une valeur plus faible est obtenue, ce qui est plus simple à gérer industriellement.

### Exercice T1.5 : combustion d'un gaz naturel (CAPES 2006)

1. Le dioxygène gazeux est l'état standard de référence de l'élément oxygène à 298 K sous 1 bar. Son enthalpie standard de formation à 298 K est donc nulle.

2. Par la loi de HESS appliquée à la réaction de combustion du méthane, il vient :

$$\Delta_r H_1^\circ = \Delta_f H_{CO_2(g)}^\circ + 2\Delta_f H_{H_2O(l)}^\circ - \Delta_f H_{CH_4(g)}^\circ - \cancel{2\Delta_f H_{O_2(g)}^\circ} = 0$$

Application numérique :  $\Delta_r H_1^\circ = -393,5 + 2 \times (-285,8) - (-74,4) = -890,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

3. En utilisant l'équation d'état du gaz parfait :

$$n = \frac{pV}{RT}$$

Application numérique :  $n = \frac{1,00 \cdot 10^5 \times 1,00}{8,31 \times 298} = 40,4 \text{ mol}$

4. La quantité  $\mathcal{E}$  d'énergie libérée par la combustion correspond à l'énergie fournie par le système (méthane + dioxygène) vers l'extérieur. Or, le premier principe de la thermodynamique (en l'absence de travaux) donne :

$$\Delta H = +Q_{\text{reçue}} = -Q_{\text{fournie}}$$

$$\Delta H = -\mathcal{E}$$

Par ailleurs, la réaction chimique a lieu à température constante donc  $\Delta H = n\Delta_r H_1^\circ$ .

Ainsi :

$$\mathcal{E} = -n\Delta_r H_1^\circ$$

Application numérique :  $\mathcal{E} = -40,4 \times (-890,7) = 3,60 \cdot 10^4 \text{ kJ}$

5. L'air est constitué (en moles) d'environ 80 % de diazote gazeux et 20 % de dioxygène gazeux.

6. Pour réaliser la combustion complète d'une quantité  $n$  de méthane, il faut introduire une quantité de dioxygène  $n_{O_2} = 2n$  d'après l'équation bilan, d'où  $n_{O_2} = 2 \times 40,4 = 80,8 \text{ mol}$ .

Or d'après la question précédente  $x_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_{\text{tot}}}$  d'où  $n_{\text{tot}} = \frac{n_{O_2}}{x_{O_2}} = \frac{80,8}{0,20} = 404 \text{ mol}$

Enfin, en utilisant l'équation d'état du gaz parfait, il vient :

$$V_{\text{air}} = \frac{n_{\text{tot}}RT}{p^\circ}$$

Application numérique :  $V_{\text{air}} = \frac{404 \times 8,31 \times 298}{1,00 \cdot 10^5} = 10,0 \text{ m}^3$

7. D'après la question 4, on sait que  $\mathcal{E} = -n\Delta_r H_1^\circ = -\frac{m_{CH_4}}{M_{CH_4}} \Delta_r H_1^\circ$  d'où :

$$m_{CH_4} = -\frac{\mathcal{E} \times (M_C + 4M_H)}{\Delta_r H_1^\circ}$$

Application numérique :  $m_{CH_4} = -\frac{42 \cdot 10^9 (12 + 4 \times 1)}{-890,7 \cdot 10^3} = 754 \cdot 10^3 \text{ g} = 754 \text{ kg}$

8. L'énergie libérée par une tonne de méthane vaut :

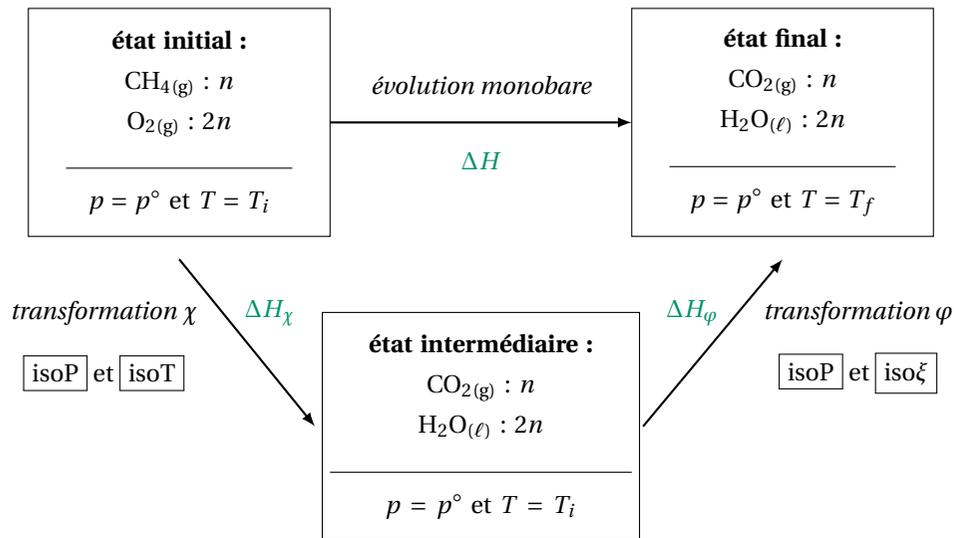
$$\mathcal{E}_{CH_4} = -\frac{m_{CH_4}}{M_{CH_4}} \Delta_r H_1^\circ$$

Application numérique :  $\mathcal{E}_{CH_4} = -\frac{1 \cdot 10^6 \times (-890,7)}{12 + 4 \times 1} = 56 \cdot 10^6 \text{ kJ} = 56 \cdot 10^9 \text{ J}$

Ainsi l'énergie libérée par combustion d'une tonne de méthane est supérieure à l'énergie libérée par la combustion d'une tonne de pétrole : le méthane est donc un **combustible plus efficace** que le pétrole.

Cependant, le pétrole est plus souvent utilisé car le méthane est gazeux à température et pression ambiante ce qui rend son utilisation et son transport plus compliqués.

9. Si une quantité  $n$  de méthane est introduite, la quantité de dioxygène vaut alors  $2n$  dans les proportions stœchiométriques. Le cycle thermodynamique suivant décrit la situation :



- **Étape chimique :**  $\Delta H_\chi = n\Delta_r H_2^\circ$
- **Étape physique :**  $\Delta H_\phi = \left( n c_{p,m,CO_2(g)}^\circ + 2n c_{p,m,H_2O(g)}^\circ \right) (T_f - T_i)$

Le premier principe de la thermodynamique appliqué à cette transformation monobare et adiabatique donne  $\Delta H = 0$ . De plus, la fonction enthalpie étant une fonction d'état, elle ne dépend pas du chemin suivi. Il vient donc :

$$\Delta H = \Delta H_\chi + \Delta H_\phi = 0$$

$$n\Delta_r H_2^\circ + \left( n c_{p,m,CO_2(g)}^\circ + 2n c_{p,m,H_2O(g)}^\circ \right) (T_f - T_i) = 0$$

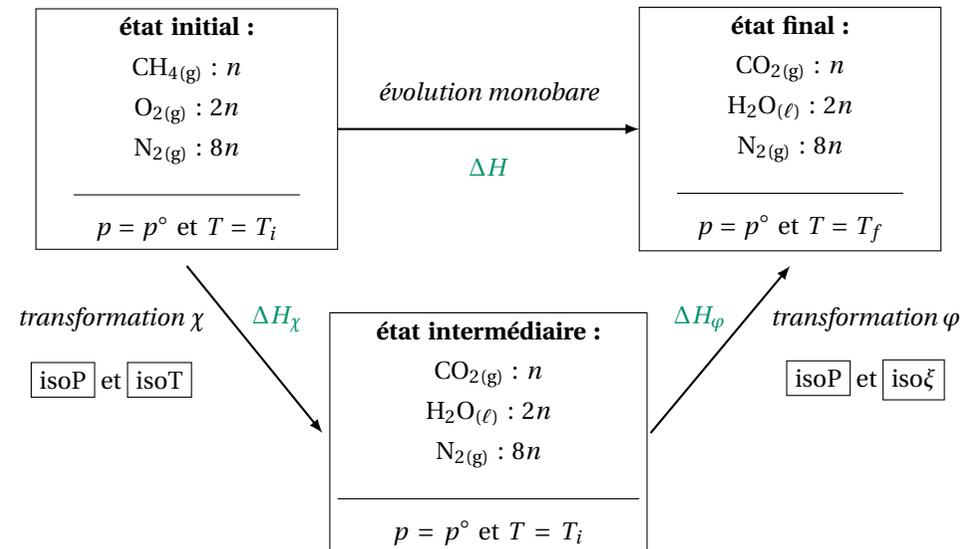
$$T_f = T_i - \frac{\Delta_r H_2^\circ}{c_{p,m,CO_2(g)}^\circ + 2c_{p,m,H_2O(g)}^\circ}$$

Application numérique :  $T_f = 298 - \frac{-805,8 \cdot 10^3}{46,7 + 2 \times 33,6} = 7373 \text{ K}$

10. De la même manière que précédemment, on note  $n$  la quantité de méthane introduite, la quantité de dioxygène vaut alors  $2n$  dans les proportions stœchiométriques et la quantité de diazote vaut  $8n$ .

Le cycle thermodynamique est analogue mais cette fois, il faut prendre en compte la

présence du diazote (qui n'intervient pas dans la réaction chimique).



De manière analogue à la question précédente :

- **Étape chimique :**  $\Delta H_\chi = n\Delta_r H_2^\circ$
- **Étape physique :**  $\Delta H_\phi = \left( n c_{p,m,CO_2(g)}^\circ + 2n c_{p,m,H_2O(g)}^\circ + 8n c_{p,m,N_2(g)}^\circ \right) (T_f - T_i)$

De même que précédemment :

$$\Delta H = \Delta H_\chi + \Delta H_\phi = 0$$

$$n\Delta_r H_2^\circ + \left( n c_{p,m,CO_2(g)}^\circ + 2n c_{p,m,H_2O(g)}^\circ + 8n c_{p,m,N_2(g)}^\circ \right) (T_f - T_i) = 0$$

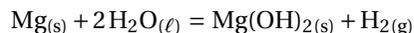
$$T_f = T_i - \frac{\Delta_r H_2^\circ}{c_{p,m,CO_2(g)}^\circ + 2c_{p,m,H_2O(g)}^\circ + 8c_{p,m,N_2(g)}^\circ}$$

Application numérique :  $T_f = 298 - \frac{-805,8 \cdot 10^3}{46,7 + 2 \times 33,6 + 8 \times 29,3} = 2612 \text{ K}$

Ainsi, dans le cas de la combustion réalisée avec de l'air, la température finale atteinte est inférieure à celle obtenue lors d'une combustion réalisée avec du dioxygène pur. Ce résultat était prévisible car dans le premier cas, l'énergie libérée par la réaction chimique induit l'échauffement d'une plus grande quantité de matière, ce qui implique une température finale plus basse.

## Exercice 71.6 : étude d'un chauffe-plat (oral X-ENS PC)

1. La réaction ayant lieu est :



$\text{H}_{2(g)}$  est le gaz inflammable formé qui est évoqué dans le document.

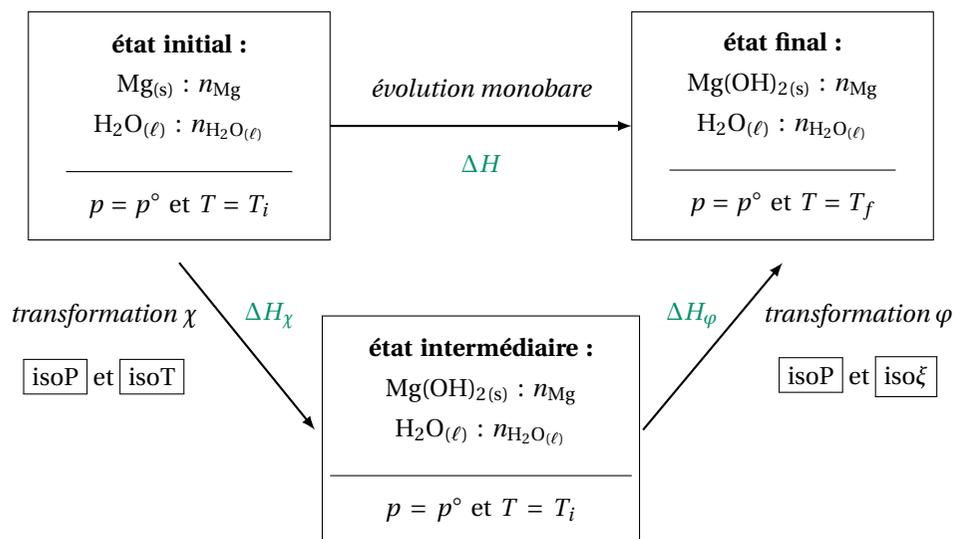
L'enthalpie standard de réaction de la transformation, notée  $\Delta_r H_1^\circ$ , est calculée par loi de HESS :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H_{\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}}^\circ + \underbrace{\Delta_f H_{\text{H}_2(g)}^\circ}_{=0} - \underbrace{\Delta_f H_{\text{Mg}(s)}^\circ}_{=0} - 2\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(\ell)}^\circ$$

Application numérique :  $\Delta_r H_1^\circ = -924,5 - 2 \times (-285,8) = -352,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

La réaction est supposée **totale** (dégagement de gaz) et la transformation **adiabatique**.

L'eau est considérée en excès, on note  $n_{\text{H}_2\text{O}(\ell)}$  sa quantité de matière considérée constante, très grande devant la quantité de matière de magnésium  $n_{\text{Mg}}$ . Par ailleurs,  $\text{H}_{2(g)}$  est un gaz qui s'échappe du système, donc on ne prend pas en compte l'échauffement de  $\text{H}_{2(g)}$ .



• **Étape chimique** :  $\Delta H_\chi = n_{\text{Mg}} \Delta_r H^\circ$

• **Étape physique** :  $\Delta H_\phi = \left( n_{\text{H}_2\text{O}(\ell)} c_{p,m,\text{H}_2\text{O}}^\circ + n_{\text{Mg}} c_{p,m,\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}}^\circ \right) \Delta T$  donc

$$\Delta H_\phi \approx n_{\text{H}_2\text{O}(\ell)} c_{p,m,\text{H}_2\text{O}(\ell)}^\circ \Delta T$$

L'application du premier principe de la thermodynamique à cette transformation donne :

$$\Delta H = \Delta H_\chi + \Delta H_\phi = 0$$

$$n_{\text{Mg}} \Delta_r H^\circ + n_{\text{H}_2\text{O}(\ell)} c_{p,m,\text{H}_2\text{O}(\ell)}^\circ \Delta T = 0$$

D'où

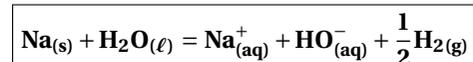
$$n_{\text{Mg}} = - \frac{n_{\text{H}_2\text{O}(\ell)} c_{p,m,\text{H}_2\text{O}(\ell)}^\circ \Delta T}{\Delta_r H^\circ}$$

Or,  $n_{\text{H}_2\text{O}(\ell)} = \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}} V_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}}$ , d'où finalement :

$$m_{\text{Mg}} = - \frac{M_{\text{Mg}} \rho_{\text{H}_2\text{O}} V_{\text{H}_2\text{O}} c_{p,m,\text{H}_2\text{O}(\ell)}^\circ \Delta T}{\Delta_r H^\circ M_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Application numérique :  $m = - \frac{24 \times 1,00 \times 400 \times 75,3 \times (353 - 298)}{-352,9 \cdot 10^3 \times 18} = 6,26 \text{ g}$

2. La réaction du sodium métallique avec l'eau est :



L'enthalpie standard de réaction associée s'écrit

$$\Delta_r H_2^\circ = \frac{1}{2} \Delta_f H_{\text{H}_2(g)}^\circ + \Delta_f H_{\text{Na}_{(\text{aq})}^+}^\circ + \Delta_f H_{\text{HO}_{(\text{aq})}^-}^\circ - \underbrace{\Delta_f H_{\text{Na}(s)}^\circ}_{=0} - \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(\ell)}^\circ$$

Application numérique :  $\Delta_r H_2^\circ = -240 - 230 - (-285,8) = -184 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

- 3.
- À quantités de matière égales, il est nécessaire de comparer les enthalpies standard de réaction  $\Delta_r H_1^\circ$  et  $\Delta_r H_2^\circ$ . Ainsi,  $\Delta_r H_2^\circ > \Delta_r H_1^\circ$  donc la réaction est plus exothermique avec le magnésium qu'avec le sodium.
  - Les deux réactions considérées sont des réactions d'oxydoréduction. Dans le cas du magnésium, deux électrons sont échangés alors que dans le cas du sodium

un seul électron est échangé. Ainsi, pour comparer les deux réactions à nombre d'électrons échangés constants, il faut comparer  $\Delta_r H_1^\circ$  et  $2\Delta_r H_2^\circ$ .

$2\Delta_r H_2^\circ < \Delta_r H_1^\circ$  donc si on se ramène au même nombre d'électrons échangés, la réaction est plus exothermique avec le sodium qu'avec le magnésium.

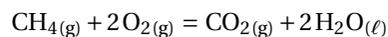
- Enfin, pour comparer les deux réactions à masse de métal égale, il faut comparer les grandeurs massiques  $\frac{\Delta_r H_1^\circ}{M_{\text{Mg}}}$  et  $\frac{\Delta_r H_2^\circ}{M_{\text{Na}}}$ .  
 $\frac{\Delta_r H_1^\circ}{M_{\text{Mg}}} = -14,7 < -8,0 = \frac{\Delta_r H_2^\circ}{M_{\text{Na}}}$  donc à masse égale de métal, la réaction est plus exothermique avec le magnésium qu'avec le sodium.

4. Dans ce type de dispositif, on compare généralement les efficacités à masses égales. Ainsi, l'utilisation de magnésium permet une réaction plus exothermique que le sodium, ce qui explique qu'on utilise ce métal dans les chauffe-plats.

## Approfondir

### Exercice 11.7 : question ouverte (oral X-ENS PC)

L'équation de combustion du méthane s'écrit :

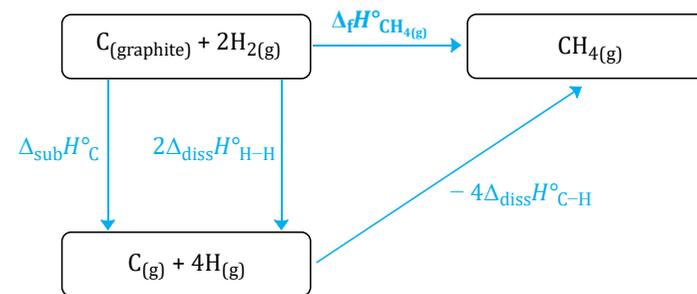


Par la loi de HESS :

$$\Delta_c H^\circ = \Delta_f H_{\text{CO}_2(\text{g})}^\circ + 2\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(\ell)}^\circ - \Delta_f H_{\text{CH}_4(\text{g})}^\circ - \underbrace{2\Delta_f H_{\text{O}_2(\text{g})}^\circ}_{=0}$$

$$\Delta_f H_{\text{CH}_4(\text{g})}^\circ = \Delta_f H_{\text{CO}_2(\text{g})}^\circ + 2\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(\ell)}^\circ - \Delta_c H^\circ = -394 + 2 \times (-286) - (-890) = -76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Le cycle thermodynamique suivant permet de relier l'enthalpie standard de formation du méthane gazeux à l'enthalpie standard de dissociation de la liaison H-H :



Alors, on peut écrire la relation suivante :

$$\Delta_f H_{\text{CH}_4(\text{g})}^\circ = \Delta_{\text{sub}} H_{\text{C}(\text{graphite})}^\circ + 2\Delta_{\text{diss}} H_{\text{H-H}}^\circ - 4\Delta_{\text{diss}} H_{\text{C-H}}^\circ$$

D'où l'enthalpie standard de dissociation :

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

Application numérique :  $\Delta_{\text{diss}} H_{\text{H-H}}^\circ = \frac{-76 - 719 + 4 \times 410}{2} = 423 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$