

## Cours 1 : Échange d'énergie en chimie

L'étude des réactions chimiques et comment les équilibrer. Au cours du S2, vous avez vu comment calculer les variations de quantités de matière dans le cas d'une réaction totale et d'une réaction équilibrée. Nous allons voir dans ce cours comment et pourquoi ces réactions ont lieu. Tout d'abord, nous allons étudier dans ce chapitre les échanges énergétiques au cours d'une réaction chimique.

Les réactions chimiques sont souvent accompagnées d'un *transfert thermique*.

### I Concepts et définitions de la thermodynamique

#### I.1 Transfert thermique et travail

La propulsion des lanceurs spatiaux nécessite de libérer une grande quantité de gaz à haute température qui assureront par le principe d'action-réaction le déplacement de la fusée. Une partie de la propulsion, notamment au lancement, est assurée par des propulseurs d'appoint (ou boosters) effectuant une réaction de combustion d'un propergol constitué d'un mélange d'aluminium en poudre et de perchlorate d'ammonium selon la réaction :



Deux types de transfert d'énergie sont mis en jeu dans ce cas :

— le *transfert thermique* (anciennement chaleur) :

$Q$ , énergie thermique ou chaleur, correspond à l'énergie transférée entre deux corps qui n'ont pas la même température. Elle s'exprime en joules (J).

— le *travail* :

$W$ , travail, énergie fournie par les forces extérieures sur le corps lorsque le corps se déplace à son point d'application (le corps se déforme ou se déplace). Elle s'exprime en joules (J). Pour un petit déplacement rectiligne  $d\vec{x}$ , on exprime le travail élémentaire  $\delta W$  comme :

$$\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{x} \quad (1)$$

#### I.2 Les différents types de systèmes thermodynamiques

Dans le cas de la fusée, une ambiguïté reste sur ce que l'on définit comme le corps avec lequel sont effectués les échanges. Le mot *système* se réfère à la partie de l'univers à laquelle on s'intéresse. Ce qui n'appartient pas au système est qualifié d'*environnement extérieur*.

On distingue trois types de système :

— le système *ouvert*

Un système est ouvert s'il peut échanger de la matière et de l'énergie thermique avec l'environnement extérieur. Exemple : Le propulseur de la fusée : la matière plus chaude que l'air ambiant est éjectée.

— le système *fermé*

Un système est fermé s'il peut échanger de l'énergie thermique mais pas de la matière avec l'environnement extérieur. Exemple : Un autocuiseur (quand la soupape reste fermée) : la vapeur d'eau (et les aliments) ne s'échappent pas mais le récipient échange de la chaleur avec la plaque de cuisson.

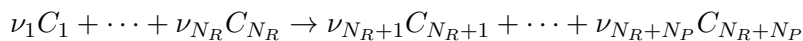
— le système *isolé*

Un système est isolé s'il ne peut échanger ni matière ni énergie thermique avec l'environnement extérieur. Exemple : Un réfrigérateur.

### I.3 Conventions algébriques

#### a. Convention stœchiométrique

Soit une réaction de la forme :



où  $N_R$  et  $N_P$  désignent respectivement le nombre de réactifs de produits respectivement.  $\nu_i$  et  $C_i$  désignent le coefficient stœchiométrique et le nom du composé du  $i$ ème réactif ou produit respectivement. On peut réécrire une telle équation sous la forme :

$$\sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i C_i = 0 \quad (2)$$

où  $N$  est le nombre total de réactifs et de produit ( $N = N_R + N_P$ ). On a alors des coefficients stœchiométriques algébriques (définis par  $\bar{\nu}$ ) tel que :

—  $\bar{\nu}_i < 0$  pour un réactif

—  $\bar{\nu}_i > 0$  pour un produit

**Exemple :** Soit la réaction de combustion du propergol, quels sont les valeurs de  $\nu_i$  pour l'aluminium Al et l'alumine  $Al_2O_3$  ?

$$\bar{\nu}_{Al} = -10 \text{ et } \bar{\nu}_{Al_2O_3} = 4$$

#### b. Règle des signes en thermodynamique

Lors d'un échange avec l'environnement, le système peut soit donner soit recevoir. Par convention, lorsque le système reçoit un transfert d'énergie, la quantité est positive pour le système.

—  $Q > 0$  : le système reçoit le transfert d'énergie thermique (processus endothermique)

—  $Q < 0$  : le système cède le transfert d'énergie thermique (processus exothermique)

—  $W > 0$  : le système reçoit le travail (système récepteur)

—  $W < 0$  : le système fournit un travail (processus moteur)

### I.4 Variables et fonctions d'état

#### a. Variables d'états

Le système est caractérisé par un ensemble de grandeurs décrivant l'état macroscopique du systèmes. Ces grandeurs sont appelées variables d'état. Des relations mathématiques entrent ces variables d'états sont appelées des équation d'état.

**Exemple :** La loi des gaz parfaits est une équation d'état ( $PV = nRT$ ) où la pression  $P$ , le volume  $V$  et la température  $T$  sont des variables d'états.

Un système physico-chimique est défini par la connaissance de toutes les variables d'états indépendantes. Ces variables peuvent être des variables physiques ( $P$ ,  $V$  et  $T$ ) mais aussi des variables chimiques

décrivant la composition du systèmes (les quantités de matière par exemple). Ces variables sont séparées en deux catégories :

- les variables extensives : variables proportionnelles à la quantité de matières, définies pour l'ensemble du système. Exemples :  $n$  et  $V$
- les variables intensives : variables indépendantes de la quantité de matière, définies en chaque point du système. Exemple : la pression  $P$  et la température  $T$

### b. Fonctions d'états

Les fonctions d'état sont des grandeurs extensives qui ne dépendent que des variables d'état qui définissent l'état d'équilibre d'un système. Une telle fonction a pour propriété qu'elle dépend uniquement de l'état d'équilibre et non du chemin emprunté pour arriver à cet état. Dans le cas d'une transformation entre deux états d'équilibre, elle ne dépendra que de l'état initial et de l'état final.

Mathématiquement, une fonction d'état  $f(x, y, z)$  dépendant des variables d'états  $x, y$  et  $z$  possède une différentielle totale (exacte) :

$$df = \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_{y,z} dx + \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_{x,z} dy + \left( \frac{\partial f}{\partial z} \right)_{x,y} dz \quad (3)$$

où  $\left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_{y,z}$  est la notation de la dérivée partielle de  $f$  en fonction de  $x$  ( $y$  et  $z$  sont alors considérées comme des constantes). Ses dérivées partielles seconde croisées s'écrivent d'après le théorème de Schwarz :

$$\left( \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} \right)_z = \left( \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \right)_z \quad \left( \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial z} \right)_y = \left( \frac{\partial^2 f}{\partial z \partial x} \right)_y \quad \left( \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial z} \right)_x = \left( \frac{\partial^2 f}{\partial z \partial y} \right)_x \quad (4)$$

La grandeur qui nous intéresse tout particulièrement est la différence de la fonction entre deux jeux de variables représentant chacun deux états d'équilibre. En particulier, la variation  $\Delta f_{AC}$  de la fonction d'état  $f$  entre deux états d'équilibre  $A$  (avec les variables d'états  $A = x_A, y_A, z_A$ ) et  $C$  (avec les variables d'états  $C = x_C, y_C, z_C$ ) s'écrit :

$$\Delta f_{AC} = f(C) - f(A) = \int_{x_A}^{x_C} \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_{y,z} dx + \int_{y_A}^{y_C} \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_{x,z} dy + \int_{z_A}^{z_C} \left( \frac{\partial f}{\partial z} \right)_{x,y} dz \quad (5)$$

Supposons que l'on souhaite définir un chemin passant par un état intermédiaire  $B$  (avec les variables d'états  $B = x_B, y_B, z_B$ ), il est possible d'écrire :

$$\Delta f_{AC} = \Delta f_{AB} + \Delta f_{BC} = f(B) - f(A) + f(C) - f(B) \quad (6)$$

Ainsi, il est possible de décrire des transformations irréversibles dont la description mathématique est complexe (car dépendante du chemin suivi) par plusieurs transformations réversibles successives. Ce point sera développé un peu plus loin dans le cours. Par ailleurs, si la fonction d'état dépend de plusieurs variables, on peut faire varier une des variables en laissant les autres constantes.

**Exemples :** Le volume  $V$  d'un gaz parfait dépend de  $n, T$  et  $P$  et son équation d'état est  $V(n, T, P) = \frac{nRT}{P}$  d'où :

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial n} \right)_{T,P} dn + \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{n,P} dT + \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_{n,T} dP \quad (7)$$

$$= \frac{RT}{P} dn + \frac{nR}{P} dT - \frac{nRT}{P^2} dP \quad (8)$$

Les dérivées partielles croisées du volume  $V$  s'écrivent :

$$\left( \frac{\partial^2 V}{\partial n \partial T} \right)_P = \frac{R}{P} = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial T \partial n} \right)_P \quad (9)$$

$$\left( \frac{\partial^2 V}{\partial n \partial P} \right)_T = \frac{-RT}{P^2} = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial P \partial n} \right)_T \quad (10)$$

$$\left( \frac{\partial^2 V}{\partial T \partial P} \right)_n = \frac{-nR}{P^2} = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial P \partial T} \right)_n \quad (11)$$

Du fait de l'égalité des dérivées partielles croisées, le volume  $V$  est bien une fonction d'état.

En revanche, considérons à présent le travail des forces de pression  $\delta W = -PdV$  sur ce même gaz parfait. Dans un but de simplification, supposons une variation infinitésimale de pression et température (on retire la variable associée à la quantité de matière mais le même raisonnement est applicable dans ce cas).

$$\delta W = -nRdT + \frac{nRT}{P}dP \quad (12)$$

En employant le même raisonnement que précédemment, il est possible de constater que les dérivées partielles croisées ne sont pas égales :

$$\frac{\partial}{\partial P}(-nR) = 0 \neq \frac{\partial}{\partial T} \frac{nRT}{P} = \frac{nR}{P} \quad (13)$$

Le travail n'est donc en général pas une fonction d'état (c'est une fonction d'état cependant à  $P$  constante). La notation  $\delta W$  (et non  $dW$ ) est ainsi utilisée pour signaler une différentielle inexacte. Il est en de même pour les transferts thermiques (la chaleur notée généralement  $\delta Q$ ).

## I.5 Premier principe de la thermodynamique

Les transferts d'énergie dans le système nécessite de s'intéresser à l'origine physique de cette énergie. L'énergie totale  $E$  d'un système thermodynamique constitué d'un ensemble de particules (atomes, molécules, ions) est composée d'une partie d'énergie cinétique  $E_c$  décrivant le mouvement du système dans son ensemble ainsi que des particules et d'une partie d'énergie potentielle  $E_p$  qui rend compte des interactions avec l'extérieur et entre particules de ce système. Dans cette définition, on voit apparaître des contributions macroscopiques qui affectent le système dans son ensemble et des contributions microscopiques :

$$E = E_{c,macro} + E_{p,macro} + E_{c,micro} + E_{p,micro} \quad (14)$$

$E_{c,macro}$  représente l'énergie cinétique du système dans sa globalité (par exemple, s'il se déplace dans un référentiel donné).  $E_{p,macro}$  représente les interactions avec le milieu extérieur (champ de gravitation, magnétique, électrique, etc).  $E_{c,micro}$  représente l'énergie cinétique des particules (i.e. l'agitation thermique) et  $E_{p,micro}$  est l'énergie potentielle de l'ensemble des interactions entre particules dans le système (par exemple, les énergies de liaison chimique ou nucléaires).

### a. Énergie interne

L'énergie interne d'un système thermodynamique  $U$  est la somme des contributions de l'énergie cinétique et potentielle à l'échelle microscopique.

$$U = E_{c,micro} + E_{p,micro} \quad (15)$$

$U$  est une fonction d'état extensive qui se conserve pour tout système isolé.

Dans le cas des réactions chimiques, le système est pris généralement globalement au repos. Les contributions macroscopiques de l'énergie totale  $E$  sont considérées comme constantes et n'interviennent pas lorsque l'on calcule des différences d'énergie interne  $\Delta U$  entre deux états d'équilibre.

### b. Énoncé du premier principe

Au cours d'une transformation quelconque d'un système fermé au repos, la variation de son énergie est égale à la quantité d'énergie échangée avec le milieu extérieur, par transfert thermique et transfert mécanique.

$$\Delta U = W + Q \quad (16)$$

où  $\Delta U$  est la variation de l'énergie interne,  $W$  le travail des forces extérieures non-conservatives (i.e. forces de pression, déformation, travail électrique d'une pile, etc) et  $Q$  la quantité de chaleur échangées au cours de cette transformation. Le premier principe formalise la conservation de l'énergie : s'il y a une variation d'énergie interne, c'est qu'elle a été échangée avec l'environnement extérieur.

Pour information, il est également possible d'écrire ce premier principe pour un système fermé sous forme différentielle :

$$dU = \delta W + \delta Q \quad (17)$$

où  $dU$  est une variation infinitésimale de l'énergie interne,  $\delta W$  et  $\delta Q$  les quantités élémentaires respectivement de travail des forces non-conservatives et des transferts thermiques.

**Cas important :** Lorsque l'on ne considère comme forces conservatives que les forces de pression  $\delta W = -PdV$  et que le volume reste constant (i.e.,  $dV = 0$ ), la variation d'énergie interne est égale au transfert thermique à volume constant  $Q_V$

$$\Delta U = Q_V$$

## I.6 Capacité thermique (anciennement calorifique)

Les transferts thermiques entraînent des changements de température. Pourtant suivant le composé chimique considéré, cette évolution de température n'est pas la même. On définit alors la *capacité thermique*, notée  $C$  comme la quantité de chaleur qu'il faut fournir à un système pour augmenter sa température de 1 K

$$C = \frac{Q}{\Delta T} \quad (18)$$

où  $Q$  est le transfert thermique (ou chaleur) (en joules J) et  $\Delta T$  la différence de température (en kelvin (K)). Elle s'exprime en  $J.K^{-1}$ .

La capacité thermique est une grandeur extensive et dépend de nombreux paramètres (notamment la température et la quantité de matière mais aussi de la grandeur conservée lors de la transformation étudiée). On distinguera plus tard dans le cours la différence entre capacité thermique isochore  $C_V$  (à volume constant) et isobare  $C_P$  (à pression constante).

Cette capacité peut être exprimée en unité de masse, on parle alors de *capacité thermique massique*, notée  $c$  :

$$c = \frac{C}{m} \quad (19)$$

en  $J.K^{-1}.kg^{-1}$  où  $C$  est la capacité thermique (en joules  $J.K^{-1}$ ) et  $m$  la masse du système (en kg).

Cette capacité peut être exprimée en unité de quantité de matière, on parle alors de *capacité thermique molaire*, notée  $C_m$  : et exprimée en  $J.K^{-1}.mol^{-1}$  telle que

$$C_m = \frac{C}{n} \quad (20)$$

où  $C$  est la capacité thermique (en joules  $J.K^{-1}$ ) et  $n$  la quantité de matière du système (en moles).

**Exemple :** l'eau liquide a une capacité thermique molaire  $C_m = 75,3 J.K^{-1}.mol^{-1}$ . Calculer le transfert énergétique nécessaire pour faire passer 1 mole d'eau de  $20^\circ C$  à  $80^\circ C$ .

$$C_m = \frac{Q}{n\Delta T} \Leftrightarrow Q = nC_m\Delta T \text{ A.N. : } 4,518 \text{ kJ}$$

## II L'enthalpie

### II.1 L'enthalpie une fonction d'état

L'enthalpie est une fonction d'état définie comme :

$$H = U + PV \text{ où } U \text{ est l'énergie interne du système, } P \text{ la pression et } V \text{ le volume}$$

Cette fonction d'état est utilisée dans le cas des réactions chimiques, car la plupart du temps la pression est constante et vaut  $P = P_{atm}$  et les seules forces non-conservatives sont les forces de pressions ( $W = -P\Delta V$ ).

Dans ce cas, la variation d'enthalpie  $\Delta H$ , est égale au transfert thermique. D'après le premier principe de la thermodynamique :

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad (21)$$

$$= W + Q_P + P\Delta V \quad (22)$$

$$= -P\Delta V + Q_P + P\Delta V \quad (23)$$

$$= Q_P \quad (24)$$

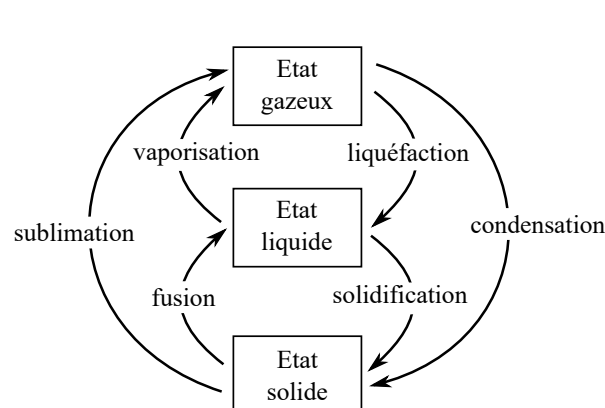
où  $Q_P$  est le transfert thermique à pression constante.

L'étude des transferts thermiques lors des réactions chimiques est appelée *thermochimie*.

L'enthalpie est une fonction d'état, sa valeur ne dépend que de l'état du système. En particulier, la variation d'enthalpie  $\Delta H$ , ne dépend que de l'état initial et de l'état final quelque soit le chemin suivi. On peut donc suivre un chemin fictif pour calculer la variation d'enthalpie.

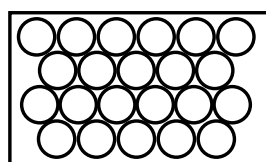
## II.2 Variation d'enthalpie lors des changements d'état

Le passage d'un état de la matière à un autre fait intervenir une variation d'énergie. Par exemple, la sensation de froid quand l'eau se vaporise sur la peau ou quand on fait bouillir de l'eau pour la porter de l'état liquide à l'état gazeux.

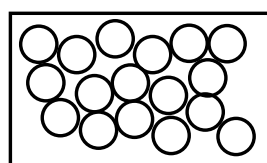


En chimie, on considère souvent trois états de la matière (il existe aussi le plasma non considéré dans ce cours) : l'état solide, liquide et gazeux. Les noms des transformations doivent être connus parfaitement. On utilise les notations  $\Delta_{vap}H^\circ$ ,  $\Delta_{sub}H^\circ$  et  $\Delta_{fus}H^\circ$  pour les variations d'enthalpie d'une mole de particules au cours des changements d'état de vaporisation, sublimation et fusion.

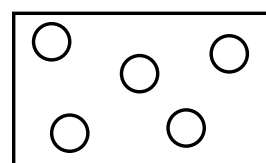
Lors de ces transformations, il faut rompre les interactions entre les molécules, elles peuvent être ioniques, covalentes, intermoléculaires, métalliques (cf cours S1). Pour rompre ces liaisons, il faut fournir de l'énergie au système : c'est donc un processus endothermique. Les variations d'enthalpie sont donc positives ( $\Delta H > 0$ ) pour passer d'un état avec plus de liaisons à un état avec moins de liaisons (solide  $\rightarrow$  gaz, liquide  $\rightarrow$  gaz, etc). Au contraire, pour former des liaisons, elles sont positives et le processus est exothermique ( $\Delta H < 0$ ) (liquide  $\rightarrow$  solide, gaz  $\rightarrow$  liquide, etc).



solide cristallin



liquide ou solide amorphe



gaz

Exemples d'enthalpies :

	$\Delta_{\text{fus}}H^\circ$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_{\text{vap}}H^\circ$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )
He	0,02	0,1
CH <sub>4</sub>	0,94	8,2
NH <sub>3</sub>	5,65	23,4
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	4,6	43,5
H <sub>2</sub> O	6,01	40,7
Ag	11,3	250,6

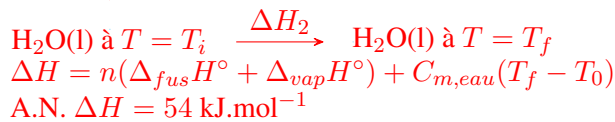
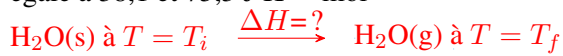
**Exemple :** Calculer la variation d'enthalpie lors de la vaporisation de 1 g d'ammoniac.

$$M(\text{NH}_3) = 17,03 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H = n\Delta_{\text{vap}}H^\circ = \frac{m}{M}\Delta_{\text{fus}}H^\circ \text{ A.N. : } 1,37 \text{ kJ}$$

**Exemple :** Calculer la variation d'enthalpie lors du passage de 1 mol de glace à 0 °C vers l'état gaz à 100 °C à la pression  $P^\circ = 10^5$  Pa. La glace et l'eau liquide ont une capacité thermique molaire  $C_m =$  égale à 38,1 et 75,3 J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>



### II.3 Enthalpie de réaction

On appelle *enthalpie de réaction*,  $\Delta_r H$  l'évolution de l'enthalpie du milieu réactionnel d'une réaction chimique à température  $T$  et pression  $P$  constantes pour un avancement  $\xi$  de la réaction de 1 mol.

$$\Delta_r H = \left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P}$$

On a notamment :

$$\Delta H = \int_0^\xi \Delta_r H d\xi' = Q_P \quad (25)$$

Pour des systèmes idéaux (gaz parfaits, solutions diluées, etc) où l'enthalpie de réaction reste constante au cours de la réaction :

$$\Delta H = \Delta_r H \times \xi = Q_P \quad (26)$$

Une réaction chimique qui a une enthalpie de réaction

- négative :  $\Delta_r H < 0$ , libère de l'énergie dans l'environnement, elle est **exothermique**
- positive :  $\Delta_r H > 0$ , nécessite de l'énergie de l'environnement pour se produire : elle est **endothermique**

#### a. Origine mathématique

On choisit d'exprimer l'enthalpie en fonction de variables indépendantes que sont la température, la pression et les quantités de matière de réactifs et produits :  $H(T, P, n_1, \dots, n_N)$  où  $n_1, \dots, n_N$  sont les quantités de matière des espèces 1 à  $N$  du système thermodynamique. L'enthalpie est une fonction d'état : sa différentielle est exacte. En s'appuyant sur la convention stoechiométrique de l'équation 1, il est possible d'écrire :

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, n_1, \dots, n_N} dT + \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T, n_1, \dots, n_N} dP + \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_1, \dots, n_{i-1}, n_{i+1}, \dots, n_N} dn_i \quad (27)$$

A température et pression constantes, il n'y a pas de variation de pression et de température ( $dT = 0$  et  $dP = 0$ ). Par ailleurs, la variation des quantités de matière du  $i$ ème réactif ou produit peut se relier à la variation de l'avancement de la réaction  $\xi$  peut s'écrire

$$dn_i = \bar{\nu}_i d\xi \quad (28)$$

A température et pression constantes, l'expression se simplifie de la façon suivante :

$$dH = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_1,\dots,n_{i-1},n_{i+1},\dots,n_N} d\xi = \left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} d\xi = \Delta_r H d\xi \quad (29)$$

En intégrant cette dernière expression, la variation d'enthalpie est bien retrouvée.

### b. État standard de référence

L'enthalpie de réaction dépend de la température et de la pression à laquelle elle est mesurée. Par ailleurs, l'enthalpie d'un corps pur (qui dépend de l'énergie interne) n'est pas directement calculable de façon absolue car elle est définie à une constante près. Néanmoins, des tables de référence d'enthalpies molaires ont été établies afin de remonter rapidement aux enthalpies de réaction. Il est donc nécessaire de fixer les caractéristiques du corps pur de référence.

L'état standard de référence en thermodynamique est définie pour une pression de  $10^5$  Pa (1 bar). Il n'y a malheureusement pas de définition standard pour la température qui dépend de la table utilisée le plus souvent à 298,15 K (25°C) (même si on trouve des données à 273,15 K (0°C)).

L'état standard de référence d'un corps pur gazeux est le gaz parfait qui lui correspond.

**Exemples :** L'état standard du dihydrogène  $H_2$ , le diazote  $N_2$  et le dioxygène  $O_2$  est leur gaz parfait.

L'état standard de référence d'une phase condensée (solide ou liquide) est le corps pur stable dans l'état physique considéré. Pour un solide cristallisé, on considère la variété allotropique la plus stable à la température choisie.

**Exemple :** Le carbone graphite C(graphite) est l'état standard de référence.

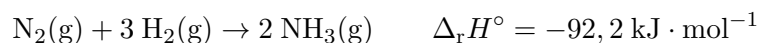
On note alors l'enthalpie de réaction standard avec un petit cercle en exposant (il ne faut pas écrire un "zéro"). L'enthalpie standard de réaction se note  $\Delta_r H^\circ$ .

L'état standard d'une solution liquide est définie à  $P^\circ = 1$  bar est :

- pour le solvant, son état liquide pur
- pour le soluté, dans une solution idéale (donc très diluée) mais à la concentration standard de  $c^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ . À ces concentrations, la plupart des solutions ne sont pas idéales donc ce sont des données extrapolées.

### c. Exemples

**Exemples :** Prenons la synthèse de l'ammoniac :

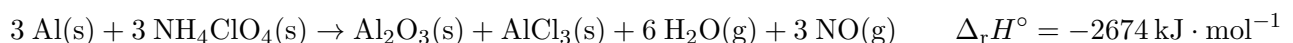


$$\nu_{N_2(g)} = -1 \quad \nu_{H_2(g)} = -2 \quad \nu_{NH_3(g)} = 2$$

Supposons que l'on a initialement 1 mole de  $N_2(g)$  et 3 moles de  $H_2(g)$ , l'avancement  $\xi$  est de 1 mole.  $\Delta H = \Delta_r H^\circ \times \xi$  A.N. :  $\Delta H = -92,2 \text{ kJ}$ . Mais attention, si on a 1 mole de  $N_2(g)$  et 1 mole de  $H_2(g)$ , l'avancement  $\xi$  est de 1/3 de mole. A.N. :  $\Delta H = -30,7 \text{ kJ}$ .

*Remarque :* l'enthalpie de la réaction inverse vaut  $\Delta_r H^\circ = +92,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

On peut aussi reprendre la combustion du propergol :



**Exercice à faire chez vous pour 1 mole d'aluminium et de chlorate d'ammonium.** A.N. :  $\xi = 1/3 \text{ mol}$ ,  $\Delta H = 891,3 \text{ kJ}$ .



## II.4 Loi de Hess

Les enthalpies de réaction ne sont pas forcément tabulées. Il faut passer par des méthodes pour calculer les enthalpies de réaction à partir de données tabulées. Pour cela, il est possible d'exploiter le fait que l'enthalpie est une fonction d'état et que les différences d'enthalpie ne dépendent pas du chemin suivi.

On appelle *enthalpie standard de formation*  $\Delta_f H^\circ$  l'enthalpie de réaction associée à la réaction de formation du composé chimique à partir des éléments dans leurs états standard de référence.

**Exemple :** Pour le dioxyde de carbone  $\text{CO}_2(\text{g})$

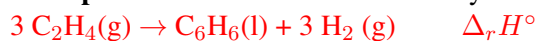


Par convention, l'enthalpie standard de formation d'un composé dans son état standard de référence est nul.

**Exemples :** Le dioxygène gazeux est dans son état standard de référence  $\Delta_f H^\circ(\text{O}_2(\text{g})) = 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . L'état standard de référence pour Mg est Mg(s) donc  $\Delta_f H^\circ(\text{Mg}(\text{s})) = 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  mais  $\Delta_f H^\circ(\text{Mg}(\text{l})) = 8,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Il est possible de calculer l'enthalpie standard de réaction de n'importe quelle réaction chimique à l'aide des enthalpies standard de référence des composés chimiques intervenant dans cette réaction.

**Exemple :** Considérons la réaction de synthèse du benzène à partir de trois molécules d'éthène.



Regardons les réactions amenant à chacun des réactifs et des produits à partir de leur état standard de référence :



Le dihydrogène  $\text{H}_2$  est déjà dans son état standard de référence  $\Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})) = 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Regardons les membres de droite et de gauche de l'équation, il y a trois éthènes pour former une molécule de benzène et trois molécules de dihydrogènes. On a donc à droite et à gauche :



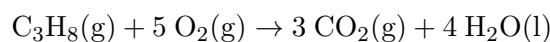
Comme l'enthalpie est une fonction d'état, les différences d'enthalpies ne dépendent du chemin suivi. Pour calculer  $\Delta_r H^\circ$  l'enthalpie standard de réaction du benzène, il est possible de passer par un état intermédiaire constitué de corps standard de référence simples, ici  $6 \text{C}(\text{graphite}) + 6 \text{H}_2(\text{g})$ .

Pour former  $6 \text{C}(\text{graphite}) + 6 \text{H}_2(\text{g})$  à partir de  $3 \text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ , on a besoin de  $-3 \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}))$  (le signe - vient du fait que l'on fait la réaction inverse de formation). Pour former  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}) + 3 \text{H}_2(\text{g})$  à partir de  $6 \text{C}(\text{graphite}) + 6 \text{H}_2(\text{g})$ , on a besoin de  $\Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})) + 3 \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}))$ . Ainsi,  $\Delta_r H^\circ = -3 \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})) + \Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})) + 3 \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}))$

Le résultat peut se généraliser à toutes les réactions chimiques et il est connu sous le nom de *loi de Hess*.

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i^N \bar{\nu}_i \Delta_f H_i^\circ \quad (30)$$

**Exemple :** Calculer l'enthalpie de combustion du propane :



	$\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-103,88	-393,52	-285,10

$$\Delta_r H^\circ = -\Delta_f H^\circ(\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})) - 5\Delta_f H^\circ(\text{O}_2(\text{g})) + 3\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) + 4\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))$$

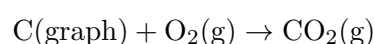
$$\Delta_f H^\circ(\text{O}_2(\text{g})) = 0 \text{ (corps pur dans son état standard de référence)}$$

$$\text{A.N. : } -2217,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

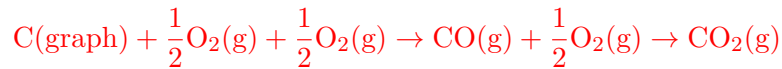
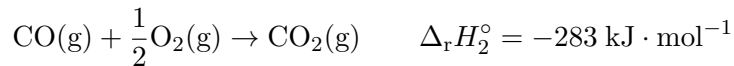
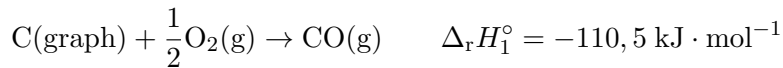
## II.5 Cycle de Hess

On peut généraliser cette approche à tout type de réaction chimique dont on connaît l'enthalpie de réaction.

**Exemple :** Considérons la réaction d'oxydation du carbone graphite en dioxyde de carbone :



On peut calculer l'enthalpie standard de réaction pour cette oxydation connaissant les enthalpies standard de réaction suivantes :



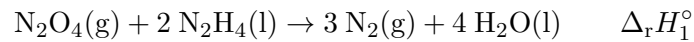
Pour passer de la première étape à la deuxième étape, on a une réaction avec une enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H_1^\circ$  dans le sens de la réaction puis une seconde étape qui nécessite  $\Delta_r H_2^\circ$ . L'enthalpie standard de la réaction globale est donc  $\Delta_r H^\circ = \Delta_r H_1^\circ + \Delta_r H_2^\circ$ .

A.N. :  $-393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

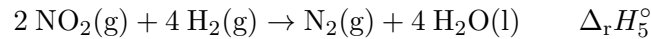
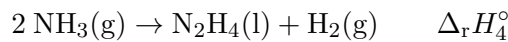
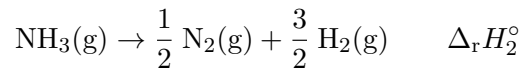
On peut aussi voir cette relation d'un point de vue algébrique

$$\Delta_r H^\circ = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i \Delta_r H_i^\circ \quad (31)$$

Un autre exemple : On cherche à déterminer l'enthalpie de réaction de la réaction d'oxydoréduction suivante :

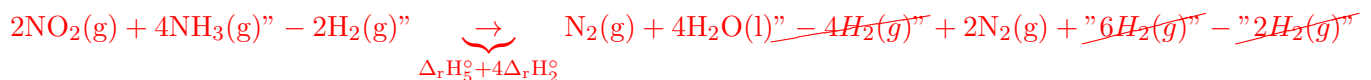
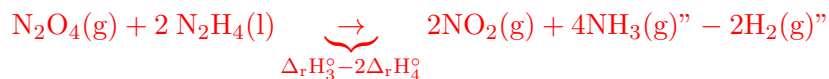


Connaissant les enthalpies de réactions pour les réactions suivantes :



La réaction recherchée (1) peut se décomposer comme (1) = (3) - 2 × (4) + (5) + 4 × (2)

En regardant les équations de réactions et en passant par des états très hypothétiques :



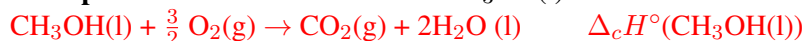
Ainsi,  $\Delta_r H_1^\circ = \Delta_r H_3^\circ - 2\Delta_r H_4^\circ + \Delta_r H_5^\circ + 4\Delta_r H_2^\circ$

Nous allons voir maintenant des réactions souvent utilisées dans les cycles de Hess.

## II.6 Réaction de combustion

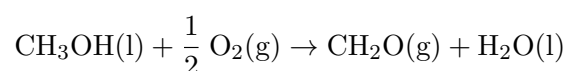
Une *réaction de combustion* est la réaction d'un comburant (souvent le dioxygène) avec un combustible pour former du dioxyde de carbone  $\text{CO}_2(\text{g})$  et de l'eau  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ . L'enthalpie standard de réaction associée à cette réaction est appelée *enthalpie standard de combustion*  $\Delta_c H^\circ$ .

**Exemple :** Combustion du méthanol  $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$

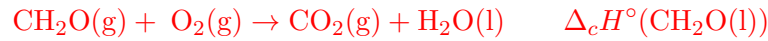


Ces enthalpies standard de combustion sont tabulées et peuvent servir à calculer l'enthalpie d'une autre réaction.

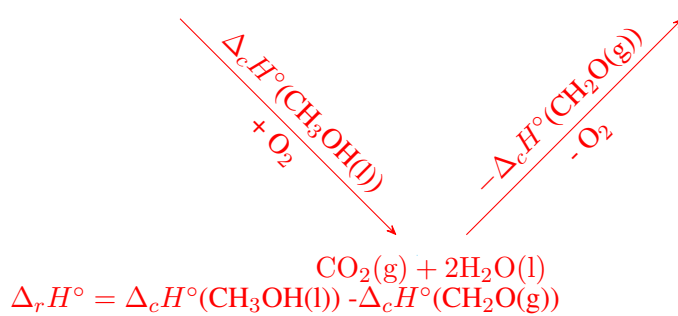
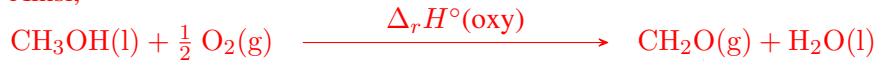
**Exemple :** Exprimer l'enthalpie d'oxydation du méthanol en méthanal en fonction des enthalpies de combustion du méthanol et du méthanal.



L'équation de combustion du méthanal est :



Ainsi,



## II.7 Énergie de liaison

Lors des réactions chimiques, des formations et des ruptures de liaisons se déroulent. L'enthalpie standard de réaction associée à la cassure d'une liaison est appelée *enthalpie standard de dissociation*  $\Delta_{\text{diss}} H^\circ$ , notée plus simplement  $D$  lorsque les réactifs et les produits sont en phase gaz.

**Exemple :** La molécule de méthane  $\text{CH}_4$  présente 4 liaisons C–H pouvant être rompues.

Réaction	D (kJ.mol <sup>-1</sup> )
$\text{CH}_4(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3(\text{g}) + \text{H}(\text{g})$	439
$\text{CH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_2(\text{g}) + \text{H}(\text{g})$	460
$\text{CH}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}(\text{g}) + \text{H}(\text{g})$	422
$\text{CH}(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{g}) + \text{H}(\text{g})$	339

La rupture d'une liaison est endothermique (nécessite de l'énergie) et la création d'une liaison est exothermique (fournit de l'énergie) d'où  $\Delta_{\text{diss}} H^\circ > 0$  :



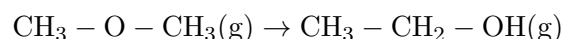
$$\Delta_r H^\circ = 4\Delta_{\text{diss}} H^\circ$$

Les enthalpies de liaison dépendent du composé de départ, c'est-à-dire de la structure électronique de la molécule.

Plutôt que de travailler avec les enthalpies pour chacun des composés, on préfère utiliser les *enthalpie standard moyenne de liaison*  $\bar{D}$  qui correspondent à la moyenne de l'enthalpie de liaison obtenue pour un grand nombre de composés.

Liaison	$\bar{D}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Liaison	$\bar{D}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
C–H	412	C–Cl	346
C–C	347	C–N	286
C=C	612	C–O	358
C≡C	838	C=O	742
C–F	467	O–H	464

**Exemple :** Calculer l'enthalpie standard de réaction pour la réaction d'isomérisation suivante :



Pour ne pas se tromper, il est utile de faire un bilan complet du nombre de liaisons pour voir lesquelles sont brisées et lesquelles sont formées :

Nombre de liaisons	$\text{CH}_3\text{OCH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Nombre de liaisons rompues
C-H	6	5	1
C-O	2	1	1
O-H	0	1	-1
C-C	0	1	-1

On trouve donc que :

$$\Delta_r H^\circ = \bar{D}_{C-H} + \bar{D}_{C-O} - \bar{D}_{O-H} - \bar{D}_{C-C}$$

A.N. :  $\Delta_r H^\circ = 306 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (réaction endothermique)

## II.8 Cas des ions

Dans le cas des ions, il est intéressant de passer par l'espèce neutre dans des cycles de Hess. Pour cela, on utilise des réactions que vous avez déjà vu au S1 :

- Energie d'ionisation L'énergie d'ionisation d'un atome ou d'une molécule est l'énergie minimale qu'il faut **fournir** à un atome ou une molécule neutre dans son état fondamental à l'état gazeux pour arracher un électron.
- Affinité électronique L'affinité électronique d'un atome ou d'une molécule est l'énergie minimale qui est **dégagée** par un atome ou une molécule neutre dans son état fondamental à l'état gazeux pour capturer un électron.

## II.9 Energie interne de réaction

On appelle *énergie interne standard de réaction*  $\Delta_r U^\circ$  l'évolution de l'énergie interne du milieu réactionnel d'une réaction chimique à température  $T$  constante et à pression  $P$  constante pour un avancement  $\xi$  de la réaction de 1 mole. Elle s'exprime en  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Il est possible de remarquer qu'à pression constante que :

$$\Delta_r U^\circ = \Delta_r H^\circ - P\Delta_r V^\circ \quad (32)$$

Pour une phase condensée (liquide ou solide), la variation du volume est généralement négligeable, i.e.  $\Delta_r U^\circ = \Delta_r H^\circ$ .

Pour une réaction faisant intervenir des gaz dans état standard de référence, il est possible d'utiliser la loi des gaz parfaits :

$$\Delta_r U^\circ = \Delta_r H^\circ - P \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i \left( \frac{\partial V^\circ}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_1,\dots,n_N} = \Delta_r H^\circ - \sum_{i,\text{gaz}=1}^N \nu_i RT \quad (33)$$

Il faut bien veiller à n'appliquer cette dernière expression que pour les espèces gazeuses dans leur état de référence (voir exemple ci-dessous).

**Exemple** : Calculer l'énergie interne standard de combustion du méthane sachant que :

$$\Delta_c H_{298}^\circ (\text{CH}_4(\text{g})) = -890,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$



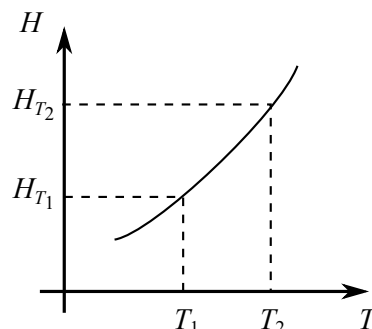
L'eau est liquide dans son état standard à 298 K. Elle n'est donc pas une espèce gazeuse :

$$\Delta_r U^\circ = \Delta_r H^\circ - (-\nu_{\text{CH}_4} - 2\nu_{\text{O}_2} + \nu_{\text{CO}_2})RT = \Delta_r H^\circ + 2RT$$

A.N. :  $-885,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

## II.10 Variation avec la température - Relations de Kirchhoff

Lorsque la température augmente, l'enthalpie augmente.



En effet, comme  $\Delta H = q_p = C_p(T_2 - T_1) > 0$  (et  $C_p$  positive).

La variation de l'enthalpie et de l'énergie libre avec la température est donnée par les relations de Kirchhoff :

$$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^\circ(T) dT$$

$$\Delta_r U^\circ(T_2) = \Delta_r U^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_v^\circ(T) dT$$

où  $\Delta_r C_X^\circ = \sum_{i=1}^N \nu_i C_{X,i}$  et  $C_{p,i}$  et  $C_{v,i}$  sont respectivement les capacités calorifiques isobare et isochore de l'espèce  $i$ . Si on considère les capacités calorifiques indépendantes de la température, ce résultat s'écrit alors comme :

$$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i c_{p,m,i} (T_2 - T_1) \quad (34)$$

$$\Delta_r U^\circ(T_2) = \Delta_r U^\circ(T_1) + \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i c_{v,m,i} (T_2 - T_1) \quad (35)$$

$$(36)$$

En effet,  $C_p$  est la capacité calorifique isobare (à pression constante) définie comme :

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

elle est indépendante de la pression et ne dépend que de la température. On peut calculer par application du théorème de Schwarz :

$$\frac{d\Delta_r H^\circ(T)}{dT} = \sum_{i=1}^N \nu_i \frac{d}{dT} \left( \frac{\partial H^\circ}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_1,\dots,n_N} = \sum_{i=1}^N \nu_i \left( \frac{\partial C_p^\circ}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_1,\dots,n_N} = \Delta_r C_p^\circ(T) \quad (37)$$

De la même façon, on peut déterminer la variation de l'énergie interne en fonction  $C_{v,i}$  qui est la capacité calorifique isochore (définie à volume constant)  $C_{v,i} = \left( \frac{\partial U_i}{\partial T} \right)_V$ .

**Exemples :** Calculer l'enthalpie standard de réaction de la synthèse de l'ammoniac à 373 K.

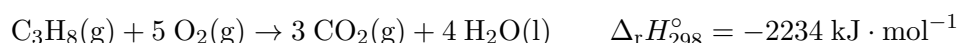


	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>
$c_{p,m}$ (J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	29,1	28,8	35,1

$$\Delta_r H^\circ(373) = \Delta_r H^\circ(298) + (-c_{p,m,N_2} - 3c_{p,m,H_2} + 2c_{p,m,N_3})(373 - 298)$$

**A.N. :** -95,2 kJ·mol<sup>-1</sup>

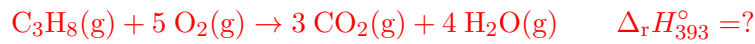
Calculer l'enthalpie de la réaction de combustion du propane à 393 K.



	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (g)	O <sub>2</sub> (g)	CO <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> O (g)	H <sub>2</sub> O (l)
$c_{p,m}$ (J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	94,3	29,4	36,9	33,6	75,3

Le problème est qu'ici l'eau change d'état à 373 K ( $\Delta_{vap} H_{373}^\circ = 40,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Il faut donc passer par plusieurs étapes.

L'enthalpie standard de la réaction de combustion du butane à 393 K est



Soit le cycle thermodynamique suivant :



L'enthalpie standard de la réaction (1) à 393 K est donc

$$\Delta_r H_{393}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + (-c_{p,\text{C}_3\text{H}_8} - 5c_{p,\text{O}_2} + 3c_{p,\text{CO}_2} + 4c_{p,\text{H}_2\text{O}(\text{l})})(373 - 298) + 4\Delta_{vap}H_{373}^\circ + (-c_{p,\text{C}_3\text{H}_8} - 5c_{p,\text{O}_2} + 3c_{p,\text{CO}_2} + 4c_{p,\text{H}_2\text{O}(\text{g})})(393 - 373).$$

$$\text{A.N. : } \Delta_r H_{393}^\circ = -2058 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

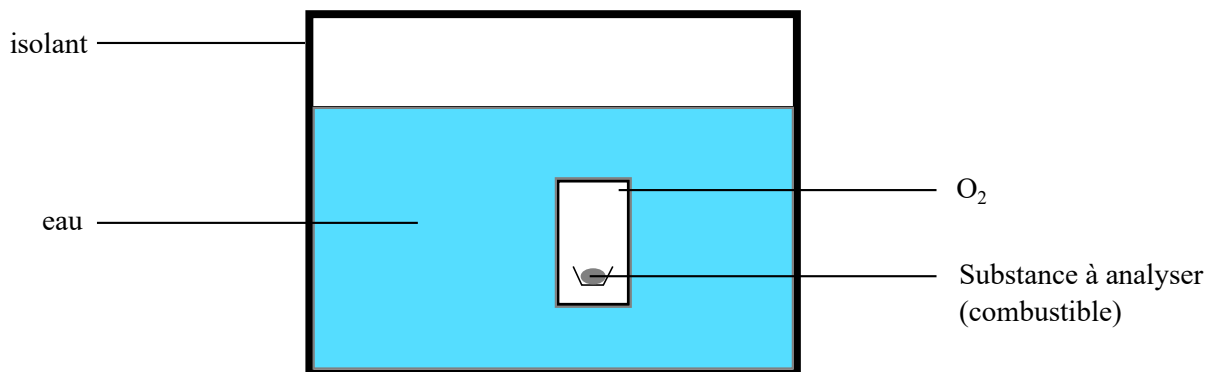
### III Applications

#### III.1 Calorimétrie

Le dispositif expérimental permettant de mesurer les transferts thermiques s'appelle *calorimètre*. Plusieurs types de calorimètres existent suivant la réaction étudiée.

##### a. Bombe calorimétrique

Lorsqu'on souhaite étudier une réaction de combustion, on utilise une *bombe calorimétrique*.



La réaction de combustion va libérer un transfert thermique qui va chauffer l'eau. La mesure de la température de l'eau avant et après la combustion permet de déterminer  $\Delta_c U^\circ$ .

On commence d'abord par déterminer la capacité du calorimètre en utilisant une réaction de combustion de référence dont on connaît  $\Delta_c U^\circ$  de manière précise. On utilise généralement l'acide benzoïque ou le naphthalène.

On refait ensuite l'expérience avec le même calorimètre mais avec cette fois la réaction que l'on cherche à étudier.

**Exemple :** La combustion de 0,875 g d'acide benzoïque ( $M_{ab} = 122,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_c U^\circ = -3251 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) dans une bombe calorimétrique induit une augmentation de température de 2,279 K. On répète

l'opération avec 0,783 g d'acétate d'éthyle ( $M_{ae} = 88,11 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) et on observe une augmentation de la température de 1,951 K.

On travaille à volume constant : l'énergie interne du système est la bonne grandeur à considérer dans ce cas. Le système (eau + bombe + mélange réactionnel) forme un système isolé qui n'échange ni matière ni chaleur avec l'environnement extérieur (en le considérant idéal). Le premier principe donne :

$$\Delta U_{\text{eau+calo}} + \Delta U_{\text{reac}} = 0$$

Les échanges thermiques n'auront lieu qu'entre le milieu réactionnel, et l'ensemble (eau + bombe). L'ensemble (eau + bombe) possède une capacité thermique isochore  $C_{V,\text{eau+calo}}$  qui absorbe une quantité de chaleur égale à celle de la réaction et qui voit sa température s'élever de  $\Delta T_1 = 2,279 \text{ K}$ . On considère la réaction de l'acide benzoïque dans la bombe comme totale ainsi l'avancement  $\xi$  de la réaction est égale au nombre de moles de l'acide benzoïque introduit :  $\xi = m_{ab}/M_{ab}$ .

$$C_{V,\text{eau+calo}}\Delta T_1 + \Delta_c U^\circ \frac{m_{ab}}{M_{ab}} = 0 \Leftrightarrow C_{V,\text{eau+calo}} = -\Delta_c U^\circ \frac{m_{ab}}{M_{ab}\Delta T_1}$$

Grâce à cette première étape d'étalonnage, nous avons accès à  $C_{V,\text{eau+calo}}$  qui ne changera pas lors de la manipulation suivante.

On pose  $\Delta_c U_1^\circ$  comme l'énergie interne de combustion de l'acétate d'éthyle. En reprenant le raisonnement précédent, avec une élévation de température cette fois de  $\Delta T_2 = 1,951 \text{ K}$  :

$$C_{V,\text{eau+calo}}\Delta T_2 + \Delta_c U_1^\circ \frac{m_{ae}}{M_{ae}} = 0 \Leftrightarrow \Delta_c U_1^\circ = -C_{V,\text{eau+calo}}\Delta T_2 \frac{M_{ae}}{m_{ae}}$$

En combinant les deux expressions précédentes, l'énergie interne de combustion de l'acétate d'éthyle est :

$$\Delta_c U_1^\circ = \Delta_c U^\circ \frac{\Delta T_2 m_{ab} M_{ae}}{\Delta T_1 m_{ae} M_{ab}}$$

A.N. :  $-2244 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

### b. Calorimétrie en solution

En solution, on utilise un calorimètre à pression constante, comme nous le ferons en TP. La variable d'état adaptée est donc  $H$ . Le calorimètre est recouvert d'un isolant. Le système calorimètre + solution à étudier est donc isolé et  $\Delta H = 0$ .

Comme pour la bombe calorimétrique la première étape est de déterminer la capacité thermique du calorimètre avec une réaction dont l'enthalpie de réaction est connue.

Ce cas sera traité au cours des travaux pratiques. On suppose la transformation adiabatique c'est-à-dire qu'il n'y a pas de transfert de chaleur  $Q_P$  entre le système "calorimètre + son contenu" et l'extérieur :

$$Q_P = 0 = \Delta H$$

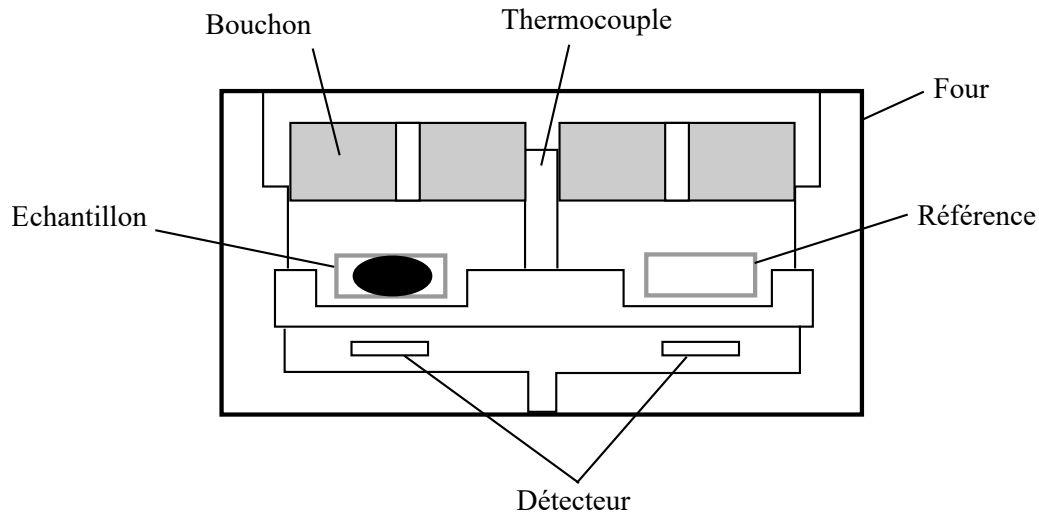
Afin de déterminer  $\Delta H$ , il faut proposer un chemin fictif (en plusieurs étapes) qui conduirait au même état final (car  $H$  est une fonction d'état). Par exemple, en faisant une première étape de réaction à  $T$  constante (étape A) puis en effectuant la variation  $\Delta T$  de la température du système (eau et calorimètre) (étape B). Ainsi,

$$Q_P = 0 = \Delta H_A + \Delta H_B = \Delta_r H^\circ \times \xi + (C_{cal} + m_{\text{eau}} c_{\text{eau}}) \Delta T$$

. Si l'enthalpie de la réaction est connue, qu'on connaît la différence de température, on peut en tirer l'expression de  $C_{cal}$ .

### c. Calorimétrie différentielle à balayage

Un **calorimètre différentiel à balayage** (DSC pour *Differential Scanning Calorimetry*) est un instrument permettant de mesurer des enthalpies de réaction. Le terme différentiel vient du fait que l'on compare à un échantillon de référence. Le terme balayage vient du fait que l'on effectue un balayage en température.



Les deux compartiments sont chauffés électriquement de façon constante :

$$T = T_0 + \alpha t$$

où  $\alpha$  est la vitesse de balayage.

Pour maintenir les deux compartiments à la même température, il est nécessaire de chauffer différemment les deux compartiments. En effet, la transformation va consommer/libérer un transfert thermique. Il y a donc une différence de puissance électrique fournie entre les deux compartiments pour compenser le transfert thermique à fournir à cause de la transformation.

$$q_{\text{ex}} = \mathcal{P}_{\text{ex}} t$$

Or

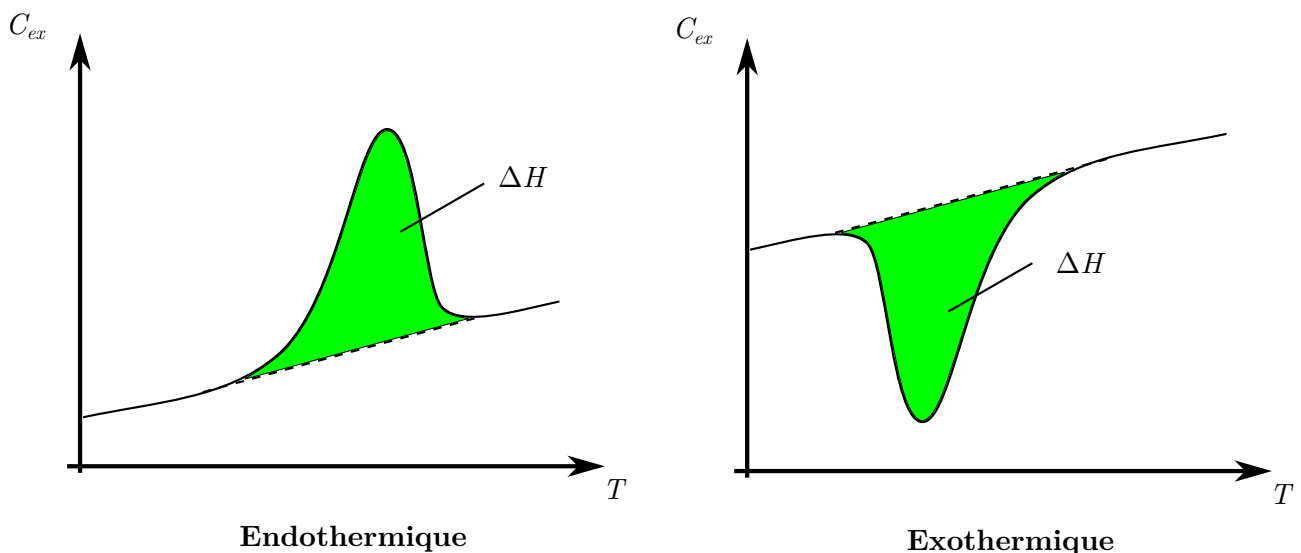
$$q_{\text{ex}} = C_{\text{ex}} \Delta T = C_{\text{ex}} \alpha t \Rightarrow C_{\text{ex}} = \frac{\mathcal{P}_{\text{ex}}}{\alpha}$$

La capacité thermique augmente au cours du temps pour une réaction endothermique.

Au final,

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_{\text{ex}} dT$$

On peut donc calculer l'enthalpie de réaction, en déterminant l'aire sous la courbe.





Cette méthode est très utilisée pour les molécules d'intérêt biologique ou pour les polymères.

### III.2 Température de flamme

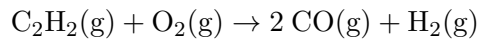
Comme nous l'avons vu, il existe deux cas :

- à volume constant :  $\Delta U = Q_V$  ;
- à pression constante :  $\Delta H = Q_P$ .

Lors de l'application du premier principe en thermochimie, on utilise tout le temps un chemin fictif. En effet, comme deux paramètres varient ( $T$  et  $\xi$ ) en même temps dans l'expérience, il est nécessaire de passer par une étape fictive où seul l'avancement varie et une deuxième étape où seule la température varie. Pour chacune de ces deux étapes, on a vu dans le cours comment calculer la variation d'enthalpie (ou d'énergie interne) :

- lors de la variation de  $\xi$ , la variation d'enthalpie est donnée par :  $\Delta H_1 = \Delta_r H^\circ \times \xi$  ;
- lors de la variation de  $T$ , la variation d'enthalpie est donnée par :  $\Delta H_2 = C_{p,\text{sys}} \times \Delta T$ .

**Exemple** : La flamme d'un chalumeau oxy-acétylénique résulte de la réaction entre l'acétylène et l'oxygène pur suivant :



Calculer la température de la flamme du chalumeau.

*Données* :

$\Delta_f H^\circ / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  :  $\text{C}_2\text{H}_2$  : 226,7 ;  $\text{CO}$  : -110,5

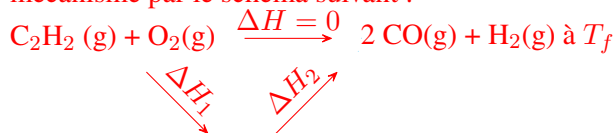
$C_m / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  :  $\text{CO}$  : 29,14 ;  $\text{H}_2$  : 28,82 ;  $\text{C}_2\text{H}_2$  : 43,93 ;  $\text{O}_2$  : 29,36

Calculons tout d'abord l'enthalpie de la réaction de combustion de l'acétylène :

$$\Delta_r H^\circ = -\Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})) - \underbrace{\Delta_f H^\circ(\text{O}_2(\text{g}))}_{=0} + 2\Delta_f H^\circ(\text{CO}(\text{g})) + \underbrace{\Delta_f H^\circ(\text{H}_2(\text{g}))}_{=0}$$

A.N. :  $\Delta_r H^\circ = 447,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Tout d'abord, on considère que la transformation est adiabatique, c'est à dire qu'il n'y a pas d'échanges thermiques avec l'environnement extérieur. Dans ce cas, la transformation se fait à enthalpie constante  $\Delta H = 0$ . L'enthalpie est une fonction d'état : on peut effectuer la réaction à la température de référence (298 K) puis chauffer les produits jusqu'à la température finale de la flamme  $T_f$ . On peut résumer ce mécanisme par le schéma suivant :



$2 \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \text{ à } T_0$

Ainsi,  $\Delta H = 0 \Leftrightarrow \Delta H_2 = -\Delta H_1 \Leftrightarrow (2C_{m,\text{CO}} + C_{m,\text{H}_2})\Delta T = -\Delta_r H^\circ \Leftrightarrow T_f = T_0 - \frac{\Delta_r H^\circ}{2C_{m,\text{CO}} + C_{m,\text{H}_2}}$

A.N. :  $T_f = 5448 \text{ K}$