



# Enthalpie de réaction chimique

## Plan du cours

<b>I</b>	<b>Système en transformation chimique</b>	<b>2</b>
I.1	Définition du système thermodynamique . . . . .	2
I.2	Définition de la transformation thermodynamique. . . . .	3
<b>II</b>	<b>Variation d'enthalpie lors d'une transformation chimique</b>	<b>4</b>
II.1	État standard. . . . .	4
II.2	Enthalpie standard de réaction. . . . .	5
II.3	Calculer l'enthalpie standard de réaction : loi de Hess . . . . .	6
II.4	Approximation d'Ellingham, changements d'état . . . . .	9
<b>III</b>	<b>Effets thermiques des transformations isobares</b>	<b>10</b>
III.1	Cas d'une transformation isotherme : transfert thermique libéré . . . . .	10
III.2	Cas d'une transformation adiabatique : température de fin de réaction. . . . .	10

## Au programme

Extrait du programme officiel : partie 5 « Thermodynamique de la transformation chimique », bloc 1 « Application du premier principe à la transformation chimique ».

Notions et contenus	Capacités exigibles
État standard. Enthalpie standard de réaction. Enthalpie standard de formation, état standard de référence d'un élément. Loi de Hess.	Calculer l'enthalpie standard de réaction à l'aide de tables de données thermodynamiques et de la loi de Hess.
Effets thermiques pour une transformation isobare : ▷ transfert thermique causé par la transformation chimique en réacteur isobare isotherme (relation $\Delta H = Q_P = \xi \Delta_r H^\circ$ ); ▷ transformation chimique exothermique ou endothermique.	Prévoir le sens du transfert thermique entre le système en transformation chimique et le milieu extérieur. Évaluer la température atteinte par un système siège d'une transformation chimique supposée isobare et réalisée dans un réacteur adiabatique. <b>Mettre en œuvre une démarche expérimentale mettant en jeu des effets thermiques d'une transformation chimique.</b>

En gras, les points devant faire l'objet d'une approche expérimentale.

## Ces cinq dernières années au concours

- ▷ Écrit : tous les ans à l'épreuve de chimie.
- ▷ Oral : souvent.

L'énergie nécessaire au fonctionnement de nombre de machines thermiques au sens le plus large provient de la combustion de dérivés du pétrole ou du gaz naturel : elle est donc libérée par une transformation chimique sous forme de transfert thermique. L'objectif de ce chapitre est d'apprendre à le calculer.

L'approche est assez similaire à l'étude des changements d'états : nous apprendrons à calculer la variation d'enthalpie d'un système au cours d'une transformation chimique, puis à l'aide du premier principe nous la relierons aux grandeurs d'intérêt que sont le transfert thermique libéré ou la température en fin de réaction.

## I - Système en transformation chimique

### I.1 - Définition du système thermodynamique



On appelle **constituant physico-chimique** une espèce chimique dans un état physique donné.

**Exemples :**  $\text{Fe}_{(s)}$ ;  $\text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$ ;  $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$  et  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$  sont une même espèce chimique mais deux constituants physico-chimiques différents.



Le système thermodynamique étudié est constitué de l'ensemble des constituants physico-chimiques contenus dans un volume de contrôle délimité par la surface du réacteur, que l'on suppose fermé.

Ainsi, ce système peut échanger de l'énergie avec l'extérieur, mais pas de matière. Cependant, sa composition est susceptible d'évoluer sous l'effet de transformations physiques (changements d'état) ou chimiques. Un tel système est qualifié de **système physico-chimique**.

Certains constituants peuvent ne pas participer aux transformations : ils sont alors qualifiés d'**inertes** ou de **spectateurs**.

**Remarque pour le futur :** en combinant ce chapitre avec le cours de thermodynamique industrielle, il ne reste en fait qu'un pas pour considérer le cas des réacteurs ouverts.

#### • Description d'un système physico-chimique

Pour décrire complètement un système physico-chimique à un instant donné, il faut connaître :

- ▷ les quantités de matière  $n_i$  des différents constituants physico-chimiques, ce qui peut se faire de manière indirecte, en particulier via la connaissance d'un avancement de réaction  $\xi$  et des quantités de matière initiales ;
- ▷ deux grandeurs d'état, la plupart du temps  $T$  et  $P$  ou parfois  $T$  et  $V$ .

#### • Paramètres intensifs de composition

- ▷ **Fraction molaire** du constituant  $i$  :

$$x_i = n_i / n_{\text{tot}}$$

$$\rightsquigarrow \text{puisque } \sum_i n_i = n_{\text{tot}}, \text{ alors } \sum x_i = 1.$$

Espace 1

- ▷ S'il s'agit d'un gaz, **pression partielle** :

$$p_i = x_i P \text{ avec } P \text{ la pression totale}$$

$$\rightsquigarrow \text{puisque } \sum_i x_i = 1, \text{ alors } \sum_i p_i = P.$$

Espace 2

Physiquement, la pression partielle représente la pression qui règnerait dans le réacteur si le constituant  $i$  y était seul : même quantité de matière dans le même volume total à la même température ... mais sans les autres gaz. Pour un gaz parfait (hypothèse implicite),

$$p_i = x_i P = \frac{x_i n_{\text{tot}} RT}{V} = \frac{n_i RT}{V}$$

**Remarque :** Rappelons au passage que la pression  $P$  d'un mélange de gaz se calcule à partir de l'équation d'état impliquant la quantité de matière totale de gaz  $n_{\text{tot}}$ , et inversement.

- ▷ S'il s'agit d'un soluté, **concentration molaire** :

$$c_i = n_i / V$$

Espace 3.

## 1.2 - Définition de la transformation thermodynamique



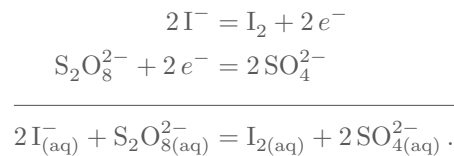
La transformation thermodynamique étudiée est un avancement des transformations physico-chimiques dans des conditions opératoires précisées (monobare, monotherme, adiabatique, etc.).

Cela signifie concrètement que l'avancement  $\xi$  de la réaction évolue de  $\Delta\xi = \xi_F - \xi_I \dots$  mais en pratique, on suppose toujours  $\xi_I = 0$  et on note simplement  $\xi$  au lieu de  $\Delta\xi$ .

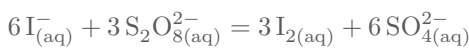
### • Avancement de réaction et équation bilan

**Exemple :** transformation entre les ions iodure  $I^-$  et peroxodisulfate  $S_2O_8^{2-}$  (couples redox :  $I_2/I^-$  et  $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$ ).

Équation bilan, à partir des demi-équations :

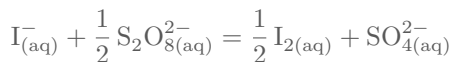


Les nombres stœchiométriques  $\nu_i$  ne font que traduire un bilan de matière global, on peut librement les multiplier par une même constante. Par exemple, une autre équation décrivant la même réaction serait



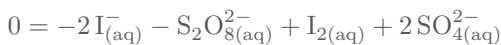
Espace 4

Ils peuvent également être fractionnaires :



Espace 5

Enfin, ils peuvent être algébriques, avec la convention  $\nu < 0$  pour les réactifs et  $\nu > 0$  pour les produits :



Espace 6

À cause de la transformation, les quantités de matière varient, mais ce qu'indique l'équation bilan est que ces variations ne sont pas indépendantes les unes des autres.

↪ ces liens sont explicités par un tableau d'avancement.

	0	=	- 2 I <sup>-</sup>	-	S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup>	+	I <sub>2</sub>	+	2 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
État initial			$n_1$		$n_2$		$n_3$		$n_4$
Avancement quelconque			$n_1 - 2\xi$		$n_2 - \xi$		$n_3 + \xi$		$n_4 + 2\xi$

On peut en déduire une relation générale : entourer le nbre stoechio algébrique

$$n_i = n_i(0) + \nu_i \xi,$$

avec  $\nu_i$  le nombre stœchiométrique algébrique.

Raisonnons maintenant sur une équation bilan multipliée :  $0 = -6I^- - 3S_2O_8^{2-} + 3I_2 + 6SO_4^{2-}$ .

$$n_{S_2O_8^{2-}} = n_2 - 3\xi' = n_2 - \xi$$

et comme il s'agit du même système, de la même réaction et du même instant  $t$  alors forcément  $\xi = 3\xi'$ .

Espace 7



L'avancement dépend des nombres stœchiométriques, et n'a donc de sens que pour une écriture de l'équation bilan.

- **Taux d'avancement**

On appelle **taux d'avancement** d'une transformation chimique le rapport

$$\tau = \frac{\xi}{\xi_{\max}}$$

Il est compris entre 0 et 1, et ne dépend pas de l'écriture de l'équation bilan.

## II - Variation d'enthalpie lors d'une transformation chimique

**Idée de physique :** lors d'un changement d'état, par exemple la vaporisation isotherme isobare d'une masse  $m$ , la variation d'enthalpie du système s'écrit

$$\Delta H = m \Delta_{\text{vap}} h$$

où l'enthalpie de changement d'état  $\Delta_{\text{vap}} h$  est une grandeur tabulée. L'objectif de ce paragraphe est d'aboutir au même type de relation pour une transformation chimique : nous allons montrer que lorsqu'une transformation chimique avance de  $\xi$  de manière isotherme isobare, la variation d'enthalpie du système physico-chimique s'écrit

$$\Delta H = \xi \Delta_r H^\circ,$$

où l'**enthalpie standard de réaction**  $\Delta_r H^\circ$  se détermine elle aussi à partir de tables thermodynamiques.

Cependant, la situation est ici plus compliquée : tabuler toutes les enthalpies de changement d'état de toutes les espèces chimiques n'est pas chose aisée ... et cela devient infaisable s'il faut considérer toutes les combinaisons d'espèces chimiques donnant lieu à toutes les réactions imaginables, sans même parler de prendre en compte l'influence de la température et de la pression. La construction de tables de thermochimie est donc nécessairement plus complexe pour pouvoir contourner cette difficulté.

### II.1 - État standard

Les grandeurs thermodynamiques relatives à chaque espèce chimique ne sont tabulées que dans un état particulier appelé **état standard**.

**Notation :** toute grandeur thermodynamique relative à l'état standard est indiquée d'un zéro en exposant, p.ex.  $H_m^\circ$  pour une enthalpie molaire standard.

On appelle **état standard** associé à un constituant physico-chimique pur ou dans un mélange un état où il est pur, dans une phase idéale, à la pression standard  $P = p^\circ = 1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ , et à la même température  $T$  que le système réel.

↪ les états standards sont par définition des états fictifs.

État physique	État standard associé
<b>Constituant gazeux</b> , pur ou en mélange.	Corps pur se comportant en gaz parfait
<b>Constituant en phase condensée</b> , pur ou en mélange.	Corps pur se comportant en phase condensée indilatable incompressible
<b>Solvant</b>	Corps pur se comportant en liquide indilatable incompressible
<b>Soluté</b>	Concentration $C = c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ se comportant en solution infiniment diluée.

**Remarque :** les tables thermodynamiques sont généralement données à 298 K, mais il ne s'agit que d'un cas particulier, il n'y a pas de température standard.

## II.2 - Enthalpie standard de réaction

On considère une réaction chimique, impliquant un ensemble de constituants physico-chimique  $A_i$ , d'équation bilan



### a) Enthalpie de réaction

On appelle **enthalpie de réaction**

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

L'enthalpie de réaction dépend a priori de  $T$ ,  $P$  et  $\xi$ . Elle s'exprime en  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### Interprétation physique :

$dH|_{T,P} = \Delta_r H d\xi$  : variation d'enthalpie du système lorsque la réaction avance de  $d\xi$  de façon isotherme isobare.

Espace 8

**Lien aux enthalpies molaires des constituants :** on admet le résultat suivant, dont la démonstration est subtile et n'aide pas à comprendre.

L'enthalpie de réaction est liée aux enthalpies molaires des différents constituants par

$$\Delta_r H = \sum_i \nu_i H_{m,i} = \sum_{\text{produits}} \nu_p H_{m,p} - \sum_{\text{réactifs}} \nu_r H_{m,r}$$

avec  $H_{m,i}$  l'enthalpie molaire du constituant  $i$  et  $\nu_i$  son nombre stœchiométrique algébrique.

### b) Enthalpie standard de réaction

**Approximation usuelle :** L'enthalpie d'un gaz parfait et celle d'une phase condensée idéale sont indépendantes de la pression, et les effets de mélange sont faibles en ce qui concerne l'enthalpie, ce qui rend l'enthalpie molaire du constituant  $i$  indépendante des autres constituants présents dans le système : on peut donc faire l'approximation

$$\forall i, \quad H_{m,i}(T, P, \xi) \simeq H_{m,i}(T, P^\circ) = H_{m,i}^\circ(T).$$

On note dans ce cas

$$\Delta_r H(T, P, \xi) \simeq \Delta_r H^\circ(T).$$

🔴🔴🔴 **Attention !** Cette approximation n'est vraie *que* pour l'enthalpie. En particulier, la différence est non négligeable et lourde de conséquences concernant l'entropie : c'est parce que l'entropie de réaction n'est pas égale à l'entropie standard de réaction qu'il existe des transformations chimiques !

On appelle **enthalpie standard de réaction**

$$\Delta_r H^\circ(T) = \sum_i \nu_i H_{m,i}^\circ(T) = \sum_{\text{produits}} \nu_p H_{m,p}^\circ - \sum_{\text{réactifs}} \nu_r H_{m,r}^\circ$$

avec  $H_{m,i}^\circ$  l'enthalpie molaire standard du constituant  $i$  pris dans son état standard à la température  $T$ .

L'enthalpie standard de réaction ne dépend **QUE** de la température. Elle s'exprime en  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Comme elle dépend des nombres stœchiométriques elle n'a de sens que pour une écriture de l'équation bilan.

### c) Variation d'enthalpie d'un système en transformation chimique

Par définition de l'enthalpie de réaction,

$$dH|_{T,P} = \Delta_r H d\xi$$

ce qui se simplifie, compte tenu du paragraphe précédent,

$$dH|_T = \Delta_r H^\circ d\xi$$

et par intégration sur l'ensemble de la transformation supposée isotherme on obtient

$$\Delta H|_T = \int_{IF}^{\xi} dH|_T = \Delta_r H^\circ \int_0^\xi d\xi = \Delta_r H^\circ \xi.$$

Espace 9

Espace 10

La variation d'enthalpie du système physico-chimique  
au cours d'une transformation isotherme où la réaction chimique avance de  $\xi$  s'écrit

$$\Delta H = \xi \Delta_r H^\circ.$$

**Attention !** Cette relation n'est pas vraie si la transformation n'est pas isotherme.

On retrouve comme promis l'analogie de l'enthalpie de changement d'état,

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{vap}} h &= h_V - h_L & \longleftrightarrow & \quad \Delta_r H^\circ = \sum_{\text{produits}} \nu_p H_{m,p}^\circ - \sum_{\text{réactifs}} \nu_r H_{m,r}^\circ \\ \Delta H &= m \Delta_{\text{vap}} h & \longleftrightarrow & \quad \Delta H = \xi \Delta_r H^\circ \end{aligned}$$

Seule différence de taille, l'enthalpie de changement d'état est conventionnellement massique alors que l'enthalpie de réaction est molaire. De plus, un changement d'état est usuellement toujours isotherme mais ce n'est pas le cas d'une transformation chimique.

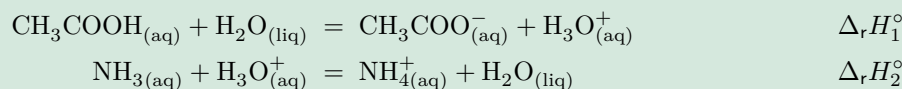
## II.3 - Calculer l'enthalpie standard de réaction : loi de Hess

La définition de l'enthalpie standard de réaction donnée au paragraphe précédent permet de comprendre sa signification physique, mais pas de la calculer en pratique. En effet, les enthalpies molaires des constituants ne sont connues qu'à une constante additive près, ou autrement dit l'état pour lequel elles sont nulles peut être choisi librement. Le but de ce paragraphe est d'expliquer comment contourner cette difficulté.

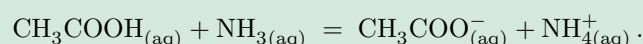
### a) Calcul par combinaison linéaire

#### Exercice C1 : Combinaison linéaires d'équations bilans

On suppose connues les enthalpies standard des deux réactions ci-dessous :



En déduire la valeur de l'enthalpie standard de la réaction



La réaction cherchée est formellement la somme des deux réactions données. Par définition,

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= H_m^\circ(\text{NH}_4^+) + H_m^\circ(\text{CH}_3\text{COO}^-) - H_m^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}) - H_m^\circ(\text{NH}_3) \\ &= \underbrace{H_m^\circ(\text{CH}_3\text{COO}^-) - H_m^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}) + H_m^\circ(\text{H}_3\text{O}^+) - H_m^\circ(\text{H}_2\text{O})}_{\Delta_r H_1^\circ} \\ &\quad + \underbrace{H_m^\circ(\text{NH}_4^+) - H_m^\circ(\text{NH}_3) - H_m^\circ(\text{H}_3\text{O}^+) + H_m^\circ(\text{H}_2\text{O})}_{\Delta_r H_2^\circ} \\ &= \Delta_r H_1^\circ + \Delta_r H_2^\circ \end{aligned}$$

Espace 11

**Généralisation :** pour toute réaction ( $R$ ) s'écrivant comme combinaison linéaire de deux autres réactions,

$$(R) = a(R_1) + b(R_2)$$

avec  $a$  et  $b$  éventuellement fractionnaires et/ou algébriques, alors

$$\Delta_r H^\circ = a \Delta_r H_1^\circ + b \Delta_r H_2^\circ.$$

↪ connaître toutes les enthalpies standard de réaction pour une « base » (au sens mathématique de famille libre et génératrice) de réactions bien choisies permettrait de déterminer toutes les autres par combinaisons linéaires.

### b) Enthalpie standard de formation d'un corps pur

**Rappel :** un corps pur simple est formé d'entités chimiques ne contenant qu'un seul type d'atomes, par exemple  $\text{Cu}_{(s)}$  ou  $\text{N}_{2(g)}$ .

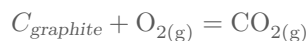


On appelle **réaction de formation** d'un constituant physico-chimique la réaction chimique conduisant à la formation de ce constituant uniquement à partir de corps purs simples dans leur phase thermodynamiquement stable. L'espèce formée apparaît par convention avec un nombre stœchiométrique égal à 1 dans l'équation bilan.

Lorsque plusieurs corps purs simples sont possibles pour un même élément, par exemple  $\text{O}_2$  et  $\text{O}_3$ , c'est celui de plus faible atomicité qu'il faut considérer.

#### Exemples :

▷ Réaction de formation standard du  $\text{CO}_{2(g)}$  à  $25^\circ\text{C}$  :



Espace 12

▷ Réaction de formation standard de  $\text{HBr}_{(g)}$  à  $25^\circ\text{C}$  :



Espace 13



On appelle **enthalpie standard de formation** d'un constituant l'enthalpie de sa réaction de formation.

↪ ce sont ces enthalpies de formation qui sont tabulées à partir de mesures expérimentales.

**Cas particulier très important :** exemple du dioxygène gazeux à 298 K.

Réaction de formation  $\text{O}_2 = \text{O}_2$  donc  $\Delta_f H^\circ(\text{O}_2) = \Delta_r H^\circ = H_{m,\text{O}_2} - H_{m,\text{O}_2} = 0$

Espace 14



L'enthalpie de formation d'un corps pur simple dans sa phase thermodynamiquement stable est nulle.

**Remarque :** il y a une condition sur l'état physique du constituant physico-chimique. Calculons par exemple l'enthalpie de formation du dioxygène liquide à 298 K

Réaction de formation :  $O_{2(g)} = O_{2(l)}$   
 donc  $\Delta_f H^\circ(O_{2(l)}) = H_m(O_{2(l)}) - H_m(O_{2(g)}) \neq 0$   
 et on a alors  $\Delta_f H^\circ(O_{2(l)}) = -\Delta_{\text{vap}} H^\circ(O_2)$

Espace 15

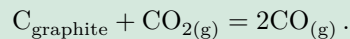
### c) Loi de Hess

La loi de Hess permet de déterminer une enthalpie standard de réaction à partir des enthalpies standard de formation des réactifs et produits.

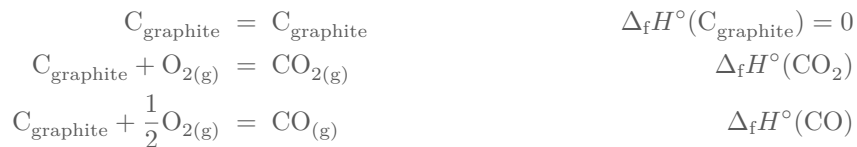
#### • Démonstration sur un exemple

##### Exercice C2 : Mise en évidence de la loi de Hess

Considérons la réaction d'équation bilan



- 1 - Écrire cette réaction comme une combinaison linéaire de réactions de formation.
- 2 - En déduire l'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H^\circ$  en fonction des enthalpies standard de formation pertinentes.



et on a  $(R) = 2(R_3) - (R_2) - (R_1)$ . Par combinaison linéaire on en déduit

$$\Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ(CO) - \Delta_f H^\circ(CO_2) - \Delta_f H^\circ(C_{\text{graphite}}).$$

#### • Généralisation

L'enthalpie standard à la température  $T$  de la réaction

$$0 = \sum_i \nu_i A_i \quad \longleftrightarrow \quad \sum_{\text{réactifs}} \nu_r A_r = \sum_{\text{produits}} \nu_p A_p.$$

s'obtient à partir des enthalpies standard de formation à la même température de tous les constituants

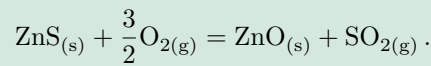
$$\Delta_r H^\circ(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ(T) = \sum_{\text{produits}} \nu_p \Delta_f H_p^\circ(T) - \sum_{\text{réactifs}} \nu_r \Delta_f H_r^\circ(T).$$

La loi de Hess se généralise en fait à toute fonction d'état additive, et pas seulement à l'enthalpie.



**Exercice C3 : Application de la loi de Hess**

1 - Calculer l'enthalpie de réaction du grillage de la blende ZnS,



2 - Écrire l'équation bilan de la combustion du méthane et calculer son enthalpie de réaction.

Données : enthalpies de formation à 298 K, en  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

	ZnS <sub>(s)</sub>	ZnO <sub>(s)</sub>	SO <sub>2(g)</sub>	CH <sub>4(g)</sub>	CO <sub>2(g)</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>
$\Delta_f H^\circ$	-202,9	-348,0	-296,9	-74,8	-393,5	-241,8

**3**  $-442 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

**4** Ne pas oublier les états physiques :  $\text{CH}_{4(g)} + 2\text{O}_{2(g)} = \text{CO}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ .  
 $\Delta_r H^\circ = -802,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Espace 16

**II.4 - Approximation d'Ellingham, changements d'état**

Tant qu'aucun constituant physico-chimique ne change d'état, l'enthalpie standard de réaction ne dépend quasiment pas de la température. En revanche, elle est discontinue aux températures de changement d'état.

**Exercice C4 : Enthalpie de réaction et changement d'état**

La réaction qui a lieu dans une pile à combustible hydrogène-oxygène s'écrit  $2\text{H}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{H}_2\text{O}$ .

Calculer l'enthalpie standard de la réaction à 100 °C où l'eau formée est liquide, puis à 300 °C où l'eau est formée à l'état gazeux.

Données :

- ▷ Enthalpie standard de formation de l'eau liquide à 25 °C :  $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = -285 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;
- ▷ Enthalpie molaire standard de vaporisation de l'eau à 100 °C :  $\Delta_{\text{vap}} H^\circ = 44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

$$\Delta_r H^\circ(373) = \Delta_r H^\circ(298) = 2\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)}, 298 \text{ K}) = -570 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On peut considérer une réaction en deux étapes : l'eau est d'abord formée à l'état liquide, puis vaporisée.



d'où on obtient par combinaison linéaire  $(R) = (R_1) + 2(R_2)$

$$\Delta_r H^\circ(573) = \Delta_r H^\circ(373) + 2\Delta_{\text{vap}} H^\circ = -482 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Espace 17

### III - Effets thermiques des transformations isobares

Vous savez depuis bien longtemps qu'une transformation chimique, « ça chauffe ». Nous allons apprendre dans ce paragraphe à quantifier ces effets dans deux cas limites :

- ▷ transformation isotherme : la température du système est constante, toute l'énergie dégagée par la transformation chimique est transmise au milieu extérieur ;
- ▷ transformation adiabatique : la transformation chimique est trop rapide pour que les transferts thermiques avec l'extérieur aient lieu, l'énergie chimique libérée est conservée par le système qui voit sa température augmenter.

#### III.1 - Cas d'une transformation isotherme : transfert thermique libéré

Considérons le cas d'une transformation isotherme isobare.

Bilan d'enthalpie :  $Q$  transfert thermique reçu.

$$\Delta H \underset{\substack{\text{1er ppe}}}{=} Q \underset{\substack{\text{réaction}}}{=} \xi \Delta_r H^\circ .$$

Espace 18

Le transfert thermique libéré au cours d'une transformation physico-chimique isobare isotherme s'écrit

$$Q_{\text{libéré}} = -\xi \Delta_r H^\circ .$$

- ▷ Si  $Q_{\text{libéré}} > 0$  c'est-à-dire  $\Delta_r H^\circ < 0$  la transformation est dite **exothermique**.
- ▷ Si  $Q_{\text{libéré}} = 0$  c'est-à-dire  $\Delta_r H^\circ = 0$  la transformation est dite **athermique**.
- ▷ Si  $Q_{\text{libéré}} < 0$  c'est-à-dire  $\Delta_r H^\circ > 0$  la transformation est dite **endothermique**.

Réaction exothermique :  
transfert thermique effectivement cédé à l'extérieur.

Espace 19

Réaction endothermique :  
il faut fournir un transfert thermique au système pour que la réaction ait lieu.

Espace 20

**Remarque :** le transfert thermique libéré est parfois appelé chaleur de réaction.

#### III.2 - Cas d'une transformation adiabatique : température de fin de réaction

Il est fréquent que la durée sur laquelle la réaction chimique a lieu soit bien plus courte que le temps nécessaire aux transferts thermiques avec l'extérieur. L'énergie libérée chauffe alors le milieu réactionnel, c'est-à-dire les produits de réaction et les excès de réactifs.

On appelle **température de flamme**

la température du système à l'issue d'une transformation chimique isobare adiabatique.

↪

La température de flamme est la température maximale qui puisse être atteinte sous l'effet de la transformation.

Espace 21

**Méthode de calcul :** on procède à un bilan d'enthalpie en raisonnant sur une transformation auxiliaire fictive en deux étapes.

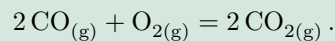
- ▷ d'abord, la transformation chimique isotherme à  $T = T_I$
- ▷ suivie de l'échauffement des produits, des réactifs en excès et des constituants inertes jusqu'à  $T_F$ .

**Attention !** Les constituants inertes n'interviennent pas dans la réaction, mais il ne faut pas oublier de les prendre en compte dans l'échauffement.

↪ erreur fréquente : ne pas oublier le diazote pour les transformations avec de l'air !

**Exercice C5 : Combustion isobare du monoxyde de carbone**

On s'intéresse à la combustion isobare de  $2n$  mol de monoxyde de carbone initialement à  $T_0 = 298$  K décrite par la réaction



Son enthalpie de réaction vaut  $\Delta_r H^\circ = -565 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

*Données* : capacités thermiques molaires isobares, supposées indépendantes de la température.

	CO	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
$C_{P,m}^\circ$ (J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> )	29,5	30,0	29,2	40,0

**1** - La réaction est-elle exothermique ou endothermique ? Observera-t-on une hausse ou une baisse de température du milieu réactionnel ?

**2** - On réalise la transformation en utilisant du dioxygène pur apporté dans les conditions stoéchiométriques. Quelle est la quantité de matière de dioxygène utilisée ? Calculer la température de flamme adiabatique.

**3** - On utilise maintenant de l'air apporté en excès en quantité telle que l'on ait initialement  $2n$  mol de dioxygène dans le réacteur. Calculer la nouvelle température de flamme et la comparer à la précédente. Expliquer.

**4** - Question subsidiaire : pourquoi les capacités thermiques ont-elles des valeurs si proches ?

**1** Exothermique, donc hausse de température.

**2.a**  $n$  mol

**2.b** Faire le schéma synoptique au tableau avec trois carrés :

▷ État initial :  $2n$  mol CO +  $n$  mol O<sub>2</sub> à  $T_0$  ;

▷ État intermédiaire fictif :  $2n$  mol CO<sub>2</sub> à  $T_0$  ;

▷ État final :  $2n$  mol CO<sub>2</sub> à  $T_F$

puis procéder au calcul :  $\Delta H = 0 = n \Delta_r H^\circ + 2nC_P^\circ(\text{CO}_2)(T_F - T_0)$  d'où

$$T_F = T_0 - \frac{\Delta_r H^\circ}{2C_P^\circ(\text{CO}_2)} = 7,4 \cdot 10^3 \text{ K}$$

**3** Refaire le schéma synoptique, incluant  $8n$  mol de diazote. Il faut chauffer tous les produits.

$$T'_F = T_0 - \frac{\Delta_r H^\circ}{2C_P^\circ(\text{CO}_2) + C_P^\circ(\text{O}_2) + 8C_P^\circ(\text{N}_2)} = 1,9 \cdot 10^3 \text{ K}$$

**4** GP diatomique :  $C_P = \frac{\gamma R}{\gamma - 1} = 29 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .