

ThCh-1 : Application du premier principe à la transformation chimique

I	Rappels	3
I.1	Définitions	3
I.2	Premier principe et enthalpie	5
	a) Énergie interne et enthalpie	5
	b) Énoncé du premier principe	5
	c) Capacités thermiques	6
I.3	Variables d'état en présence de réaction chimique	6
II	Enthalpie standard de réaction	9
II.1	État standard et de référence	9
II.2	Grandeur de réaction	9
II.3	Enthalpie standard de réaction	11
II.4	Approximation d'Ellingham	11
III	Enthalpie de formation - loi de Hess	13
III.1	Réaction standard de formation	13
III.2	Enthalpie standard de formation	13
III.3	Loi de Hess	15
IV	Applications	15
IV.1	Effets thermiques d'une transformation isobare et isotherme	15
IV.2	Enthalpie standard de changement d'état	17
IV.3	Transformation isobare et adiabatique : température de flamme ou température de réaction adiabatique	17
IV.4	Calorimétrie : mesure expérimentale d'une enthalpie de réaction	21

Chapitre ThCh-1

Application du premier principe à la transformation chimique

Revoir le I avant le cours.

I Rappels

I.1 Définitions

Définition n°1 Système

Un système est un ensemble de corps appartenant à un domaine de l'espace délimité par une surface fermée.

Ce qui n'appartient pas au système constitue le milieu extérieur.

Le système est **isolé** lorsqu'il n'échange ni matière, ni énergie avec le milieu extérieur.

Il est **fermé** lorsqu'il n'échange que de l'énergie mais pas de matière.

Lorsqu'il est **ouvert**, il peut échanger de la matière et de l'énergie.

Définition n°2 Grandeur intensive - grandeur extensive

Une grandeur **extensive**, associée à un système, est une grandeur proportionnelle à la quantité de matière n contenue dans le système.

Une grandeur **intensive** est une grandeur indépendante de la quantité de matière contenue dans le système. Elle est définie en chaque point du système.

Définition n°3 Phase

Une **phase** est une région dans laquelle toutes les grandeurs intensives sont des fonctions continues des coordonnées de l'espace.

Lorsque **toutes** les grandeurs intensives caractéristiques d'une phase sont **uniformes**, elle est dite **homogène**. Dans le cas contraire, elle est inhomogène.

Un système hétérogène est constitué de plusieurs phases.

Exemple : Un mélange de gaz constitue une phase unique. Un mélange de deux liquides constitue une seule phase si les liquides sont miscibles et deux phases dans le cas contraire.

Définition n°4 Constituant physico-chimique

On appelle constituant une **entité** représentée par une formule chimique : O_2 , H_2O , O^{2-} ...

Un constituant physico-chimique est un constituant dont on a précisé l'état physique ou la phase dans laquelle il se trouve : $O_2(l)$, $O_2(g)$.

Définition n°5 Variables d'état - fonctions d'état

Les **variables d'état** sont les grandeurs extensives ou intensives indépendantes dont la connaissance suffit pour **définir l'état macroscopique** du système à l'équilibre.

Les grandeurs d'état Y non choisies comme variables d'état constituent les fonctions d'état ; elles se déduisent des variables d'état par des équations d'état.

Remarque : On peut alors définir la différentielle dY de la fonction d'état Y dépendant des variables d'état z_i :

$$dY = \sum_i \left[\left(\frac{\partial Y}{\partial z_i} \right)_{z_{j \neq i}} dz_i \right]$$

Définition n°6 Transformation d'un système

Un système subit une transformation lorsqu'il passe d'un état 1 à un état 2.

Une transformation est :

- isobare, si elle s'effectue à pression constante ;
- isotherme, si elle s'effectue à température constante ;
- isochore, si elle s'effectue à volume constant ;
- adiabatique, si elle n'est accompagnée d'aucun transfert thermique avec le milieu extérieur.

Définition n°7 système à l'équilibre

Un système est en **équilibre** s'il n'est le siège d'**aucune transformation**. Il est alors :

- en **équilibre thermique**, sa température est la même en tout point ;
- en **équilibre mécanique**, sa pression est la même en tout point ;
- en **équilibre chimique**, la composition chimique de chacune de ses phases est uniforme ;
- en **équilibre électrique**, le potentiel électrique est uniforme.

Remarque : Pour définir la pression (de tout le système), sa température, son potentiel électrique ou la composition chimique de ses phases, un système doit donc être en équilibre. Mais il peut être mobile dans un référentiel donné, on dit souvent qu'il est en équilibre interne.

Définition n°8 Transformation quasi-statique - réversible ou irréversible

Une transformation **quasi-statique** est une transformation hypothétique constituée par une suite continue d'états d'équilibre. Elle est par définition infiniment lente.

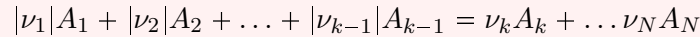
Une transformation **réversible** est une transformation quasi-statique telle que, si elle est réalisée en sens opposé, le système repasse par les mêmes états d'équilibre que dans le sens direct.

Une transformation **irréversible** est une transformation non réversible.

Remarque : Toute transformation réelle est en pratique irréversible, la transformation réversible constitue un modèle idéal. **Les réactions chimiques sont causes d'irréversibilité.**

Définition n°9 Avancement

Soit la réaction chimique suivante



avec $k - 1$ réactifs.

On définit des coefficients stœchiométriques algébriques négatifs pour les réactifs et positifs pour les produits :

$$\begin{cases} \nu_i < 0 & \text{si } 0 \leq i \leq k-1 \\ \nu_i > 0 & \text{si } k \leq i \leq N \end{cases}$$

On définit l'avancement molaire de la réaction : $\xi(t) = \frac{n_i(t) - n_i(0)}{\nu_i}$

On peut alors écrire

$$n_i(t) = n_i(0) + \nu_i \xi(t) \quad \text{et} \quad dn_i = \nu_i d\xi$$

I.2 Premier principe et enthalpie**a) Énergie interne et enthalpie****Définition n°10** Énergie interne et enthalpie

Pour tout système macroscopique, on peut définir une fonction d'état extensive, homogène à une énergie, appelée énergie interne et notée U .

U est une énergie propre au système d'origine microscopique :

$$U = E_{c,micro} + E_{p,micro}$$

avec

- $E_{c,micro}$ l'énergie cinétique microscopique de translation-vibration-rotation des particules ;
- $E_{p,micro}$ l'énergie potentielle d'interaction entre particules constitutives.

Pour tout système macroscopique, on peut définir une fonction d'état extensive, homogène à une énergie, appelée enthalpie et notée H par

$$H = U + PV$$

b) Énoncé du premier principe**Définition n°11** Premier principe

Soit un système fermé S , macroscopiquement au repos dans le référentiel d'étude, effectuant une transformation entre deux états 1 et 2, sa variation d'énergie interne au cours de la transformation satisfait à la relation :

$$\Delta U_{1 \rightarrow 2} = U_2 - U_1 = W_{1 \rightarrow 2} + Q_{1 \rightarrow 2}$$

avec

- $W_{1 \rightarrow 2}$ le travail macroscopique total reçu par le système de la part du milieu extérieur (travail des forces de pression, travail électrique...);
- $Q_{1 \rightarrow 2}$ le transfert thermique reçu par le système de la part du milieu extérieur.

Remarque : Pour une transformation élémentaire, on a $dU = \delta W + \delta Q$. La notation d (d droit) rappelle que dU est une différentielle exacte (physiquement une petite variation), tandis que la notation δ (delta) représente seulement une petite quantité échangée car les grandeurs W et Q dépendent du chemin suivi (ce ne sont pas des

fonctions d'état).

Remarque : On décompose le travail en

- travail des forces de pression $\delta W_{\text{pression}} = -P_{\text{ext}}dV$, avec P_{ext} la pression extérieure s'exerçant sur le système au travers une paroi déformable ;
- travail utile δW_{utile} correspond à tout autre travail que celui des forces de pression. Cela peut être le travail électrique lors de réaction d'oxydoréduction par exemple $\delta W_{\text{utile}} = Edq$, avec E la différence de potentiel et dq la charge électrique traversant le système.

Remarque : Pour une transformation où $P_1 = P_2$, le premier principe peut s'écrire

$$\Delta H = Q + W_{\text{utile}}$$

c) Capacités thermiques

Définition n°12 Capacités thermiques

On définit

- la capacité thermique à volume constant : $C_V(T) = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$
- la capacité thermique à pression constante : $C_P(T) = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$

Elles s'expriment en J K^{-1} .

Remarque : Elles dépendent de l'état physique du constituant. Elles sont pratiquement indépendantes de la pression. Elles augmentent avec la température mais on les suppose souvent indépendantes de T .

Remarque : Pour une phase condensée (solide ou liquide), on confond C_P et C_V .

Remarque : En chimie on utilise souvent les capacités thermiques molaires $C_{Pm} = \frac{C_P}{n}$ en $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$

Remarque : Pour un mélange, on a la capacité thermique du mélange qui s'exprime

$$C_P = \sum_i n_i C_{Pm,i}$$

Remarque : Pour un gaz parfait de rapport de capacités thermiques $\gamma = C_P/C_V$, on a

$$C_{Pm} - C_{Vm} = R \quad ; \quad C_{Vm} = \frac{R}{\gamma - 1} \quad ; \quad C_{Pm} = \frac{R\gamma}{\gamma - 1}$$

I.3 Variables d'état en présence de réaction chimique

Nous avons rappelé ce qui a été vu en MPSI dans le cas de systèmes fermés ne subissant aucune réaction chimique. Alors le système peut être décrit par les variables P , T , V et la quantité de matière par phase composant le système.

Pour un système monophasé fermé, on définit l'énergie interne et l'enthalpie par

$$U(T, V) \quad \text{et} \quad H(T, P),$$

la quantité de matière n de la phase n'évoluant pas.

Dans le cas où le système est siège d'une réaction chimique, on décrit l'évolution chimique par l'avancement molaire ξ :

$$U(T, V, \xi) \quad \text{et} \quad H(T, P, \xi),$$

les quantités de matière initiales étant connues.

On va donc maintenant décrire l'évolution des fonctions d'état par rapport à l'avancement, c'est-à-dire regarder l'évolution énergétique du système lors d'une réaction chimique.

II Enthalpie standard de réaction

II.1 État standard et de référence

Définition n°13 États standard d'un constituant physico-chimique

Les états standard d'un constituant physico-chimique sont des états particuliers choisis avec les conventions suivantes :

- ils sont tous pris à la **pression standard** $P^\circ = 1 \text{ bar} = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$;
- un état standard **dépend de la température** ;
- l'état standard, à la température T , d'un constituant gazeux (pur ou dans un mélange) est l'état du gaz parfait pur associé, à la même température T et sous la pression standard P° ;
- l'état standard, à la température T , d'un constituant dans un état condensé (liquide ou solide), pur ou dans un mélange, est l'état de ce constituant pur, à la même température T et sous la pression standard P° .

Remarque : La notion d'état standard d'un constituant à la température T n'implique pas que l'état physique de ce constituant soit le plus stable à cette température. Par exemple si on s'intéresse à de l'eau liquide sous 120 °C et 50 bar, l'état standard sera l'eau liquide à la même température mais sous la pression de 1 bar, ce qui ne correspond pas à un état stable de la matière.

Définition n°14 État standard de référence d'un élément chimique

L'état standard de référence d'un élément, à la température T , est l'état standard du **corps simple**, dans l'**état physique le plus stable** à cette température.

Exceptions :

Pour les éléments dont le corps simple a une température d'ébullition sous 1,0 bar inférieure à 25 °C, l'état standard de référence est par convention, quelle que soit la température, le gaz parfait diatomique, sauf pour les gaz nobles pour lesquels il s'agit du gaz parfait monoatomique.

Autre exceptions, pour le carbone l'état standard de référence est le graphite à toute température : C(gr).

Application n°1 : État standard de référence

1. Préciser l'état standard de référence du brome à 25 °C, puis à 100 °C.
2. Quels sont les états standard de référence de l'oxygène et du carbone à 4 K.

II.2 Grandeur de réaction

Définition n°15 Grandeur de réaction

Soit un système chimique décrit par une grandeur extensive X dépendant des paramètres P , T et de l'avancement ξ .

On appelle grandeur X de réaction, notée $\Delta_r X$, la dérivée partielle de X par rapport à ξ , à P et T bloquées :

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

C'est une grandeur intensive.

Remarque : Cette définition dépendant de l'avancement, avancement qui lui-même dépend de l'écriture de la réaction chimique, $\Delta_r X$ dépend aussi de l'écriture de la réaction chimique. Multiplier par λ la réaction chimique entraîne une multiplication de λ de $\Delta_r X$.

Définition n°16 Grandeur standard de réaction

La grandeur standard de réaction est définie de la même manière que la grandeur de réaction, mais à la pression fixée $P = P^\circ = 1 \text{ bar}$:

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

Définition n°17 Variation ΔX

La variation ΔX entre l'état (1) = (P, T, ξ_1) et l'état (2) = (P, T, ξ_2) s'exprime :

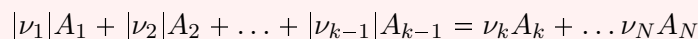
$$\Delta X_{1 \rightarrow 2} = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \left(\frac{\partial X}{\partial \xi} \right)_{P, T} d\xi = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \Delta_r X d\xi = (\xi_2 - \xi_1) \Delta_r X$$

Remarque : On notera que cette relation est valable à T et P fixées.

Remarque : On fera attention aux unités : ΔX est extensif, alors que $\Delta_r X$ est une grandeur intensive.

II.3 Enthalpie standard de réaction**Définition n°18** Enthalpie standard de réaction

Soit la réaction chimique suivante



On note $H_{m,i}^\circ$ l'enthalpie molaire standard du constituant A_i . Par extensivité de l'enthalpie :

$$H^\circ(T, \xi) = \sum_i n_i H_{m,i}^\circ(T) = \sum_i (n_i(0) + \nu_i \xi) H_{m,i}^\circ(T)$$

Comme l'enthalpie molaire standard du constituant A_i est indépendante de ξ , on a

$$\Delta_r H^\circ(T) = \left(\frac{\partial H^\circ}{\partial \xi} \right)_T = \sum_i \nu_i H_{m,i}^\circ(T)$$

Remarque : Dans de nombreuses situations, l'enthalpie de réaction dépend peu de la pression, donc on peut écrire

$$\Delta_r H(T, P) \approx \underbrace{\Delta_r H(T, P^\circ)}_{\Delta_r H^0(T)}$$

II.4 Approximation d'Ellingham**Définition n°19** Approximation d'Ellingham

Dans l'approximation d'Ellingham, l'enthalpie standard de réaction est supposée indépendante de la température en l'absence de changement d'état :

$$\Delta_r H^\circ(T) \approx \Delta_r H^\circ$$

Remarque : En revanche il y a discontinuité de $\Delta_r H^\circ$ lorsque l'un des constituants change d'état.

III Enthalpie de formation - loi de Hess

III.1 Réaction standard de formation

Définition n°20 Réaction standard de formation

La réaction standard de formation d'une espèce physico-chimique, à une température T , est la réaction de formation d'une mole de ce composé à partir de ses éléments constitutifs (les éléments chimiques de la classification) pris dans leur état standard de référence à cette température T .

Application n°2 : Exemples

1. Écrire les réactions standard de formation de $\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{NO}_2(\text{g})$, $\text{CaCO}_3(\text{s})$, $\text{HBr}(\text{g})$ et $\text{CH}_4(\text{g})$ à 25°C .

III.2 Enthalpie standard de formation

Définition n°21 Enthalpie standard de formation

L'enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ d'une espèce est l'enthalpie de réaction standard de la réaction de formation de cette espèce à une température T et dans un état physique donné.

D'après cette définition, l'enthalpie standard de formation d'un corps simple pris dans son état standard de référence est nulle.

Dans le cas de la formation d'ions, on fixe arbitrairement pour l'ion H^+ :

$$\Delta_f H^\circ(\text{H}^+(\text{aq})) = 0 \quad \text{et} \quad C_P^\circ(\text{H}^+(\text{aq})) = 0 \quad \forall T$$

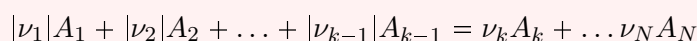
III.3 Loi de Hess

Définition n°22 Loi de Hess

Soit une équation chimique (E) pouvant s'écrire sous la forme d'une combinaison linéaire de plusieurs équations (E_i), alors l'enthalpie standard de cette réaction peut être écrite comme combinaison linéaire des enthalpies standards des différentes réactions avec les mêmes coefficients :

$$(E) = \sum_i \alpha_i (E_i) \quad \text{alors} \quad \Delta_r H^\circ(T) = \sum_i \alpha_i \Delta_r H_i^\circ(T)$$

On peut appliquer cette propriété à une réaction chimique :



alors l'enthalpie standard de réaction s'exprime

$$\Delta_r H^\circ(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ(T)$$

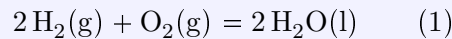
Application n°3 : Calcul d'enthalpie standard de réaction

On donne :

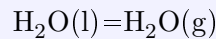
- l'enthalpie standard de formation de l'eau liquide à 25 °C : $\Delta_f H^\circ(298 \text{ K}) = -285 \text{ kJ mol}^{-1}$;
- l'enthalpie standard de vaporisation de l'eau à 100 °C : $\Delta_{\text{vap}} H^\circ(373 \text{ K}) = 44 \text{ kJ mol}^{-1}$.

On se place dans l'approximation d'Ellingham.

1. Calculer l'enthalpie standard de réaction à 25 °C, puis à 90 °C de la réaction (1) suivante :

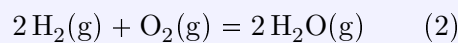


2. On considère la réaction de vaporisation de l'eau à 373 K à pression standard



Déterminer l'enthalpie standard de formation de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$.

3. Calculer l'enthalpie standard à 300 °C de la réaction (2) :

**Application n°4 : Préparation du soufre**

Pour préparer du soufre à partir du sulfure d'hydrogène, extrait du gaz naturel de Lacq, on fait réagir le sulfure d'hydrogène gazeux avec le dioxyde de soufre gazeux. On obtient ainsi du soufre liquide et de l'eau vapeur.

On donne les enthalpies standard de formation à 298 K :

	$\text{SO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{H}_2\text{S}(\text{g})$	$\text{S}(\text{l})$
$\Delta_f H^\circ(\text{kJ mol}^{-1})$	-298,8	-241,8	-20,6	11,8

1. Pourquoi l'enthalpie standard de formation du soufre liquide n'est-elle pas nulle ?
2. Écrire l'équation de cette réaction pour 3 moles de soufre et calculer, grâce aux données, son enthalpie standard de réaction à 298 K.

IV Applications

IV.1 Effets thermiques d'une transformation isobare et isotherme

On va estimer le transfert thermique entre un système siège d'une transformation physico-chimique et le milieu extérieur.

Application n°5 : Rappels

On considère un système thermodynamique fermé recevant un transfert thermique $Q_{1 \rightarrow 2}$ du milieu extérieur entre deux états (1) et (2).

1. Exprimer $Q_{1 \rightarrow 2}$ en fonction de la variation d'une fonction d'état dans le cas d'une transformation monobare entre deux états d'équilibre mécanique tels que $P_1 = P_2$, puis dans le cas d'une transformation isochore.

Définition n°23

Soit une transformation isotherme et isobare, alors

$$Q_{1 \rightarrow 2} = \Delta H_{1 \rightarrow 2} \approx (\xi_2 - \xi_1) \Delta_r H^\circ$$

Le résultat reste valable pour une transformation monotherme et monobare avec $P_1 = P_2$.

Démonstration

L'état initial (1) est caractérisé par $T_1 = T_{\text{ext}}$, $P_1 = P_{\text{ext}}$, V_1 et l'avancement ξ_1 .

L'état final (2) est caractérisé par $T_2 = T_{\text{ext}}$, $P_2 = P_{\text{ext}}$, V_2 et l'avancement ξ_2 .

La transformation est supposée isotherme et isobare.

1. Exprimer la différentielle dH de l'enthalpie dans le cas général, puis simplifier pour une transformation isotherme et isobare. En déduire l'expression du transfert thermique $Q_{1 \rightarrow 2}$ reçu au cours de la transformation chimique.

Remarque : On peut adapter ce résultat à une transformation isotherme et isochore pour laquelle

$$Q_{1 \rightarrow 2} = \Delta U_{1 \rightarrow 2} \approx (\xi_2 - \xi_1) \Delta_r U^\circ(T)$$

Définition n°24 Transformation exothermique ou endothermique

On considère une réaction chimique isotherme et isobare (ou monotherme et monobare).

La transformation est dite exothermique si $\Delta_r H_{1 \rightarrow 2}^\circ < 0$.

La transformation est dite endothermique si $\Delta_r H_{1 \rightarrow 2}^\circ > 0$.

Démonstration

1. Justifier les signes de l'enthalpie standard de réaction pour une réaction exothermique ou endothermique. On commencera par regarder le signe du transfert thermique reçu $Q_{1 \rightarrow 2}$.

IV.2 Enthalpie standard de changement d'état**Définition n°25** Enthalpie standard de changement d'état

Sous pression constante, le changement d'état d'un corps pur s'effectue à température constante.

Le transfert thermique mis en jeu au cours d'un changement d'état isobare et isotherme est égal à la variation d'enthalpie du système subissant ce changement d'état ; il est appelé enthalpie de changement d'état (ou chaleur latente de changement d'état)

Le passage sous pression et température constante d'une phase ordonnée à une phase moins ordonnée est endothermique :

$$\Delta_{\text{fus}} H^\circ > 0 \quad ; \quad \Delta_{\text{vap}} H^\circ > 0 \quad ; \quad \Delta_{\text{sub}} H^\circ > 0$$

IV.3 Transformation isobare et adiabatique : température de flamme ou température de réaction adiabatique**Définition n°26** Température de flamme

Soit un réacteur en équilibre thermique et mécanique avec l'extérieur, siège d'une réaction chimique exothermique rapide. On peut alors assimiler la transformation à une transformation adiabatique à pression constante.

On appelle température de flamme la température finale atteinte par le système en supposant la transformation adiabatique et à pression constante.

Remarque : Soit le réacteur est réellement adiabatique, soit il est en équilibre thermique mais la réaction est brutale. Dans ce cas la réaction produit de l'énergie thermique, la température augmente dans une première phase, puis diminue pour atteindre l'équilibre thermique avec l'extérieur. On modélise la première phase par une transformation adiabatique, ce qui a pour effet de surestimer la température maximale atteinte dans le réacteur.

Définition n°27 Méthode pour déterminer la température de flamme

Par application du premier principe à la vraie transformation monobare avec $P_1 = P_2 = P_{\text{ext}}$ et en la supposant adiabatique, on a

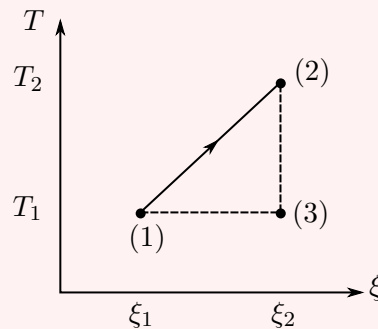
$$\Delta H_{1 \rightarrow 2} = Q_{1 \rightarrow 2} = 0$$

L'enthalpie étant une fonction d'état, sa variation ne dépend pas du chemin suivi. On envisage alors deux étapes fictives entre les états (1) = $\{T_1, P_1, \xi_1\}$ et (2) = $\{T_2, P_2 = P_1, \xi_2\}$:

- réaction chimique isotherme et isobare : l'avancement évolue de ξ_1 à ξ_2 ;
- élévation de la température à pression constante et à ξ constant.

Alors

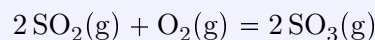
$$\Delta H_{1 \rightarrow 2} = \underbrace{\Delta H_{1 \rightarrow 3}}_{(\xi_2 - \xi_1) \Delta_r H^\circ(T_1)} + \underbrace{\Delta H_{3 \rightarrow 2}}_{\int_{T_1}^{T_2} C_p^\circ dT}$$



Remarque : Il faut retenir la méthode en traçant le chemin fictif et en exprimant les enthalpies de chaque chemin fictif. On fera attention à d'éventuels changement d'état.

Application n°6 : Trioxyde de soufre

Partant d'un mélange d'une mole de dioxyde de soufre pour 4 moles d'air, initialement à 298 K, on réalise, dans un réacteur adiabatique et isobare, la conversion totale de SO_2 en SO_3 selon la réaction d'équation :



On donne l'enthalpie standard de la réaction à 298 K : $\Delta_r H^\circ = -197,6 \text{ kJ mol}^{-1}$.

On donne aussi les capacités thermiques molaires à pression constante :

	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{SO}_2(\text{g})$	$\text{SO}_3(\text{g})$
$C_{pm}^\circ (\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$	34,2	31,2	51,1	76,6

1. Déterminer la composition du système dans l'état final.
2. Déterminer la température de flamme T_f .

IV.4 Calorimétrie : mesure expérimentale d'une enthalpie de réaction

Définition n°28 Principe des mesures calorimétriques

Un calorimètre est un réacteur adiabatique isobare caractérisé par une capacité thermique $C_{\text{calo}} = \mu c_{\text{eau}}$ avec μ sa masse équivalente en eau.

En considérant comme système tout ce qu'il y a à l'intérieur du calorimètre, parois internes du calorimètre incluses, d'après le premier principe, on a

$$\Delta H = 0$$

ΔH peut être déterminé par les propriétés d'extensivité et de fonction d'état de l'enthalpie.

Application n°7 : Détermination de l'enthalpie de dissolution de NaCl (CCINP PSI 2024)



On réalise les deux expériences suivantes :

Expérience 1

On place dans un calorimètre une masse $m_1 = 300 \text{ g}$ d'eau ainsi qu'un thermomètre et un barreau aimanté. L'ensemble est à la température ambiante $T_1 = 20^\circ \text{C}$. On ajoute rapidement une quantité $m_2 = 200 \text{ g}$ d'eau à $T_2 = 60^\circ \text{C}$. À l'équilibre, on relève une température $T_3 = 35^\circ \text{C}$.

Expérience 2

On introduit dans le même calorimètre, toujours équipé d'un thermomètre et d'un barreau aimanté, une masse $m_3 = 500 \text{ g}$ d'eau. Le tout est à température ambiante $T_1 = 20^\circ \text{C}$.

Puis on introduit rapidement une masse $m_4 = 50 \text{ g}$ de chlorure de sodium initialement à la température ambiante $T_1 = 20^\circ \text{C}$.

On mesure alors une baisse brutale de température $\Delta T = -1,5^\circ \text{C}$.

On note $c_e = 4,18 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ la capacité calorifique massique de l'eau à pression constante, supposée indépendante de la température. De plus, la capacité calorifique d'une solution sera assimilée à celle de l'eau pure qu'elle contient.

1. Exprimer la capacité thermique C du calorimètre équipé de ses accessoires (thermomètre + barreau aimanté) en fonction de c_e , m_1 , m_2 , T_1 , T_2 et de T_3 . Faire l'application numérique. En déduire la masse équivalente en eau μ du calorimètre.
2. Exprimer l'enthalpie massique de dissolution de NaCl dans l'eau, notée $\Delta_{\text{diss}}h$, en fonction de c_e , μ , m_3 , m_4 et de ΔT . On négligera la variation de volume de la phase aqueuse au cours de la dissolution. En déduire l'enthalpie molaire de dissolution $\Delta_{\text{diss}}H_m$. On donne la masse molaire $M_{\text{NaCl}} = 58,44 \text{ g mol}^{-1}$. La réaction est-elle exothermique ou endothermique ?