



A12 – Transfert thermique lors d'une transformation chimique isotherme isobare



- Déterminer le transfert thermique échangé avec le milieu extérieur lors d'une transformation chimique.
- Prévoir l'évolution de la température lors d'une transformation chimique (et en particulier, évaluer sa valeur à l'état final d'une transformation)

1. Choix des variables pour décrire un système siège d'une transformation chimique

1) DESCRIPTION D'UN MELANGE



Constituant chimique vs constituant physico-chimique

- L'expression « constituant chimique » fait référence à une substance caractérisée par une formule chimique propre : l'eau, le dioxyde de carbone, le méthane, ... sont des constituants chimiques.
- L'expression « constituant physico-chimique » désigne un constituant chimique associé à la phase à laquelle il appartient ($CO_2(g)$ par exemple).

$CO_2(g)$ et $CO_2(l)$ correspondent au même constituant chimique, mais à des constituants physico-chimiques différents.

Soit un système constitué de N constituants physico-chimiques. Outre la température et la pression, les variables à choisir pour décrire le système doivent permettre de décrire sa composition.

- **1^{ère} idée : choisir des variables extensives**
Généralement, on retient les quantités de matière pour décrire la composition des phases (plutôt que les masses par exemple qui sont également extensives).
L'enthalpie est alors une fonction des variables $H(T, P, n_1, n_2, \dots, n_N)$
- **2^{ème} idée : choisir des variables intensives**
Selon la situation, on peut utiliser des fractions molaires, des fractions massiques, des pressions partielles, des concentrations, etc... toutes définies localement, au sein d'une phase donnée.

	Grandeur intensive	Symbole	Séfnition	Propriété
Mélange ou Solution	Fraction molaire du constituant chimique i dans la phase φ	x_i^φ (parfois notée y_i en phase gaz)	$x_i^\varphi = \frac{n_i^\varphi}{n_{tot}^\varphi}$ n_{tot}^φ : quantité de matière totale dans la phase φ	pour chaque phase φ : $\sum_{i(\varphi)} x_i^\varphi = 1$
	Fraction massique du constituant chimique i dans la phase φ	w_i^φ	$w_i^\varphi = \frac{m_i^\varphi}{m_{tot}^\varphi}$ m_{tot}^φ : masse totale dans la phase φ	pour chaque phase φ : $\sum_{i(\varphi)} w_i^\varphi = 1$
Solution	Concentration (en quantité de matière) d'un soluté i dans la phase φ	C_i^φ ou $[i_{(\varphi)}]$	$C_i^\varphi = \frac{n_i^\varphi}{V_\varphi}$ (unité usuelle : mol.L ⁻¹ mais usl : mol.m ⁻³) V_φ : volume de la phase φ	
Phase gaz	Pression partielle d'un gaz i	P_i	$P_i = x_i^g \cdot P_{tot}$ (loi de Dalton) (unité Pa (SI) ou bar) 1 bar = 1·10⁵ Pa	$P_{tot} = \sum_{gazi} P_i$

Grandeurs intensives disponibles pour caractériser un mélange



Densité : la définition de la densité dépend de l'état physique de la phase considérée

- **Pour une phase condensée** : $d_{cd} = \frac{\rho}{\rho_{eau}}$ avec $\rho_{eau} = 1 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
- **Pour un gaz** : $d_{gaz} = \frac{\rho}{\rho_{air}}$ avec $\rho_{air} \sim 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ dans les CNTP
 Modèle du GP : $d_{gaz} = \frac{M}{M_{air}}$
 avec $M_{air} \sim 29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$



Déterminer la fraction massique du dioxygène dans l'air en considérant que l'air est constitué de dioxygène et de diazote avec des fractions molaires respectives de 0,20 et 0,80.

2) DESCRIPTION D'UN SYSTEME SIEGE D'UNE UNIQUE REACTION CHIMIQUE

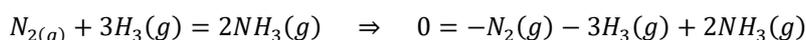
Une transformation chimique est modélisée à l'échelle macroscopique par une **réaction chimique**. Elle est le **support du bilan de matière** car elle permet de relier les variations de quantités de matière des espèces chimiques entre l'état initial et l'état final.

Une équation de **réaction chimique** traduit une double conservation : **conservation des atomes** et **conservation de la charge**. Il est courant en thermodynamique **d'algrébriser les nombres stœchiométriques**, en écrivant l'équation de réaction sous la forme :

$$0 = \sum_i v_i \cdot B_i$$

Où : v_i représente les nombres stœchiométriques algébriques,
 B_i , les espèces chimiques figurant dans l'équation de la réaction.

Exemple : Réaction de synthèse de l'ammoniac :



Les nombres stœchiométriques algébriques sont :

- Positifs pour les espèces produites : $v_{NH_3} = +2$
- Négatifs pour les espèces réactives : $v_{N_2} = -1$ et $v_{H_2} = -3$

Les nombres stœchiométriques algébriques servent à définir l'avancement :

Equation	$N_{2(g)}$	$3 H_{2(g)}$	$2 NH_{3(g)}$
EI	$n_{1,0}$	$n_{2,0}$	$n_{3,0}$
EF	$n_{1,0} - \xi$	$n_{2,0} - 3\xi$	$n_{3,0} + 2\xi$

Avancement

L'avancement est défini par la relation :

$$dn_i = v_i \cdot d\xi$$

Par intégration, on retrouve le bilan de matière relatif à n'importe quel constituant i :

$$\forall i \quad n_i = n_{i,0} + v_i \cdot \xi$$

Remarque : dans les systèmes évoluant à **volume constant**, il peut être utile d'introduire l'avancement volumique $\xi_V = \frac{\xi}{V}$.

Des réactifs sont introduits dans les **proportions stœchiométriques** si à l'état initial, les quantités de matière apportées des réactifs vérifient la relation :

Proportions stœchiométriques

$$\left(\frac{n_{i,0}}{v_i} \right)_{\text{réactif } 1} = \left(\frac{n_{i,0}}{v_i} \right)_{\text{réactif } 2}$$

Propriétés :

- Des réactifs introduits dans les proportions stœchiométriques restent dans ces proportions quel que soit la valeur de l'avancement de la réaction.
- Si les réactifs ne sont pas introduits dans les proportions stœchiométriques, alors, un des réactifs est introduit en défaut. Il est qualifié de réactif limitant.

$$\text{Réactif(s) limitant(s)} : \min \left| \frac{n_{i,0}}{v_i} \right|_{\text{réactif}}$$

La caractérisation de l'état final permet de distinguer les cas de transformation totale et d'équilibre chimique.

Taux d'avancement

Taux d'avancement :

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

- Si $\tau_f = 1$, alors la transformation est totale : le réactif limitant a été totalement consommé.
- Si $\tau_f < 1$, alors la transformation est non-totale : l'ensemble des espèces réactives et des espèces produites coexistent à l'état final. Cette situation est décrite par le modèle de l'équilibre chimique.

Remarques :

- **Seules les phases condensées pures (indices (s) et (ℓ)) peuvent être totalement consommées lors d'une transformation chimique.** Une espèce soluté (indice (aq)) ou une espèce à l'état gazeux (g) ne peuvent jamais totalement disparaître du milieu réactionnel.
- Lorsque la transformation ne met en jeu **aucune espèce en phase condensée pure**, l'état final est nécessairement un **état d'équilibre chimique**. Si la transformation est très avancée ($\tau_f \approx 1$), celle-ci est qualifiée de quasi-totale.
- Si une transformation s'effectue dans un sens qui consomme un réactif en phase condensée pure, l'état final peut correspondre soit à un équilibre chimique, soit à une transformation totale. En effet, lors de son évolution vers l'équilibre chimique, le système peut s'arrêter d'évoluer par épuisement d'un réactif en phase condensée. Ce cas correspond à ce que l'on appelle une transformation totale.



Intérêt de l'avancement ξ

L'avancement est une grandeur extensive qui permet de réduire le nombre de variables de description d'un système en transformation.

Mélange quelconque	Système modélisé par une unique réaction chimique
$T, P, n_1, n_2, \dots, n_N$	T, P, ξ
→ $N + 2$ variables	→ 3 variables

Si la transformation nécessite d'être modélisée par plusieurs réactions chimiques, alors le système est paramétré à l'aide des variables T et P auxquelles s'ajoutent autant d'avancements ξ_i que de réactions.

2 - Enthalpie de réaction

1) DIFFERENTIELLE DE H DANS UN SYSTEME DE COMPOSITION VARIABLE

- Dans un système de composition variable, quelles variables utiliser pour décrire le système ?
- Exprimer la différentielle de l'enthalpie avec ces variables.
- Enthalpie molaire partielle : Définition ? Unité ? Intensive ou extensive ?

2) DIFFERENTIELLE DE H POUR UNE TRANSFORMATION MODELISEE PAR UNE UNIQUE REACTION

- Dans un système siège d'une unique réaction chimique, quelles variables utiliser pour décrire le système ?
- Exprimer la différentielle de l'enthalpie avec ces variables.
- Enthalpie de réaction : Définition ? Unité ?
- Quelle est la différence entre Δ et Δ_r ?
- A quoi doit être associée toute grandeur de réaction ?

Complément : Grandeurs molaires partielles

La valeur d'une fonction d'état extensive est proportionnelle à la quantité de matière ce qui empêche la tabulation de ces grandeurs. Pour s'affranchir de la quantité de matière, les scientifiques ont introduit des grandeurs molaires, indépendantes de la quantité de matière mise en œuvre. Ces grandeurs molaires sont intensives.

a. Cas d'un corps pur

La description d'un système constitué exclusivement d'un constituant physico-chimique se fait à l'aide des variables T, P, n . Une grandeur molaire $Z_m^*(T, P)$ est ici obtenue par division de la grandeur extensive Z par la quantité de matière n (le symbole * est utilisé pour identifier le cas du corps pur).

$$Z_m^*(T, P) = \frac{Z(T, P, n)}{n}$$

Expl : Considérons de l'eau pure. La masse et le volume d'un échantillon d'eau pure dépendent de la quantité de matière mise en œuvre, ce qui n'est pas le cas de la masse molaire ou du volume molaire de l'eau pure. La valeur du volume molaire de l'eau pure dépend de la température et de la pression.

$$m_{H_2O} = n \cdot M_{H_2O}^* \text{ ou } V_{H_2O}(T, P, n) = n \cdot V_{m, H_2O}^*$$

Ces exemples permettent d'écrire la relation suivante, puisque les grandeurs molaires associées aux corps purs sont indépendantes des quantités de matière ($M_{H_2O}^*$ et V_{m, H_2O}^* indépendants de n) :

$$Z_m^*(T, P) = \left(\frac{\partial Z}{\partial n} \right)_{T, P}$$

Grandeur molaire relative au corps pur (en unité de Z par mol)

Dans le cas d'un corps pur, la différentielle d'une fonction d'état Z s'écrit donc :

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{P, n} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{T, n} dP + \left(\frac{\partial Z}{\partial n} \right)_{T, P} dn$$
$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{P, n} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{T, n} dP + Z_m^* dn$$

Ainsi, lors d'une introduction de matière du corps pur à T et P constantes, la fonction d'état Z varie de $Z_m^* dn$. Une grandeur molaire relative à un corps pur peut donc être interprétée comme la variation de la fonction d'état engendrée par mole du constituant physico-chimique introduit de manière isotherme isobare.

Expl : L'ajout d'une mole d'eau pure ($M_{H_2O}^* = 18g \cdot mol^{-1}$) à de l'eau pure augmente la masse du système de 18 g.

b. Cas d'un mélange

Dans le cas d'un mélange, les interactions intermoléculaires dépendent de la composition du mélange. Les grandeurs molaires dépendent donc, outre la température et la pression, de la composition.

$$Z_{m, i}(T, P, compo) = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$$

Grandeur molaire partielle relative au constituant i dans un mélange particulier (en unité de Z par mol)

Cette fois, les variables de description du système sont $T, P, n_1, n_2, \dots, n_N$. La différentielle de la fonction d'état Z s'écrit :

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{P, n} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{T, n} dP + \sum_i \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} dn_i$$
$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{P, n} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{T, n} dP + \sum_i Z_{m, i} dn_i$$

La grandeur molaire partielle $Z_{m,i}$ peut être vue comme la variation de Z induite par l'introduction d'une mole du constituant physico-chimique dans le mélange tout en maintenant la température, la pression et la composition constantes.

L'extensivité de la fonction d'état (et par conséquent, son additivité) est rendue par la relation d'Euler :

$$Z(T, P, n_1, n_2, \dots, n_N) = \sum_i Z_i = \sum_i Z_{m,i}(T, P, compo) \cdot n_i$$

Expl. Le volume d'un mélange d'eau et d'éthanol s'exprime de la manière suivante grâce à la relation d'Euler :

$$V(T, P, compo) = n_{eau} \cdot V_{m,eau}(T, P, compo) + n_{EtOH} \cdot V_{m,EtOH}(T, P, compo)$$

Le volume d'un tel mélange dépend des proportions relatives d'eau et d'éthanol mises en œuvre comme l'illustre la courbe ci-dessous qui représente la différence de volume, par mole de mélange, entre le mélange et les corps purs pris isolément. Cette grandeur s'exprime de la façon suivante :

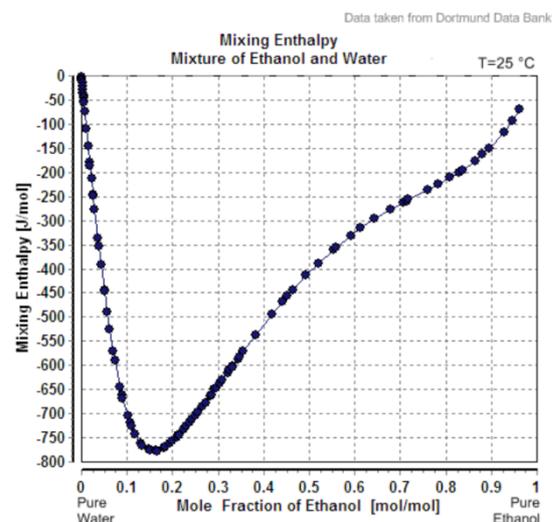
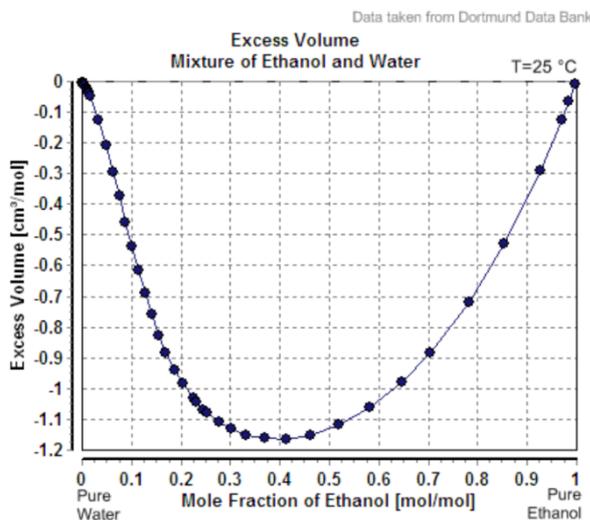
$$\Delta_{excès}V = V_{mélange} - V_{corps\ purs}$$

$$\Delta_{excès}V = (n_{eau} \cdot V_{m,eau} + n_{EtOH} \cdot V_{m,EtOH}) - (n_{eau} \cdot V_{m,eau}^* + n_{EtOH} \cdot V_{m,EtOH}^*)$$

$$\Delta_{excès}V_m = \frac{\Delta_{excès}V}{n_{eau} + n_{EtOH}} = (x_{eau} \cdot V_{m,eau} + x_{EtOH} \cdot V_{m,EtOH}) - (x_{eau} \cdot V_{m,eau}^* + x_{EtOH} \cdot V_{m,EtOH}^*)$$

$$\Delta_{excès}V_m = (V_{m,eau} - V_{m,eau}^*) + x_{EtOH} \cdot ((V_{m,EtOH} - V_{m,EtOH}^*) - (V_{m,eau} - V_{m,eau}^*))$$

Les valeurs négatives de $\Delta_{excès}V_m$ mettent en évidence une contraction de volume lors de la réalisation du mélange, qui peut s'interpréter par des interactions intermoléculaires plus nombreuses et/ou plus intenses entre l'eau et l'éthanol en comparaison avec les corps purs.



Un tracé similaire pour l'enthalpie met en évidence une diminution de l'enthalpie globale du système qui s'interprète comme une libération d'énergie du système vers le milieu extérieur. Ceci met en lumière le caractère exothermique de l'établissement des nouvelles interactions intermoléculaires.

Cet exemple vise à illustrer que les grandeurs molaires relatives à des constituants physico-chimiques au sein de mélanges n'ont pas la même valeur que celles relatives aux corps purs.

Les grandeurs molaires relatives aux corps purs permettent de caractériser une espèce chimique et peuvent, à ce titre, être tabulées (ce qui n'est pas le cas des grandeurs molaires partielles relatives aux constituants physico-chimiques au sein de mélanges).

Lorsque les variations des fonctions d'état engendrées par la réalisation du mélange sont suffisamment faibles, alors on assimilera les grandeurs molaires partielles (non tabulées) aux grandeurs molaires des corps purs (tabulées). C'est une hypothèse assez classique, souvent utilisée de manière implicite, pour l'enthalpie et quelques autres fonctions d'état.

3 - État standard d'un constituant physico-chimique

1) DEFINITION

Le premier principe sert à caractériser les variations de fonctions d'état « énergie interne U » ou « enthalpie H ». Les valeurs de ces fonctions d'état ne sont donc connues que de manière relative. Ainsi, pour réaliser des comparaisons et construire des tables, un état de référence dénommé **état standard** a été introduit.

État standard d'un constituant physico-chimique

L'état standard d'un constituant physico-chimique à la température T est tel que :

Température T	Pas de convention : la valeur de T doit être précisée	
Pression P	Pression conventionnelle nommée « pression standard » $P = P^o = 1 \text{ bar}$	
Composition qui dépend de l'état « physique »		
Gaz	Gaz parfait pur sous pression standard P^o	
	Phase condensée	
	Solide (s)	Solide pur sous pression standard P^o
	Liquide (ℓ)	Liquide pur sous pression standard P^o
Solutions	Solvant	Solvant pur sous P^o
	Soluté	Soluté infiniment dilué dont le comportement est extrapolé à la concentration standard $C^o = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ sous pression standard P^o

L'état standard associé à un constituant physico-chimique est **réaliste ou non**. Il sert de point de comparaison lors de l'application du premier principe, notamment lors de la décomposition d'une transformation en utilisant un chemin réactionnel fictif ou pour la détermination de variations d'enthalpie (ou d'énergie interne) entre deux états d'équilibre.

À l'avenir, le terme **standard** sera utilisé systématiquement lorsque les constituants physico-chimiques sont considérés à la température T donnée, sous pression standard et dans l'état physico-chimique (modèle de phase, pureté) approprié.



Lien avec l'activité (introduite en PCSI)

L'état standard correspond à l'état particulier tel que sous la pression P^o , l'activité du constituant physico-chimique est égale à 1. Ce point sera justifié ultérieurement.

État physique	Activité
Gaz (g)	$a_{i,g} = \frac{P_i}{P^o}$
Solide (s)	$a_{i,s} = x_i^s$
Liquide (ℓ)	$a_{i,\ell} = x_i^\ell$
Solvant	$a_{i,solvant} = x_{solvant} = 1$
Soluté (par exemple (aq))	$a_{i,soluté} = \frac{C_i}{C^o}$

Remarque : Le cas des **solutions** est singulier puisque les modélisations retenues pour le solvant et les solutés relèvent de choix différents afin de tenir compte de la dissymétrie de leurs proportions, et par conséquent, des environnements de leurs entités respectives.

- L'environnement d'une entité de solvant est considéré comme quasi-exclusivement constitué d'entités de solvant (référence au corps pur).
- L'environnement d'une entité de soluté est considéré comme exclusivement constitué d'entités de solvant (référence infiniment dilué). L'extrapolation à la concentration standard de $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ interpelle puisqu'il paraît difficile de considérer un environnement exclusif d'entités de solvant autour d'une entité de soluté à une concentration aussi élevée. Cet état est irréaliste, ce qui ne pose pas de problème puisqu'il a vocation à être utilisé pour réaliser des bilans de fonctions d'état (la variation d'une fonction d'état est indépendante du chemin suivi).

2) ENTHALPIE STANDARD DE REACTION

- Définir l'enthalpie standard de réaction.
- De quelle variable dépend $\Delta_r H^\circ$? Dépend-elle de la pression et/ou de la composition du système ?

3) APPROXIMATION DES MELANGES IDEAUX

- Qu'est-ce qu'un mélange idéal ?
- À quelle condition peut-on approcher l'enthalpie de réaction par l'enthalpie standard de réaction ?
- Cette approximation s'applique-t-elle à d'autres fonctions d'état ?

Complément : Relation entre enthalpie de réaction et énergie interne de réaction

Par définition de l'enthalpie : $H = U + PV$

Puis dérivation par rapport à l'avancement ξ à température et pression constantes :

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

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

L'introduction de l'opérateur « de réaction » donne :

$$\Delta_r H = \Delta_r U + P \Delta_r V$$

À l'état standard, la relation devient :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r U^\circ + P^\circ \Delta_r V^\circ$$

$$\text{avec } \Delta_r V^\circ = \sum_i \nu_i V_{mi}^\circ = \sum_{i,g} \nu_{i,g} V_{mi(g)}^\circ + \sum_{i,cd} \nu_{i,cd} V_{mi(cd)}^\circ$$

- Pour les constituants gazeux modélisés comme parfaits, le volume molaire est indépendant du constituant. Pour tout constituant gazeux, $V_{mi}^\circ = \frac{RT}{P^\circ}$.
- Les contributions des constituants en phase condensée sont généralement négligées puisque $V_{mi(cd)}^\circ \ll V_{mi(g)}^\circ$.

Par conséquent, il est d'usage de considérer la relation approchée suivante :

$$\Delta_r H^\circ(T) \approx \Delta_r U^\circ(T) + \left(\sum_{igaz} \nu_{igaz} \right) RT$$

Complément : Dépendance de l'enthalpie standard de réaction avec la température

Pour caractériser les variations de l'enthalpie de réaction vis-à-vis de la température, il faut exprimer la dérivée de l'enthalpie de réaction par rapport à la température T .

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

Noté plus simplement, en omettant de rappeler les variables maintenues constantes :

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

Le résultat d'une dérivation de fonctions d'état ne dépend pas de l'ordre de dérivation (théorème de Schwarz) :

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

Par définition des capacités thermiques :

$$dH = \sum_i n_i C_{pm,i} dT \Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right) = \sum_i n_i C_{pm,i}$$

$$\frac{\partial \Delta_r H}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right) = \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\sum_i n_i C_{pm,i}\right)$$

Par définition de l'avancement ($dn_i = \nu_i d\xi$) :

$$\frac{\partial \Delta_r H}{\partial T} = \sum_i \nu_i C_{pm,i} = \Delta_r C_p$$

Ainsi, à l'état standard, la **relation de Kirchhoff** est obtenue :

$$\frac{\partial \Delta_r H^o}{\partial T} = \sum_i \nu_i C_{pm,i}^o = \Delta_r C_p^o$$

La relation de Kirchhoff conduit par intégration à la loi de dépendance de l'enthalpie standard de réaction avec la température :

$$\Delta_r H^o(T) = \Delta_r H^o(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^T \Delta_r C_p^o(T) dT$$

Dans le cadre du programme, les corrections apportées par le second terme sont négligées. L'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^o$ sera considérée comme indépendante de la température (tant que les variations de température seront raisonnables). Les valeurs tabulées, généralement à 298K, seront donc utilisées à d'autres températures que 298 K.

4 - Échanges thermiques lors d'une transformation chimique monobare

- Établir l'expression du transfert thermique Q pour une évolution chimique isotherme et isobare.
- Comment interpréter le signe de l'enthalpie standard de réaction associée à une équation de réaction ?
- Quel est le lien entre les effets thermiques des sens direct et inverse d'une équation de réaction ?



Quelques ordres de grandeur dans la « vie quotidienne » :

Enthalpies standard de combustion « métabolique » moyennes des nutriments

(attention, ce sont des valeurs absolues car ces processus exothermiques sont associés à des enthalpies standard de réaction négatives)

- 17 kJ·g⁻¹ (4 kcal·g⁻¹) pour les protéines,
- 37 kJ·g⁻¹ (9 kcal·g⁻¹) pour les lipides,
- 17 kJ·g⁻¹ (4 kcal·g⁻¹) pour les glucides.

Pouvoir calorifique de différents matériaux (source : wikipedia)

Nom	PCS (MJ/kg)	PCI (MJ/kg)	PCS/PCI
Charbon	34,1	33,3	1,024
CO	10,9	10,9	1,000
Méthane	55,5	50,1	1,108
Gaz naturel	42,5	38,1	1,115
Propane	48,9	45,8	1,068
Essence	46,7	42,5	1,099
Diesel	45,9	43,0	1,067
Dihydrogène	141,9	120,1	1,182

Cas du bois (source : Techniques de l'ingénieur - BE8747 – Y. Rogaume)

1.2.4 Pouvoir calorifique

Il s'agit de la quantité de chaleur libérée par la combustion complète d'un kilogramme de combustible donné. Il faut différencier le PCI (pouvoir calorifique inférieur) et le PCS (pouvoir calorifique supérieur), l'eau formée durant la combustion étant libérée à l'état gazeux dans le premier cas et à l'état liquide dans le second.

Pour un combustible sec, la relation entre le PCS et le PCI s'écrit :

$$PCI_s = PCS_s - X_v[(M_{H_2O}/2M_H)H/100]$$

- avec :
- PCI_s pouvoir calorifique inférieur sur sec,
 - PCS_s pouvoir calorifique supérieur sur sec,
 - X_v chaleur latente de vaporisation de l'eau à 0 °C (2 500 kJ · kg⁻¹),
 - H pourcentage massique en hydrogène du combustible (en moyenne, 6 % pour le bois),
 - M_{H_2O} masse molaire de la molécule d'eau (18 g · mole⁻¹ en première approximation),
 - M_H masse molaire de l'atome d'hydrogène (1 g · mole⁻¹ en première approximation).

Dans la réalité de fonctionnement d'une chaudière au bois, les fumées sont évacuées à des températures supérieures à 100 °C ; l'eau est donc libérée sous forme gazeuse. Ainsi, l'énergie susceptible d'être récupérée dans ces installations correspond au PCI. Par contre, les mesures permettant de déterminer le pouvoir calorifique sont réalisées à l'aide d'une bombe calorimétrique qui donne le PCS. Finalement, pour un combustible donné ayant une humidité de H_b %, la relation permettant de connaître le PCI réel (ou PCI humide) est :

$$PCI_h = PCS_s[(100 - H_b)/100] - X_v[((M_{H_2O}/2M_H)H + H_b)/100]$$

- avec : PCI_h pouvoir calorifique inférieur humide ou PCI réel.

Cette relation prend en compte le fait que l'eau contenue dans le combustible de départ ne fournit pas de chaleur d'une part mais que, d'autre part, elle pompe de la chaleur pour passer de l'état liquide à l'état gazeux.

Selon l'essence du bois, le PCI sec moyen est compris entre 16 700 et 18 000 kJ · kg⁻¹ pour les feuillus (4 600 à 5 000 kWh · t⁻¹)

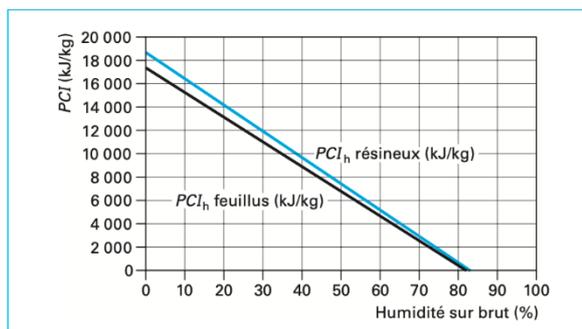


Figure 2 – Pouvoirs calorifiques inférieurs moyens pour les résineux et les feuillus en fonction de l'humidité (données ENSTIB)

et entre 17 600 et 19 600 kJ · kg⁻¹ pour les résineux (4 900 à 5 450 kWh · t⁻¹). Ainsi, contrairement aux idées reçues, les résineux ont un pouvoir calorifique supérieur à celui des feuillus. Par contre, les feuillus étant plus denses, le pouvoir calorifique volumique de ces derniers est plus important que celui des résineux.

La teneur en hydrogène des différents bois étant sensiblement la même, le paramètre le plus influent sur le PCI est la teneur en eau. Ainsi, un bois à 30 % d'humidité perd plus de 40 % de son contenu énergétique (figure 2).

5 - Température finale d'un système en évolution isobare adiabatique

- Dans le cadre de l'évaluation de la température d'un système chimique à l'état final, menée en condition adiabatique isobare, pourquoi est-on dans l'obligation de décomposer la transformation selon un chemin fictif dissociant l'évolution de l'avancement et celui de la température ?



On considère la combustion du dioxyde de soufre SO_2 par le dioxygène, transformation modélisée par la réaction d'équation : $2 SO_2(g) + O_2(g) = 2 SO_3(g)$

1. Évaluer l'énergie libérée par la combustion de 3 mol de dioxyde de soufre.
2. Calculer la température atteinte lors de la combustion totale de 10 mol de dioxyde de soufre dans 10 mol de dioxygène (initialement à 700 K).
3. Reprendre le calcul dans le cas où le dioxygène est apporté, toujours dans les proportions stœchiométriques, mais sous forme d'air.
4. Critiquer le modèle proposé.

Données :

Enthalpie standard de réaction à 700 K associée à (1) : $\Delta_r H^\circ = -198 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Capacités thermiques molaires à pression constante :

	$SO_2(g)$	$O_2(g)$	$SO_3(g)$	$N_2(g)$
$C_{p,m}^\circ \text{ (J.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)}$	39,9	29,4	50,7	29,1

Lien capytale : <https://capytale2.ac-paris.fr/web/c/442b-630666/mln>



Adaptation de la méthode à d'autres contextes

- Le modèle du réacteur parfaitement isolé est un modèle généralement trop fort. Les variations de température sont alors surestimées.
- A contrario, au lieu de prévoir la valeur finale de la température, on peut la mesurer. Il devient possible soit d'évaluer les transferts thermiques avec le milieu extérieur (si l'enthalpie standard de réaction est connue), soit d'évaluer l'enthalpie standard de réaction (si le transfert thermique est connu) :

$$\Delta H = Q$$

$$Q = \Delta_r H^\circ \cdot \xi + C_{syst} \cdot (T_f - T_i)$$

- Si le contenu du calorimètre est chauffé à l'aide d'une résistance chauffante, un transfert thermique par « effet Joule » doit être pris en compte dans le bilan d'énergie. Le calcul suivant est conduit dans le cas où l'intensité électrique d'alimentation est maintenue constante.

$$\Delta H = Q$$

$$\Delta_r H^\circ \cdot \xi + C_{syst} \cdot (T_f - T_i) = \int_{t=0}^{t_f} P_{Joule} \cdot dt$$

$$\Delta_r H^\circ \cdot \xi + C_{syst} \cdot (T_f - T_i) = \int_{t=0}^{t_f} Ri^2 \cdot dt = Ri^2 \Delta t$$

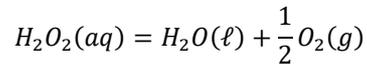
- La présence éventuelle d'espèces spectatrices doit être prise en compte dans le bilan enthalpique (elles interviennent dans le terme d'échauffement physique, mais pas dans le terme de transformation chimique). Leur présence est parfois utile dans l'industrie pour contrôler la température d'un réacteur.



Capacité numérique : Tracer, à l'aide d'un langage de programmation, l'évolution temporelle de la température pour un système siège d'une transformation adiabatique modélisée par une seule réaction chimique dont les caractéristiques cinétiques et l'enthalpie standard de réaction sont données.

Lien capytale : <https://capytale2.ac-paris.fr/web/c/a86a-630634/mln>

On considère la dismutation du peroxyde d'hydrogène. Cette transformation est modélisée par la réaction d'équation :



L'objectif est de prévoir l'évolution de la température au cours du temps dans un calorimètre de capacité thermique négligeable lors de la dismutation du peroxyde d'hydrogène, catalysée par les ions iodure.

Le protocole expérimental consiste mélanger, à l'instant $t = 0$:

- 30 mL d'une solution de peroxyde d'hydrogène à $3,5 \text{ mol} \cdot L^{-1}$
- et 4 mL d'une solution d'iodure de potassium à $0,10 \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

Données recueillies lors d'une étude expérimentale¹ :

À 24 °C, la constante de vitesse vaut $k_{297K} = 5 \cdot 10^{-2} L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$.

L'énergie d'activation vaut $E_a = 56 \text{ kJ} \cdot mol^{-1}$.

L'enthalpie standard de réaction vaut $\Delta_r H^o = -98 \text{ kJ} \cdot mol^{-1}$.

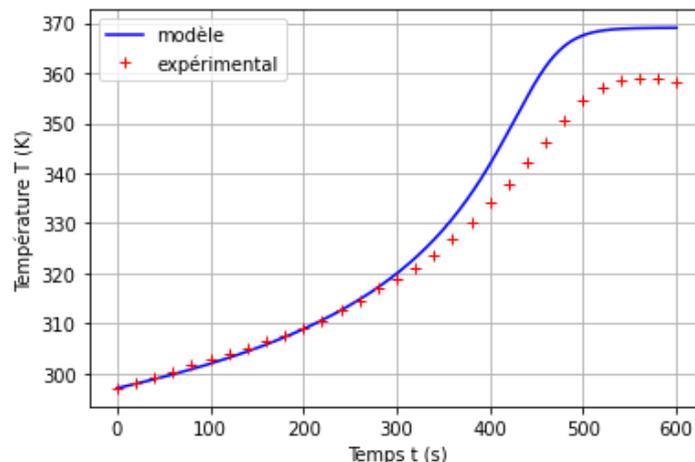
La loi de vitesse volumique est de la forme : $v = k [H_2O_2][I^-]$

1. Montrer que :

$$\frac{dx}{dt} \approx \frac{\Delta x}{\Delta t} = k(T)[H_2O_2][I^-]V_{tot}$$

2. Établir une loi permettant de calculer la température du milieu réactionnel pour une valeur d'avancement ξ . Préciser les hypothèses simplificatrices mises en œuvre.
3. Établir une autre loi permettant de calculer la valeur de la constante de vitesse à une température T quelconque. Préciser les hypothèses simplificatrices mises en œuvre.
4. Compléter le script reproduit ci-après en mettant en œuvre la méthode d'intégration d'Euler pour calculer numériquement la température du système au cours du temps.
5. Comparer les résultats expérimentaux et ceux obtenus par le modèle théorique. Proposer des explications aux différences observées.

Résultats théoriques et expérimentaux superposés :



¹ Efficient Method for the Determination of the Activation Energy of the Iodide-Catalyzed Decomposition of Hydrogen Peroxide, William Sweeney, James Lee, Nauman Abid and Stephen DeMeo, *J. Chem. Educ.* 2014, 91, 8, 1216–1219

Code :

```
#IMPORTATION DES BIBLIOTHEQUES
import matplotlib.pyplot as plt

#DONNES NUMERIQUES
R = 8.31          #constante des gaz parfaits en J/K/mol
c_eau = 4.2       #capacité thermique massique de l'eau en J/K/g
rho_eau = 1E3     #masse volumique de l'eau en g/L
Ea = 56E3        #énergie d'activation en J/mol
DrHo = -98E3     #enthalpie standard de réaction en J/mol
delta_t = 1E-1   #pas de temps pour la méthode d'Euler en s

#DONNEES RELATIVES AU PROTOCOLE EXPERIMENTAL
T0 = 297         #température initiale en K
k0 = 5E-2        #valeur de la constante de vitesse à T0 en L/mol/s
C_H2O2_s = 3.5   #concentration en H2O2 dans solution stock en mol/L
V_H2O2 = .03     #volume introduit d'eau oxygénée en L
C_KI_s = 0.1     #concentration en KI dans la solution stock en mol/L
V_KI = 4E-3      #volume intro de solution d'iodure de potassium en L

#CALCULS SUR L'ETAT INITIAL
Vtot = V_H2O2 + V_KI          #volume total supposé constant
n0 = C_H2O2_s * V_H2O2       #quantité de matière initiale H2O2
CKI = C_KI_s * V_KI / Vtot   #concentration I- dans le mélange (cte)
Capa = rho_eau * Vtot * c_eau #capacité thermique du milieu (cte)

#DEFINITION DE FONCTIONS
def k(Temp) :
    return k0 * np.exp(Ea/R * (1/T0 - 1/Temp))
    #calcule la valeur de la constante de vitesse à la température Temp

def Temp(avct) :
    return T0 - DrHo/Capa * avct
    #calcule la valeur de la température pour un avancement avct en mol

#CREATION DE LISTES
t = [0]          #Liste des temps
ksi = [0]        #Liste des avancements en mol
CH2O2 = [n0 / Vtot] #Liste des concentrations en H2O2
T = [T0]         #Liste des températures

#BOUCLE D'INTEGRATION
while t[-1] < 600 and CH2O2[-1]>0 :
    new_ksi = ksi[-1] + k(T[-1]) * CH2O2[-1] * CKI * Vtot * delta_t
    ksi.append(new_ksi)
    CH2O2.append( (n0 - new_ksi) / Vtot )
    T.append(Temp(new_ksi))
    t.append(t[-1] + delta_t)
```