

# Premier Principe de la Thermodynamique appliqué aux Transformations chimiques

## Objectifs :

- $T_f^\circ$  monobare
- Enthalpie standard de réaction
- Réactions endothermique et exothermique

## Pré-requis :

- Thermodynamique : **physique 1ère année**
- Revoir toutes les  $T_f^\circ$  (dont monobare monotherme)
- Revoir tous les bilans pour les phases denses et le GP
- Avancement  $\xi$  d'une réaction.

## I - Révision de thermodynamique — Physique de 1ère année

### 1 - Rappels de première année

#### $\alpha$ - Définition physique de la thermodynamique :

La thermodynamique est l'étude de l'évolution de l'état d'équilibre d'un système physique à travers l'échange de travail et de chaleur sous différentes formes. Cet état n'est décrit que par un petit nombre de variables d'état macroscopiques.

Les exemples d'états sont multiples :

- Thermodynamique des fluides (pompe à chaleur, machine frigorifique, moteur).
- Magnétisme (transition de phase ferromagnétique/paramagnétique).
- Supraconductivité (transition de phase entre l'état normal et l'état supraconducteur).
- Astrophysique (cosmologie, thermodynamique stellaire).
- Cristallographie (transition de phase fer  $\alpha$  cubique à fer  $\gamma$  cubique face centrées).

Les variables d'état décrivant le système à l'équilibre peuvent être *intensives* ou *extensives*.

Indépendantes de la taille du système  
(ex :  $T, P, \mu$ )

Proportionnelles à la quantité de matière du système (ex :  $V, q, U$ )

#### $\beta$ - Un système en transformation chimique (réaction) peut être décrit par la thermodynamique :

Quantités de matière  $n_i$  des composants (en mol)  
Avancement de réaction  $\xi$  (en mol) } variables d'état extensives décrivant l'évolution du système

[RQ : Système fermé  $\Rightarrow$  variation des  $n_i$  sans échange de matière avec l'extérieur]

**$\gamma$  - Premier principe de la thermodynamique :**

Formulation :

(Par coeur)

Pour tout système **fermé**, il existe une **fonction d'état extensive**  $U$  appelée énergie interne telle que l'énergie totale  $E_{tot}$  du système soit conservative :  $E_{tot} = E_m + U$  avec  $E_m = E_c + E_p$   
 et  $U = E_{c\_micro} + E_{p\_int}$

Écritures :

$$\Delta E_{tot} = \Delta E_c + \Delta E_p + \Delta U = W + Q \quad (\text{sous forme de bilan})$$

$$dE_{tot} = dE_c + dE_p + dU = \delta W + \delta Q \quad (\text{sous forme différentielle})$$

**Le premier principe, en pratique :** on s'intéressera le plus souvent à des **systèmes fermés immobiles**, c'est à dire tels que  $E_{tot} = U$ .

L'écriture du premier principe se réduit alors à :

$$\Delta U = W + Q \quad \text{ou} \quad dU = \delta W + \delta Q$$

**$\delta$  - Fonction enthalpie H :**

A tout système thermodynamique est également associée une **fonction d'état extensive appelée enthalpie H** :  $H = U + PV$

**Propriété importante :**  $\forall T, f^\circ \text{ monobare } \Delta H = Q$

**2 - Grandeur de réaction et avancement**

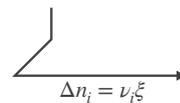
On considère un système qui est le siège d'une réaction chimique unique sous la forme :

avec  $\nu_i$  les coefficients stoechiométriques et  $A_i$  les espèces chimiques.

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

[  $\nu_i < 0$  réactifs et  $\nu_i > 0$  les produits ]

**Propriété :** soit  $n_i$  la quantité de matière de l'espèce  $i$  :  $n_i = n_{i0} + \nu_i \xi$  avec  $\xi$  l'avancement de réaction



**$\xi$  : La variable de De Donder !**

$$\xi = \frac{n_i - n_{i0}}{\nu_i} \quad \forall i$$

Soit  $Z$  une grandeur thermodynamique [U, H, S, G ou autre] :

On peut utiliser les **grandeurs molaires partielles**  $Z_{m,i} \equiv \frac{Z_i}{n_i}$  pour obtenir l'évolution de la grandeur en fonction de l'avancement  $\xi$  de la réaction

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \sum_i \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i \quad \text{Soit ici à } T \text{ et } P \text{ fixées : } dZ = \sum_i \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i \quad \text{et avec } dn_i = \nu_i d\xi$$

on obtient donc :  $dZ = \left(\sum_i \nu_i Z_{m,i}\right) d\xi = \Delta_r Z d\xi$  avec  $\Delta_r Z \equiv \sum_i \nu_i Z_{m,i}$  Rq : extensivité  $\Rightarrow Z_{m,i} \equiv \frac{Z_i}{n_i} = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}}$

La stoechiométrie de la réaction et son avancement permettent en quelque sorte de remplacer les N variables  $n_i$  par  $\xi$  :  $Z(T, P, n_i) = Z(T, P, \xi)$

On introduit donc l'opérateur d'évolution par rapport à l'avancement :  $\Delta_r(\cdot) \equiv \left(\frac{\partial \cdot}{\partial \xi}\right)_{T, P}$  **qui est appelé opérateur de Lewis.**

Soit pour une transformation monobare et monotherme :  $dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial \xi}\right)_{T, P} d\xi = \Delta_r Z d\xi$  ainsi  $\Delta Z = Z_\xi - Z_0$  ou encore  $\Delta Z = \int_0^\xi \Delta_r Z d\xi$

Dans certains cas on peut supposer que  $Z_{m,i}$  est indépendant de  $\xi$  [c'est le cas de U et H] on raisonne toujours à T et P fixées :

$$\Delta Z = \sum_i \Delta n_i Z_{m,i} \quad \text{or} \quad \Delta n_i = \nu_i \xi \quad \text{soit} \quad \Delta Z = \left( \sum_i \nu_i Z_{m,i} \right) \xi = \Delta_r Z \xi \quad \text{avec} \quad \Delta_r Z \equiv \sum_i \nu_i Z_{m,i}$$

Attention toutefois : - l'hypothèse  $\Delta_r Z$  indépendant de  $\xi$  : vraie pour U et H mais faux pour G et S ou même simplement pour V  
 - Autre PB : ne pas confondre la fraction molaire partielle  $Z_{m,i}$  avec  $Z_{m,i}^*$  du corps pur

Exemples : Mélange d'eau et d'éthanol  $\rightarrow$  les volumes molaires partiels  $V_{m,i}$  dépendent de la composition  $n_{eau}$  et  $n_{ethanol}$   
 Ainsi le volume V du mélange vérifie :  $V < V_{eau} + V_{ethanol}$  car le mélange est plus dense soit  $V_{m,eau} < V_{m,eau}^*$

En revanche les volumes molaires des Gaz Parfaits purs ou en mélange valent toujours  $V_{m,i} = \frac{RT}{P}$

**Application directe :**

Synthèse de l'ammoniac

## II - Etats standards et Enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$

### 1 - Etat standard

$\alpha$  - L'état standard d'une espèce chimique à une température T est l'état du corps pur correspondant pris à la même température T, dans le même état physique et à la pression standard  $P^\circ = 1 \text{ bar}$ .

**Il s'agit d'une convention :**

- qui dépend de la température T
- qui ne correspond pas forcément à l'état le plus stable de l'espèce dans ces conditions
- qui peut être un état réel ou fictif.

| Etat de l'espèce | Etat standard à T                                      | Hypothèses                                       |
|------------------|--|--|
| Gaz              | Gaz Parfait à pression nulle [extrapolée à $P^\circ$ ] | GP rigoureux si $P \ll P^\circ$                  |
| Phase dense      | Corps pur dans le même état physique à T et $P^\circ$  | Corps pur seul dans sa phase (liquide ou solide) |
| Solvant          | Corps pur dans le même état physique à T et $P^\circ$  | Aucune influence des solutés                     |
| Soluté           | Solution infiniment diluée [extrapolée à 1 mol/L]      | Interactions négligées entre le/les solutés      |

$\beta$  - L'état standard de référence d'un élément est l'état standard le plus stable thermodynamiquement à la température T considérée du corps simple constitué de ce seul élément.

**Exemple :** Un corps simple est une molécule composée d'un ou de plusieurs atomes du même élément de la classification périodique.

$O_2 (g)$   $N_2 (g)$   $C_{graphite}$   $Hg (l)$  ou une variété halotropique  $Fe (\alpha)$  [Pour  $Fe (s)$  la variété halotropique dépend de T]

### 2 - Enthalpie standard de réaction

Soit un système siège d'une réaction chimique :  $\sum_i \nu_i A_i = 0$  et soient  $H_{m,i}^\circ$  les enthalpies molaires standards des espèces i.

On appelle enthalpie standard de réaction :

**Formule de principe :**  
En pratique  $\rightarrow$  loi de Hess

**Applications :** Calculer  $\Delta H$  à partir de donnée thermodynamiques tabulées (Handbook) permet de déterminer la chaleur échangée  $Q$ . Réponds à des problématiques industrielles, économiques ou simplement scientifiques.

Classiquement pour une Tf° monotherme et monobare ( $\chi$  des sol°) :  
 $\Delta H = Q$  ou encore pour un avancement de réaction  $\xi$  :  $\Delta_r H^\circ \xi = Q_\xi$

**Cas général :** Si il y a une évolution de température au cours de la transformation [et ce quelque en soit la raison], il faut tenir compte des capacités thermiques :

Voir formule de Kirchhoff :

$$Q = \Delta H = \Delta_r H^\circ \xi + \sum_i \int_{T_i}^{T_f} C_{p,i}^\circ dT$$

Expérience à P fixée :

### 3 - Enthalpie standard de formation

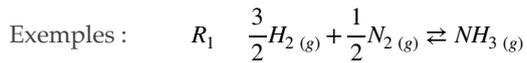
**Objectif :** calculer des bilans d'enthalpie lors de réactions thermochimiques.

**Problème :** l'enthalpie des corps purs  $H_{m,i}$  n'est pas connue de façon absolue. On peut en revanche mesurer la variation d'enthalpie lors de la réaction de formation de ce corps pur à partir d'autres corps pris dans leur état standard et stable.

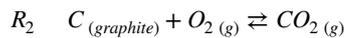
La loi de Hess permettra alors de réaliser tout bilan d'enthalpie à l'aide des enthalpies de formation car H est une fonction d'état.

**Définition :**

On appelle **réaction de formation** d'une espèce chimique  $B$ , la réaction produisant  $B$  dans un état standard (à  $T$  et  $P^\circ$ ), avec un coefficient stœchiométrique unitaire, à partir de corps simples  $A_i$ , chacun pris dans son état standard de référence (à  $T$  et  $P^\circ$ ).



Soit :



**Définition :**

L'enthalpie standard de réaction associée à une réaction de formation d'une espèce chimique  $B$  est appelée **enthalpie standard de formation de  $B$  et est noté  $\Delta_f H^\circ(B)$** . Il s'agit de l'énergie nécessaire pour former l'espèce  $B$  à partir de corps simples. Cette grandeur peut être expérimentalement mesurée. Les valeurs associées à de nombreuses espèces chimiques sont tabulées (Handbook) et sont donc directement exploitables.

**Important :** L'enthalpie standard de formation d'un corps simple dans son état standard de référence est nulle par définition.

$$\Delta_f H^\circ(H_{2(g)}) = 0 \quad \Delta_f H^\circ(C_{(graphite)}) = 0 \quad \text{soit} \quad \Delta_f H^\circ(NH_{3(g)}) = \Delta_r H^\circ(R_1) \quad \text{et} \quad \Delta_f H^\circ(CO_{2(g)}) = \Delta_r H^\circ(R_2)$$

### 4 - Loi de Hess

**Objectif :** Obtenir le bilan réactionnel  $\Delta_r Z^\circ$  d'une grandeur thermodynamique d'une réaction  $R^\circ$  à partir de ceux connus pour d'autres réactions par décomposition.

Soit ( $R^\circ$ ) notre réaction d'intérêt et ( $R^{oi}$ ) des réactions pour lesquels les  $\Delta_r Z_i^\circ$  sont connus

On suppose que notre réaction se décompose comme une combinaison linéaire des ( $R^{oi}$ ) :

Soit

**Applications :**

- Calcul de l'enthalpie de réaction à l'aide des enthalpies de formation (ci-après)
- Calcul d'une constante d'équilibre : chapitre suivant  $\rightarrow \Delta_r G^\circ$

## 5 - Enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$

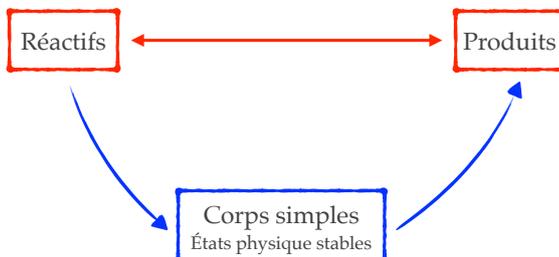
**Objectif :** calculer des bilans d'enthalpie lors de réactions thermochimiques. [ou de toute fonction d'état]

**Idée :** Le bilan d'enthalpie (ou autre) ne dépend pas du chemin suivi car c'est une fonction d'état. On peut ainsi toujours envisager un chemin réactionnel qui se décompose en deux temps :

R° 1 - **Destruction des réactifs** en corps simples pris dans leur état standard stable (réaction opposée à la formation)

R° 2 - **Formation des produits** à partir de ces corps simples pris dans leur état standard stable

**Triangle de Hess :**

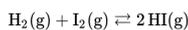


**Écriture algébrique :** soit la réaction  $\sum_i \nu_i A_i = 0$  on aura  $\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ(A_i)$  où les  $\nu_i$  sont algébriques.

Cette loi se généralise à toute grandeur Z **fonction d'état** :  $\Delta_r Z^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f Z^\circ(A_i)$

### Exemple - Synthèse de l'iode d'hydrogène<sup>2</sup>.

Soit la réaction de synthèse de l'iode d'hydrogène en phase gazeuse :



Les propriétés standards de ces espèces sont données dans le tableau suivant.

Propriétés standards à 298,15 K.

|                          | Enthalpie standard de formation<br>$\Delta_f H_{298,15}^\circ$ (J/mol) | Entropie molaire standard<br>$S_{298,15}^\circ$ (J/(K·mol)) | Capacité thermique isobare molaire standard<br>$\bar{C}_{P,298,15}^\circ$ (J/(K·mol)) |
|--------------------------|--|---|---|
| Hydrogène H <sub>2</sub> | 0  | 130,684   | 28,824  |
| Iode I <sub>2</sub>      | 62 438 🤔   | 260,690   | 36,900  |
| Iodure d'hydrogène HI    | 26 480   | 206,594   | 29,158  |

On calcule :

- l'enthalpie standard de réaction à 298,15 K :

$$\Delta_r H_{298,15}^\circ = \sum_{k=1} \nu_k \Delta_f H_{298,15,k}^\circ = (-1) \times 0 + (-1) \times 62\,438 + 2 \times 26\,480 = -9\,478 \text{ J/mol} ; \quad \text{Exothermique}$$

- l'entropie standard de réaction à 298,15 K :

$$\Delta_r S_{298,15}^\circ = \sum_{k=1} \nu_k \bar{S}_{298,15,k}^\circ = (-1) \times 130,684 + (-1) \times 260,690 + 2 \times 206,594 = 21,814 \text{ J/(K·mol)} ;$$

- la capacité thermique isobare de réaction à 298,15 K :

$$\Delta_r \bar{C}_{P,298,15}^\circ = \sum_{k=1} \nu_k \bar{C}_{P,298,15,k}^\circ = (-1) \times 28,824 + (-1) \times 36,900 + 2 \times 29,158 = -7,408 \text{ J/(K·mol)}.$$

En considérant que la capacité thermique isobare de réaction à 298,15 K  $\Delta_r \bar{C}_{P,298,15}^\circ$  est constante, on a par intégration des relations de Kirchhoff :

- l'enthalpie standard de réaction à T :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r H_{298,15}^\circ + \Delta_r \bar{C}_{P,298,15}^\circ (T - 298,15) = -9478 - 7,408 \times (T - 298,15) \text{ J/mol} ;$$



**Formule de Kirchhoff :**

$$\frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} = \Delta_r C_p^\circ = \sum_i \nu_i C_{p,i}^\circ$$

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

On considère que les capacités thermiques ne dépendent pas ou peu de la température.

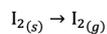
$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T_i) + \Delta_r C_p^\circ (T - T_i)$$

AN :  $\Delta_r H^\circ(400) = -9478 - 7,408 \times (400 - 298,15) = -10232 \text{ J/mol}$       Un peu plus exothermique

## Etat standard de référence de l'iode : $I_{2(s)}$ 🤔 ....

Dans les conditions normales de température et de pression, le diiode est à l'état solide, il passe directement de l'état solide à l'état gazeux par sublimation. C'est un produit irritant qui doit être manipulé avec précaution.

La forme stable du diiode est la forme du solide cristallisé à 298 K. Ceci permet d'écrire les réactions chimiques en précisant les états physiques, soit pour la sublimation



1. Enthalpie standard de sublimation à 298 K :

$$\Delta_{\text{sublimation}}H(I_2) = \Delta_fH(I_{2(g)}) - 0 = 62,38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



puisque l'enthalpie standard de formation de  $I_{2(s)}$  est alors nulle.

2. L'entropie de sublimation est :

$$\Delta_{\text{sublimation}}S^0 = S^0(I_{2(g)}) - S^0(I_{2(s)})$$

Pour calculer  $S^0(I_{2(s)})$  il nous faut cette entropie à 298 K, soit :

$$\Delta_{\text{sublimation}}S^0 = \frac{\Delta_{\text{sublimation}}H^0 - \Delta_{\text{sublimation}}G^0}{298}$$

Finalement,

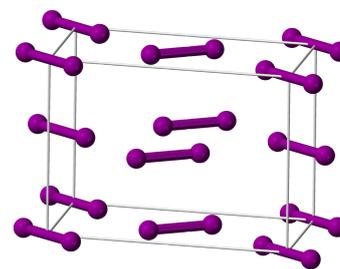
$$S^0(I_{2(s)}) = 260 - 144,43 = 115,57 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

qui est bien inférieure à celle d'un gaz.

Diiode à l'état solide :  $I_{2(s)}$



| Propriétés physiques |   |
|----------------------|---|
| <b>T° fusion</b>     | 113,7 °C <sup>3</sup>   |
| <b>T° ébullition</b> | 184,4 °C <sup>3</sup>   |
| <b>Solubilité</b>    | 330 mg·l <sup>-1</sup> (eau à 25 °C) <sup>3</sup> ;<br>librement sol. dans les solutions aq. de HI ou iodures ; |



Cristal moléculaire

**Exemple :** Enthalpie standard de combustion de l'éthanol

La réaction de l'éthanol liquide dans le dioxygène produit du dioxyde de carbone gazeux et de l'eau liquide.

- 1) Ecrire l'équation-bilan de cette réaction de combustion.
- 2) Estimer l'enthalpie standard de combustion d'une mole d'alcool, l'alcool et l'eau étant pris à l'état gazeux.

Données à 298 K (on suppose les enthalpies standard indépendantes de la température) :

|  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(l) | O <sub>2</sub> (g) | CO <sub>2</sub> (g) | H <sub>2</sub> O(l) |
|--|-------------------------------------|--------------------|---------------------|---------------------|
| $\Delta_f H^\circ$ en kJ.mol <sup>-1</sup> | - 277,7                             | 0                  | - 393,5             | - 285,8             |

L'enthalpie standard de vaporisation de l'eau est  $\Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 44,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

L'enthalpie standard de vaporisation de l'éthanol est  $\Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 42,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .



**Application directe :****Synthèse de l'ammoniac**

On donne la réaction de synthèse de l'ammoniac :  $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$

Avec  $\Delta_f H^\circ(NH_3) = -46,19 \text{ kJ/mol}$

a - Calculer et justifier l'enthalpie standard de cette réaction. Quelle est sa nature ?

b - En déduire l'énergie interne standard de réaction  $\Delta_r U^\circ$  à  $T=298 \text{ K}$ .

On donne  $R = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ . On utilise  $H=U+nRT$  (cf formules Mémo)

c - Calculer l'enthalpie standard de réaction à  $T = 350 \text{ K}$  et  $T = 500^\circ\text{C}$  (synthèse industrielle).

On donne :  $C_p^\circ(H_2) = 28,6 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

$C_p^\circ(N_2) = 27,8 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

$C_p^\circ(NH_3) = 24,7 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

d - Calculer la capacité calorifique standard à V fixé  $C_V^\circ$  de l'ammoniac à  $T = 298 \text{ K}$

| Espèces   | $N_2$ | $H_2$ | $NH_3$ |
|---|-------|-------|--------|
| $\Delta_f H^\circ$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$             | 0     | 0     | -46,3  |
| $S_m^\circ$ en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ | 191,5 | 130,6 | 192,3  |

$T = 298 \text{ K}$

### III - Effets thermiques en réacteurs monobare

#### 1 - Transfert thermique (Tf° chimique en réacteur monobare isotherme)

Hypothèses :  $P_i = P_f = P_{ext}$  et  $T_i = T_f = T_{ext}$

On suppose de plus qu'il n'y a pas de travail utile :  $W_u = 0$

On sait que  $\forall$  Tf° monobare :  $\Delta H = Q$  ou encore  $Q = \xi \Delta_r H^\circ$  en fonction de l'avancement.  
 Attention : Q est la chaleur reçue par le système.

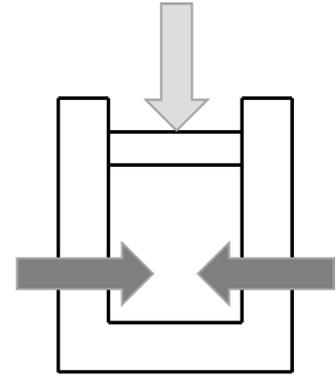
##### Définition :

**Réaction exothermique :**  $\Delta_r H^\circ < 0 \Rightarrow Q < 0$  dans le sens de la réaction  $\xi > 0$   
 Conséquence : La réaction produit spontanément de la chaleur.

Ex : combustion complète du méthanol :  $2CH_3OH_{(l)} + 3O_{2(g)} \rightleftharpoons 2CO_{2(g)} + 4H_2O_{(g)}$   
 $\Delta_{comb} H^\circ = -1276 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$

**Réaction endothermique :**  $\Delta_r H^\circ > 0 \Rightarrow Q > 0$  dans le sens de la réaction  $\xi > 0$   
 Conséquence : La réaction nécessite de la chaleur pour se produire.

**Réaction athermique :**  $\Delta_r H^\circ = 0 \Rightarrow Q = 0$  dans les deux sens.



**Rq :** le travail  $W_p$  des forces de pression est intégré dans  $\Delta H$

#### 2 - Température de flamme (en réacteur monobare adiabatique)

Hypothèses :  $P_i = P_f = P^\circ$  pas d'échange de chaleur  $Q = 0$

L'absence d'échange thermique avec l'extérieur empêche tout équilibre thermique final. L'énergie thermique dégagée par la réaction est donc reçue par les espèces chimiques présentes dans le réacteur.

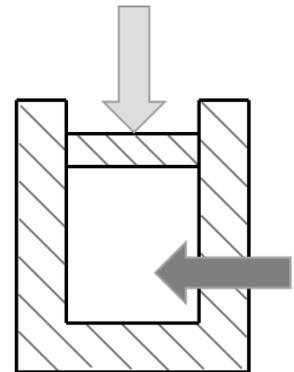
On sait que  $\forall$  Tf° monobare :  $\Delta H = Q + W_u$  mais ici  $\Delta H$  dépend à la fois de l'avancement de la réaction et de la variation de la température induite par la chaleur dégagée par la réaction.

$$\Delta H = \Delta H_R + \Delta H_{thermique} = 0$$

$$\Delta H = \xi \Delta_r H^\circ + \sum_i n_i \Delta H_{mol,i}^\circ$$

Soit : 
$$\Delta H = \xi_f \Delta_r H^\circ + \sum_i n_i \int_{T_i}^{T_f} C_P^{mol,i} dT = 0$$

On en déduit la température de flamme  $T_f$



##### Exemples de PB :

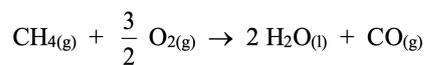
- Résistance chauffante :  $W_u = Ri^2 \Delta t$

- Pas de travail utile mais seulement les pression de surface extérieure :  $W_u = 0$

- Pile :  $W_u = -e \Delta q$

Détermination d'une température de flamme : combustion du méthane

Le méthane réagit dans l'air avec le dioxygène selon une réaction fortement exothermique dont l'équation-bilan s'écrit à 298 K :



En admettant qu'un dixième du transfert réactionnel soit perdu, déterminer la température atteinte lors de la combustion d'une mole de méthane avec la quantité stoechiométrique de dioxygène provenant de l'air (4 N<sub>2</sub> pour 1 O<sub>2</sub>).

Données à 298 K (les capacités thermiques molaires standard sont supposées indépendantes de la température) :

|   | CH <sub>4</sub> (g) | CO <sub>2</sub> (g) | H <sub>2</sub> O(l) | H <sub>2</sub> O(g) | N <sub>2</sub> (g) |
|---|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|--------------------|
| $\Delta_f H^\circ$ en kJ.mol <sup>-1</sup>                    | - 74,8              | - 110,5             | - 285,8             |                     |                    |
| $C^\circ_{\text{pm}}$ en J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> |                     | 29,6                | 75,5                | 30,3                | 29,2               |

L'enthalpie standard de vaporisation de l'eau à 373 K est  $\Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 40,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

