

## THERMOCHIMIE - corrigé des exercices

### I. Jus de fruit frais

1. • Considéré à pression constante, le premier principe peut s'écrire :  $dE_m + dH = \delta W + \delta Q$  (où  $\delta W$  représente l'ensemble des travaux autres que ceux des forces pressantes ou des forces prises en compte dans l'énergie potentielle).

• En supposant que le système {verre + jus de fruit + glace} est thermiquement parfaitement isolé de l'extérieur, on peut considérer que (globalement)  $\delta Q = 0$ . En supposant qu'il est pseudo-isolé mécaniquement, et qu'il ne reçoit pas d'autres travaux (électriques, ou autres), on peut considérer que  $\delta W = 0$ . En supposant qu'il est immobile, on peut considérer en outre que  $dE_m = 0$ . Le premier principe se limite donc à :  $dH = \delta Q = 0$ .

◊ remarque : on peut ici raisonner sur la condition  $\delta Q = 0$ , mais il est "prudent" de se ramener à une différentielle totale.

• En considérant la somme des contributions des différentes parties du système (à pression constante), on obtient ainsi :  $dH = C'_p dT' + \ell_f dm' + C_p dT$  où  $C'_p dT'$  décrit le refroidissement du verre et du jus de fruit, où  $\ell_f dm'$  décrit la fusion d'une masse  $dm' = -dm$  de glace, et où  $C_p dT$  décrit le réchauffement de l'eau de fusion de la glace.

◊ remarque :  $\ell_f$  représente l'enthalpie de réaction de fusion mesurée à pression constante.

• Si on intègre pour l'ensemble de la transformation, en supposant constantes les quantités  $C'_p$ ,  $\ell_f$  et  $C_p = mc$ , on obtient :  $\Delta H = C'_p \cdot (T_f - T') + \ell_f m + mc \cdot (T_f - T) = 0$  et donc :  $m = \frac{C'_p \cdot (T' - T_f)}{\ell_f + c \cdot (T_f - T)} = 29,6 \text{ g.}$

2. • En réalité, la masse de glace nécessaire est supérieure à la valeur trouvée précédemment, car le système est "en moyenne" à température inférieure à la température extérieure ; de ce fait, il reçoit de la chaleur et ceci nécessite un supplément de glace pour refroidir.

• Ceci peut s'écrire sous la forme  $dH = \delta Q > 0$ , c'est-à-dire :  $C'_p \cdot (T_f - T') + \ell_f m'' + m''c \cdot (T_f - T) = Q > 0$  et donc :  $m'' > \frac{C'_p \cdot (T' - T_f)}{\ell_f + c \cdot (T_f - T)}$ .

• Sachant que la différence est 30 % de  $m$ , c'est-à-dire que la masse de glace est :  $m'' = 38,5 \text{ g}$ , la chaleur reçue par le système est :  $Q = C'_p \cdot (T_f - T') + \ell_f m'' + C_p \cdot (T_f - T) = [\ell_f + c \cdot (T_f - T)] \cdot (m'' - m) = 3,3 \text{ kJ}$ .

### II. Mesure d'une enthalpie de réaction

• En barbotant dans l'eau du calorimètre, la vapeur d'eau à 100 °C s'y "condense" (s'y liquéfie) ; ceci augmente donc la masse d'eau dans le calorimètre.

• Considéré à pression constante, le premier principe peut s'écrire :  $dE_m + dH = \delta W + \delta Q$  (où  $\delta W$  représente l'ensemble des travaux autres que ceux des forces pressantes ou des forces prises en compte dans l'énergie potentielle).

• En supposant que le système {calorimètre + eau + vapeur} est thermiquement parfaitement isolé de l'extérieur, on peut considérer que (globalement)  $\delta Q = 0$ . En supposant qu'il est pseudo-isolé mécaniquement, et qu'il ne reçoit pas d'autres travaux (électriques, ou autres), on peut considérer que  $\delta W = 0$ . En supposant qu'il est immobile, on peut considérer en outre que  $dE_m = 0$ . Le premier principe se limite donc à :  $dH = \delta Q = 0$ .

◊ remarque : on peut ici raisonner sur la condition  $\delta Q = 0$ , mais il est "prudent" de se ramener à une différentielle totale.

• En considérant la somme des contributions des différentes parties du système (à pression constante), on obtient :  $dH = C_p dT - \ell_v dm + C'_p dT'$  où  $C_p dT = (C_0 + m_1 c_1) dT$  décrit le réchauffement du calorimètre et de l'eau, où  $-\ell_v dm$  décrit la condensation d'une masse  $dm$  de vapeur et où  $C'_p dT' = \Delta m c_1 dT'$  décrit le refroidissement de l'eau de condensation de la vapeur.

◊ remarque : l'enthalpie de réaction pour la condensation (liquéfaction) est l'opposé de l'enthalpie de réaction de vaporisation.

- Si on intègre pour l'ensemble de la transformation, en supposant constantes les quantités  $C_p$ ,  $\ell_v$  et  $C'_p$ , on obtient :  $\Delta H = C_p \cdot (T_f - T) - \ell_v \Delta m + C'_p \cdot (T_f - T') = 0$  puis  $\ell_v = \frac{C_p \cdot (T_f - T) + C'_p \cdot (T_f - T')}{\Delta m} = 2260 \text{ J.g}^{-1}$ .

### III. Pouvoir calorifique du méthanol

• Le rendement médiocre est principalement dû aux pertes thermiques : la réaction échauffe non seulement l'eau, mais aussi le récipient qui la contient, et surtout l'air et les produits de réaction (dont le contact avec le récipient est loin d'être parfait). En particulier, il est impossible de consommer le dioxygène de l'air sans échauffer en même temps le diazote, qui constitue la majeure partie de l'air.

• Considéré à pression constante, le premier principe peut s'écrire :  $dE_m + dH = \delta W + \delta Q$  (où  $\delta W$  représente l'ensemble des travaux autres que ceux des forces pressantes ou des forces prises en compte dans l'énergie potentielle).

• En supposant que le système {récipient + eau + réactifs + air chauffé} est thermiquement parfaitement isolé de l'extérieur, on peut considérer (globalement)  $\delta Q = 0$ . En supposant qu'il est pseudo-isolé mécaniquement, et qu'il ne reçoit pas d'autres travaux (électriques, ou autres), on peut considérer que  $\delta W = 0$ . En supposant qu'il est immobile, on peut considérer en outre que  $dE_m = 0$ . Le premier principe se limite donc à :  $dH = \delta Q = 0$ .

◊ remarque : on peut ici raisonner sur la condition  $\delta Q = 0$ , mais il est "prudent" de se ramener à une différentielle totale.

• En considérant la somme des contributions des différentes parties du système (à pression constante), on obtient ainsi :  $dH = C_p dT + \Delta_r H dV + C'_p dT'$  où  $C_p dT$  =  $mc dT$  décrit le réchauffement de l'eau, où  $\Delta_r H dV$  décrit la réaction d'un volume  $dV$  de méthanol, et où  $C'_p dT'$  décrit le réchauffement des parties "accessoires" (récipient, air...).

• En utilisant (pour inclure la chaleur "perdue") l'enthalpie "effective"  $\Delta_r H' = 0,30 \Delta_r H = -4720 \text{ kJ.L}^{-1}$  (réaction exothermique), on peut écrire la relation précédente sous la forme :  $dH = C_p dT + \Delta_r H' dV$ .

• Si on intègre pour l'ensemble de la transformation, en supposant constantes les quantités  $C_p$  et  $\Delta_r H'$ , on obtient :  $\Delta H = C_p \cdot (T_f - T_i) + \Delta_r H' V = 0$  et donc :  $V = -\frac{C_p \cdot (T_f - T_i)}{\Delta_r H'} = 5,3 \text{ L}$ .

◊ remarque : la masse volumique de l'eau est  $1 \text{ kg.L}^{-1}$ .

• La réaction a pour bilan :  $\text{CH}_3\text{OH} + \frac{3}{2} \text{ O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$  ; elle consomme par conséquent :

$$n(\text{O}_2) = \frac{3}{2} n(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{3}{2} \frac{V\mu}{M(\text{CH}_3\text{OH})} = 121 \text{ mol.}$$

• Compte tenu du volume molaire  $V_m = \frac{RT}{p} = 24,0 \text{ L}$  à  $20^\circ\text{C}$  et à la pression normale, on en déduit le volume de dioxygène nécessaire :  $V(\text{O}_2) = n(\text{O}_2)V_m = 2,9 \text{ m}^3$ .

### IV. Dosage calorimétrique

1. • Qualitativement, l'addition de solution de soude tend à provoquer une diminution de l'enthalpie à cause de terme  $\Delta_r H$  de la réaction acido-basique (exothermique). À enthalpie constante, cela conduit donc (pour compenser) à un échauffement de la solution (tant que l'équivalence n'est pas atteinte).

• Après l'équivalence, l'addition de solution de soude ne provoque plus de réaction, mais seulement une dilution par une solution plus froide. Cela conduit donc à un refroidissement de la solution.

• La température maximum est donc atteinte pour le volume de soude correspondant à l'équivalence :  $V = V_e = \frac{C_a V_0}{C_b} = 10 \text{ mL}$ .

2. • Considéré à pression constante, le premier principe peut s'écrire :  $dE_m + dH = \delta W + \delta Q$  (où  $\delta W$  représente l'ensemble des travaux autres que ceux des forces pressantes ou des forces prises en compte dans l'énergie potentielle).

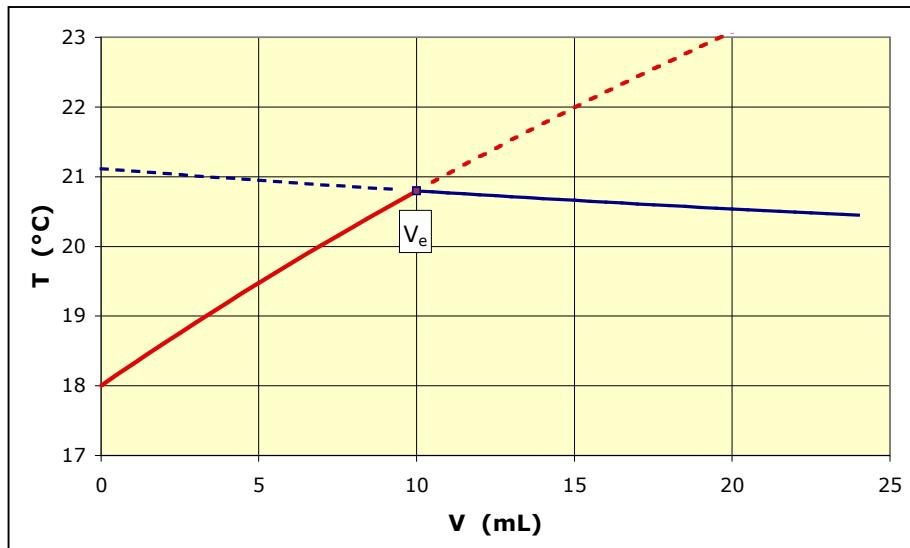
• En supposant que le système {calorimètre + solutions} est thermiquement parfaitement isolé de l'extérieur, on peut considérer (globalement)  $\delta Q = 0$ . En supposant qu'il est pseudo-isolé mécaniquement, et qu'il ne reçoit pas d'autres travaux (électriques, ou autres), on peut considérer que  $\delta W = 0$ . En supposant qu'il est immobile, on peut considérer en outre que  $dE_m = 0$ . Le premier principe se limite donc à :  $dH = 0$ .

• En considérant la somme des contributions des différentes parties du système (à pression constante), on obtient ainsi :  $dH = C_p dT + \Delta_r H d\xi + C'_p dT'$  où  $C_p dT = (C_0 + \mu V_0 c) dT$  décrit le réchauffement du calorimètre et de la solution dosée, où  $\Delta_r H d\xi = \Delta_r H C_b dV$  décrit la réaction acido-basique (tant que l'équivalence n'est pas atteinte), et où  $C'_p dT' = \mu V_c dT'$  décrit le réchauffement de la solution dosante.

◊ remarque : les solutions ont des masses volumiques et des capacités calorifiques massiques pratiquement égales à celles de l'eau.

• Si on intègre pour l'ensemble de la transformation, en supposant constantes les quantités  $C_p$ ,  $\Delta_r H$  et  $C'_p$ , on obtient :  $\Delta H = (C_0 + \mu V_0 c + \mu V_c) \cdot (T - T_0) + \Delta_r H C_b V = 0$  et donc :  $T = T_0 - \frac{\Delta_r H C_b V}{C_0 + \mu V_0 c + \mu V_c}$ .

• Cette expression peut se mettre sous la forme :  $T = T_0 + \frac{V}{A + BV}$  où A et B sont des coefficients positifs. Ceci correspond à :  $\frac{dT}{dV} = \frac{A}{(A + BV)^2} > 0$ , c'est-à-dire à une fonction strictement croissante.



• D'une façon analogue, après l'équivalence :  $\Delta H = (C_0 + \mu V_0 c + \mu V_c) \cdot (T - T_0) + \Delta_r H C_b V_e = 0$  et donc :  $T = T_0 - \frac{\Delta_r H C_b V_e}{C_0 + \mu V_0 c + \mu V_c}$ .

• Cette expression peut se mettre sous la forme :  $T = T_0 + \frac{V_e}{A + BV}$  ; donc :  $\frac{dT}{dV} = -\frac{BV_e}{(A + BV)^2} < 0$ , et la fonction est strictement décroissante. La température maximum est donc effectivement atteinte à l'équivalence :  $T_{\max} = T_0 - \frac{\Delta_r H C_b V_e}{C_0 + \mu V_0 c + \mu V_e c} = 22,8 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

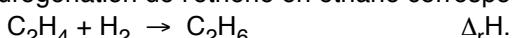
## V. Calcul d'une enthalpie de réaction

• La "condensation" de la vapeur d'eau correspond à :



◊ remarque : la valeur est négative car cette réaction est exothermique.

• L'hydrogénéation de l'éthène en éthane correspond à :

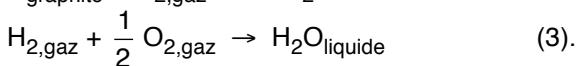


- Compte tenu du fait que l'enthalpie est une grandeur d'état, le résultat ne dépend que de l'état initial et de l'état final (et non pas des étapes intermédiaires) ; on peut donc recalculer l'enthalpie de cette réaction par combinaison des réactions précédentes :

$$\Delta_r H = \Delta_r H_1 + \Delta_r H_3 + \Delta_r H_4 - \Delta_r H_2 = -132 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

## VI. Enthalpie de formation

- Les réactions standard de formation des composés considérés sont :



- En considérant qu'on laisse refroidir les produits à 20 °C, l'oxydation complète du méthane est :  $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}_{\text{liquide}}$  ; elle peut donc s'écrire comme combinaison : (2) + 2x(3) - (1). L'enthalpie standard de réaction est donc :  $\Delta_r H^0 = \Delta_f H^0(\text{CO}_2) + 2 \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H^0(\text{CH}_4) = -886 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

## VII. Enthalpie de réaction

- Le rendement médiocre est principalement dû aux pertes thermiques : la réaction échauffe non seulement les produits de réaction (dont l'eau, formée à l'état de vapeur), mais aussi le moteur et l'air ambiant ; il y a en outre des pertes mécaniques importantes (frottements).

• Le travail reçu par le système en  $t = 1 \text{ h}$  ( $100 \text{ km à } 100 \text{ km.h}^{-1}$ ) est :  $W = -\frac{Pt}{\eta} = -3,86 \cdot 10^5 \text{ kJ}$  avec :

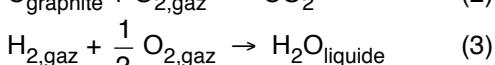
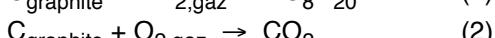
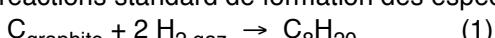
$P = 30 \text{ kW}$  et  $\eta = 0,28$ .

• Considéré à pression constante, le premier principe peut s'écrire :  $dE_m + dH = \delta W + \delta Q$  (où  $\delta W$  représente l'ensemble des travaux autres que ceux des forces pressantes ou des forces prises en compte dans l'énergie potentielle).

• En supposant que le système {automobile + réactifs} est thermiquement parfaitement isolé de l'extérieur, on peut considérer (globalement)  $\delta Q = 0$ . En supposant qu'il conserve une vitesse constante, on peut considérer en outre que  $dE_m = 0$ . Le premier principe se limite donc à :  $dH = \Delta_r H d\xi = \delta W$ .

• Si on intègre pour l'ensemble de la transformation (en considérant que le rendement prend en compte les effets des variations de température), on obtient :  $\Delta_r H \Delta\xi = W$ .

- Les réactions standard de formation des espèces chimiques concernées sont :



• La dernière des réactions précédentes correspond à :  $\Delta_f H^0(\text{H}_{\text{gaz}}) = E(\text{H}-\text{H})$ , et on obtient par ailleurs :  $\Delta_r H^0_6 = 7 E(\text{C}-\text{C}) + 18 E(\text{C}-\text{H})$  pour la réaction suivante :



• La réaction d'oxydation complète de l'octane est :  $\text{C}_8\text{H}_{18} + \frac{25}{2} \text{O}_2 \rightarrow 8 \text{CO}_2 + 9 \text{H}_2\text{O}$ . En

considérant que le rendement prend en compte l'effet des variations de température (en particulier le fait que l'eau est formée à l'état de vapeur), elle peut s'écrire comme combinaison : (6) + 8x(2) + 9x(3) - 8x(4) - 9x(5). L'enthalpie standard de réaction est donc :

$$\Delta_r H^0 = 7 E(\text{C}-\text{C}) + 18 E(\text{C}-\text{H}) + 8 \Delta_f H^0(\text{CO}_2) + 9 \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}) - 8 \Delta_f H^0(\text{C}_{\text{gaz}}) - 9 E(\text{H}-\text{H}) = -5410 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

• On en déduit la consommation molaire :  $\Delta\xi = \frac{W}{\Delta_r H} = 71,3 \text{ mol}$ .

• Compte tenu de la masse volumique de l'eau :  $\mu_0 = 1 \text{ kg.L}^{-1}$ , la masse volumique de l'octane est :  $\mu = d \mu_0 = 720 \text{ g.L}^{-1}$  ; compte tenu de la masse molaire :  $M(C_8H_{18}) = 114 \text{ g.mol}^{-1}$ , le volume molaire de l'octane est :  $V_m = \frac{M}{\mu} = 0,158 \text{ L.mol}^{-1}$ . On en déduit la consommation volumique :  $V = V_m \Delta\xi = 11,3 \text{ L}$ .

### VIII. Mesure d'une capacité calorifique massique

- La quantité de molécules  $CO_2$  initiale est :  $n(CO_2) = \frac{pV}{RT} = 2,00 \text{ mol}$ .
- La quantité de molécules ajoutées (sous forme "CO +  $\frac{1}{2}O_2$ ") est :  $\Delta n_{\text{tot}} = \Delta p \frac{V}{RT} = 0,375 \text{ mol}$  ; d'après les proportions, ceci correspond à :  $\Delta n(O_2) = \frac{1}{3} \Delta n_{\text{tot}} = 0,125 \text{ mol}$  et  $\Delta n(CO) = \frac{2}{3} \Delta n_{\text{tot}} = 0,250 \text{ mol}$ .
- En considérant la réaction totale, la quantité de molécules  $CO_2$  finale est donc :  $n'(CO_2) = n(CO_2) + \Delta n(CO) = 2,25 \text{ mol}$ .
- En supposant les gaz parfaits, la température en fin d'explosion est :  $T' = \frac{p'V}{n'R} = 1114 \text{ K} = 841 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .
- Considéré à volume constant, le premier principe peut s'écrire :  $dE_m + dU = \delta W + \delta Q$  (où  $\delta W$  représente l'ensemble des travaux autres que ceux des forces prises en compte dans l'énergie potentielle).
  - En supposant que le système {"bombe" + réactifs} est thermiquement isolé de l'extérieur, on peut considérer (globalement)  $\delta Q = 0$ . En supposant qu'il est pseudo-isolé mécaniquement, et qu'il ne reçoit pas d'autres travaux (électriques, ou autres), on peut considérer que  $\delta W = 0$ . En supposant qu'il est immobile, on peut considérer que  $dE_m = 0$ . Le premier principe se limite donc à :  $dU = 0$ .
  - En considérant la somme des contributions des différentes parties du système (à volume constant), on obtient ainsi :  $dU = \Delta_r U d\xi + C_v dT$  où  $\Delta_r U d\xi$  décrit la réaction (supposée effectuée à 0 °C), et où  $C_v dT = (C_0 + n' C_{vm}) dT \approx n' C_{vm} dT$  décrit le réchauffement des produits (on peut imaginer le réchauffement après réaction, et non au fur et à mesure, car l'énergie interne est une fonction d'état).
    - Pour l'ensemble de la transformation, en supposant constantes les quantités  $\Delta_r U$  et  $C_v \approx n' \langle C_{vm} \rangle$ , on obtient :  $\Delta U = \int dU = \Delta_r U \cdot (n' - n) + n' \langle C_{vm} \rangle \cdot (T' - T) = 0$  puis :  $\langle C_{vm} \rangle = - \frac{\Delta_r U \cdot (n' - n)}{n' \cdot (T' - T)} = 37,4 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$ .
- La vitesse de propagation du son peut s'écrire sous la forme :  $v = \sqrt{\frac{\gamma p}{\rho}}$  où la masse volumique est telle que :  $\frac{\rho}{p} = \frac{M}{RT}$  ; on en tire :  $\frac{C_{pm}}{C_{vm}} = \gamma = \frac{Mv^2}{RT} = 1,29$ . La relation de Meyer :  $C_{pm} - C_{vm} = R$  permet alors d'en déduire :  $C_{vm0} = \frac{R}{\gamma - 1} = 28,7 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$  à 0 °C.
  - Si on cherche une expression de la forme :  $C_{vm}(T) = a + bT$ , on peut écrire :
 
$$\langle C_{vm} \rangle = \frac{\int C_{vm}(T) dT}{\Delta T} = \frac{a \Delta T + b \Delta \left(\frac{T^2}{2}\right)}{\Delta T} = a + \frac{b}{2} \cdot (T' + T_0)$$
  - Du système :  $a + bT_0 = C_{vm0}$  ;  $a + \frac{b}{2} \cdot (T' + T_0) = \langle C_{vm} \rangle$  ; on peut déduire :
 
$$b = 2 \frac{\langle C_{vm} \rangle - C_{vm0}}{T' - T_0} = 21 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-2}$$
  - $a = C_{vm0} - bT_0 = 23,0 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$  ("extrapolé" à 0 K).

## IX. Enthalpie de formation

1. • En très bonne approximation, seuls les gaz contribuent à la différence entre  $\Delta_rU$  et  $\Delta_rH$  (le travail des forces pressantes lors de la dilatation des solides est négligeable). Par ailleurs, pour les gaz supposés parfaits,  $\Delta_rU$  est une grandeur d'état qui ne dépend que de la température, donc  $\Delta_rU$  est identique à pression constante et à volume constant (pourvu que la température soit la même), même si son calcul en fonction de la pression est compliqué. Par suite :  $\Delta_rH^0 = \Delta_rU + \Delta_r(pV) = \Delta_rU + \Delta_rn RT$  (la contribution des solides est négligeable).

• La combustion :  $WC + \frac{5}{2} O_2 \rightarrow WO_3 + CO_2$  correspond à  $\Delta_rn = 1 - \frac{5}{2} = -\frac{3}{2}$  et par conséquent :  $\Delta_rH^0 = -1196 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

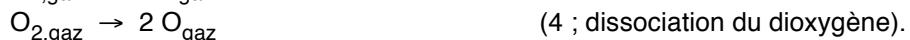
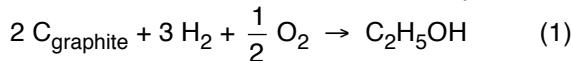
2. • La réaction standard de formation de WC est :  $C_{\text{graphite}} + W \rightarrow WC$  ; la combustion complète de C avec  $O_2$  est :  $C_{\text{graphite}} + O_2 \rightarrow CO_2$  ; la combustion complète de W avec  $O_2$  est :  $W + \frac{3}{2} O_2 \rightarrow WO_3$ .

• Compte tenu du fait que l'enthalpie est une grandeur d'état, le résultat ne dépend que de l'état initial et de l'état final (et non pas des étapes intermédiaires) ; on peut donc recalculer l'enthalpie de cette réaction par combinaison des réactions précédentes :  $\Delta_fH^0(WC) = \Delta_rH^0_1 + \Delta_rH^0_2 - \Delta_rH^0 = -34 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

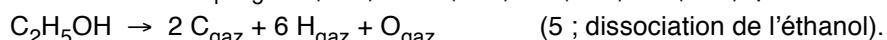
◊ remarque : compte tenu des approximations utilisées, et compte tenu du fait que cette quantité est obtenue par différence de deux quantités nettement plus grandes, la précision relative est très mauvaise ( $\Delta_fH^0(WC) \approx -34 \pm 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ).

## X. Énergie de liaison

• Les réactions standard de formation des espèces chimiques concernées sont :



• Les deux dernières réactions correspondent à :  $\Delta_fH^0(H_{\text{gaz}}) = E(H-H)$  et  $\Delta_fH^0(O_{\text{gaz}}) = E(O=O)$ , et on peut de même considérer :  $\Delta_rH^0_5 = E(C-C) + 5 E(C-H) + E(C-O) + E(O-H)$  pour la réaction :



• Mais cette dernière dissociation peut s'écrire comme combinaison :  $2x(2) + 3x(3) + \frac{1}{2}x(4) - (1)$ .

L'énergie de liaison cherchée est donc :

$$E(C-O) = 2 \Delta_fH^0(C_{\text{gaz}}) + 3 E(H-H) + \frac{1}{2} E(O=O) - \Delta_fH^0(C_2H_5OH) - E(C-C) - 5 E(C-H) - E(O-H)$$

c'est-à-dire :  $E(C-O) = 340 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

## XI. Enthalpie de réaction

• Si on connaît  $\Delta_rH(T_1)$  on peut utiliser un "cycle" pour calculer à une autre température, en considérant  $\Delta H_{\text{in}} = \int C_{\text{pin}} dT$  de l'état "initial" (tout ce qui est initialement présent) et  $\Delta H_{\text{fi}} = \int C_{\text{pfi}} dT$  de l'état "final". En effet, pour un avancement d' $\xi$  à la température  $T_2$  :

$$dH(T_2) = \Delta_rH(T_2) d\xi = \int_{T_2}^{T_1} C_{\text{pin}} dT + \Delta_rH(T_1) d\xi + \int_{T_1}^{T_2} C_{\text{pfi}} dT.$$

• Puisque la partie qui ne réagit pas se simplifie dans les calculs, on obtient :

$$\int_{T_2}^{T_1} C_{\text{pin}} dT + \int_{T_1}^{T_2} C_{\text{pfi}} dT = \int_{T_1}^{T_2} (C_{\text{pfi}} - C_{\text{pin}}) dT.$$

- Mais la partie qui ne réagit pas se simplifie, en posant :  $\Delta_r C_p = \sum (v'_j C'_{pmj}) - \sum (v_i C_{pmi})$  ; ainsi :

$$C_{pfi} - C_{pin} = \sum (dn_i C_{pmi}) + \sum (dn'_j C'_{pmj}) = \Delta_r C_p \text{ d}\xi.$$

- On obtient donc finalement :  $\Delta_r H(T_2) = \Delta_r H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p \text{ d}T$ .

◊ remarque : l'énoncé considère  $\Delta_r H^0$  (c'est-à-dire à la pression de référence  $p_0 = 1$  bar) car, pour une réaction à l'état gazeux, le résultat peut dépendre de la pression.

• Pour la réaction considérée :  $C_{pm}(H_2) = a_1 + b_1 T$  ;  $C_{pm}(N_2) = a_2 + b_2 T$  ;  $C_{pm}(NH_3) = a_3 + b_3 T$  ; donc :  $\Delta_r C_p = A + BT$  avec  $A = 2a_3 - a_2 - 3a_1 = -64,3 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et  $B = 2b_3 - b_2 - 3b_1 = 67,3 \text{ mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-2}$ .

On en déduit ainsi :  $\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(T_1) + \int_{T_1}^T (A + BT) \text{ d}T = \Delta_r H^0(T_1) + A(T - T_1) + \frac{1}{2}B(T^2 - T_1^2)$ .

• En particulier, pour  $T = 77^\circ\text{C} = 350 \text{ K}$ , on obtient ainsi :  $\Delta_r H^0 = -94,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (l'influence de la température est faible, ce qui justifie qu'elle soit souvent négligée).