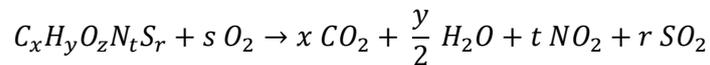


## Mesure de chaleurs de réactions de combustion.

### I Définition de l'enthalpie molaire de combustion

Soit une réaction de combustion d'une substance pure de formule  $C_xH_yO_zN_tS_r$  en présence d'un excès de dioxygène :



La chaleur libérée à pression constante à une température donnée ( $\theta$  en  $^{\circ}C$  ou  $T$  en  $K$ ) par une réaction de combustion complète d'une masse  $m$  d'une substance combustible de masse molaire  $M$  est appelée enthalpie de combustion et correspond à la variation d'enthalpie du système chimique concerné. On la notera :

$$Q_P(T) = \Delta_c H^0(T, \xi_f)$$

où  $\xi_f$  désigne le degré d'avancement final de la réaction, soit :

$$\xi_f = \frac{\text{nombre de moles de combustibles initial}}{\text{coefficient stoechiométrique du combustible}} = \frac{m/M}{\nu}$$

Dans l'équation que nous avons choisi de prendre,  $\nu$  vaut 1

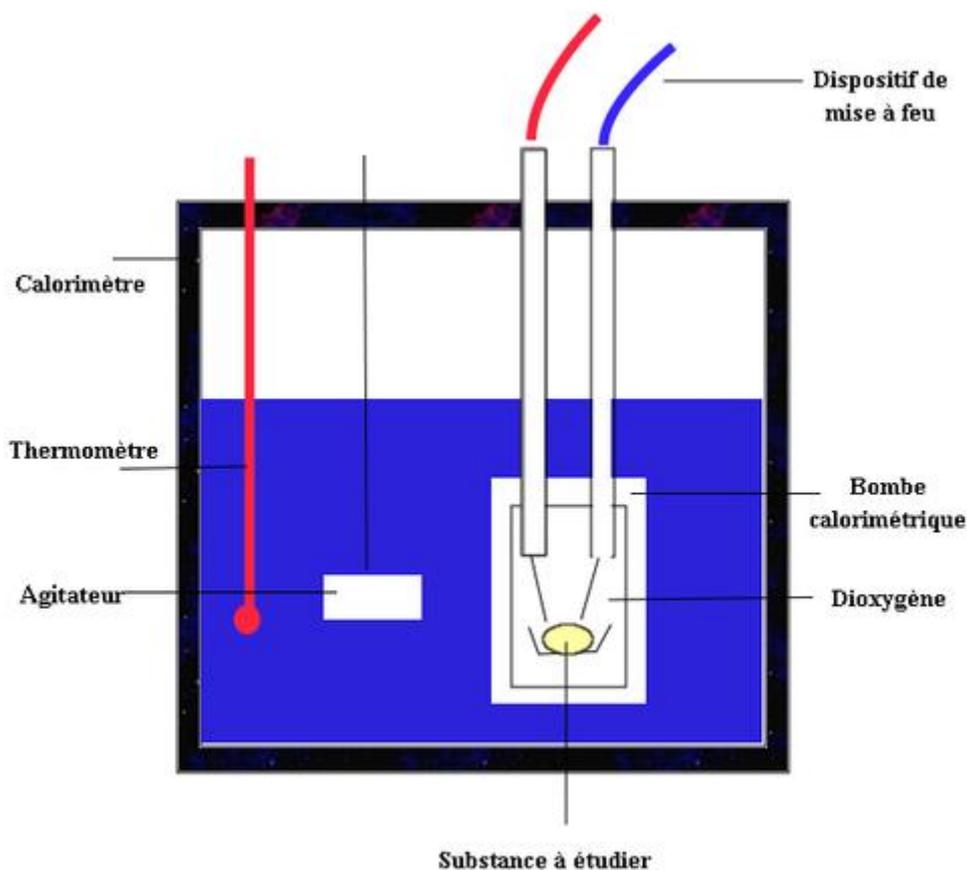
Pour une réaction de combustion équilibrée avec un jeu de coefficients (il y en a plusieurs possibles), on définit l'enthalpie molaire de la réaction de combustion par :

$$\Delta_c H^0(T) = \frac{\Delta_c H^0(T, \xi_f)}{\xi_f}$$

Elle se mesure en  $kJ mol^{-1}$

### II Mesure de l'enthalpie molaire de combustion

Cette mesure se fait à l'aide d'un calorimètre équipé d'une bombe calorimétrique, dont voici le principe expérimental :

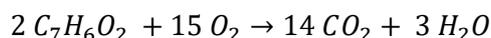


La substance dont on veut mesurer l'enthalpie molaire de combustion est introduite dans un cylindre en acier (la bombe calorimétrique). Puis du dioxygène est inséré dans la bombe sous une pression de 30 bars, afin qu'il soit en excès. Un dispositif de mise à feu constitué de deux électrodes entre lesquelles on peut générer une étincelle électrique déclenche la combustion complète de la substance. On observe sur le thermomètre que la température s'élève puis se stabilise avant de redescendre très lentement jusqu'à la température initiale  $T_0$ .

### Etalonnage du dispositif :

Afin de connaître les caractéristiques thermiques du calorimètre (sa capacité thermique), on réalise une première expérience avec une masse donnée ( $m = 3,762$  g) d'une substance de référence, l'acide benzoïque de formule brute  $C_7H_6O_2$  à la température de la pièce dans laquelle on fait l'expérience, par exemple  $25^\circ\text{C}$  soit  $298,15$  K.

La réaction équilibrée avec des coefficients entiers est :



La masse molaire de l'acide benzoïque est :

$$M = 7 M(C) + 6 M(H) + 2 M(O) = 122,12 \text{ g mol}^{-1}$$

L'avancement final est :

$$\xi_f = \frac{m/M}{\nu} = \frac{3,762/122,12}{2} \approx 0,0154 \text{ mol}$$

Faisons un bilan d'échange d'énergie du système formé par le calorimètre et son contenu (l'eau, les parois métalliques, la bombe, le mélangeur, le thermomètre (partie immergée), le système de mise à feu, le dioxygène et le combustible, entre l'instant du début de la combustion et un instant où la température s'est stabilisée après la fin de la combustion. Le système n'échange ni travail, ni chaleur avec l'extérieur, il est donc isolé et sa variation d'énergie interne est nulle.

Désignons par sous-système, le système formé par le dioxygène gazeux et le combustible avant combustion et par reste, les autres éléments (eau, parois, etc...). Les variations d'énergie interne de ces deux sous systèmes sont reliées par la relation :

$$\Delta U^{ss \text{ système}} + \Delta U^{reste} = 0$$

Or, en faisant apparaître les capacités thermiques des divers éléments du reste :

$$\Delta U^{reste} = C^{reste} \Delta \theta$$

De plus, en laissant le sous-système retrouver sa température d'avant combustion, on peut écrire que sa variation d'énergie interne, depuis l'état initial avant combustion à l'état final après combustion et revenu à la température initiale est égale à la chaleur échangée avec l'extérieur car il n'y a pas de travail échangé, la transformation se faisant à volume constant (transformation isochore). Cette chaleur est notée :

$Q_V(25^\circ\text{C}) = \Delta_c U^0(25^\circ\text{C}, \xi_f)$
---

Remarque : en toute rigueur, cette chaleur de réaction correspond à un état initial à une pression de 30 bars et non de 1 bar. Cependant, l'énergie interne des divers constituants du sous-système ne dépend que de leur température, les gaz étant considérés comme parfaits. Donc cette chaleur est bien la même que celle qui serait libérée à volume constant partant d'une pression standard  $P^0 = 1 \text{ bar}$ .

Or, les produits de combustion que sont le dioxyde de carbone et l'eau sont à l'état gazeux pour le premier et liquide pour le second. Donc en faisant apparaître les capacités thermiques (à volume constant pour le gaz, lesquelles ne dépendent que très faiblement de la température aux températures ambiantes courantes) :

$$\Delta_c U^0(25^\circ\text{C}, \xi_f) = \Delta U^{ss \text{ système}} + (C_V^{CO_2} + C_{H_2O} + C_V^{O_2 \text{ restant}})(-\Delta \theta)$$

Ainsi :

$$\Delta_c U^0(25^\circ\text{C}, \xi_f) = - (C^{reste} + C_V^{CO_2} + C_{H_2O} + C_V^{O_2 \text{ restant}}) \Delta \theta$$

La quantité  $C^{reste} + C_V^{CO_2} + C_{H_2O} + C_V^{O_2 \text{ restant}}$  que nous pouvons qualifier de capacité thermique du calorimètre et noter  $C^{calorimètre}$  peut être mesurée une fois pour toute. On peut imaginer une résistance  $R$  plongée dans l'eau du calorimètre et parcourue par un courant d'intensité  $I$  (en Ampère) pendant une durée  $\Delta t$  (en secondes) et une température qui se stabilise à une valeur supérieur de  $\Delta \theta'$  °C. On aura alors par bilan d'échanges thermiques :

$$R I^2 \Delta t = - C^{calorimètre} \Delta \theta'$$

De cette expérience qui donnera une mesure de  $C^{calorimètre}$  et de celle consistant à brûler les 3,762 g d'acide benzoïque et de mesurer la variation de température  $\Delta\theta$ , on déduira la valeur suivante :

$$Q_V(25^\circ C) = \Delta_c U^0(25^\circ C, \xi_f) = -99,44 \text{ kJ}$$

A partir de cette valeur expérimentale, on peut en déduire l'enthalpie de combustion des 3,762 g d'acide benzoïque à la température de 25°C considérée :

On considère pour cela la suite de transformation suivante :

Admission et compression du dioxygène et du combustible dans le cylindre à la température initiale fixe (isotherme) : Dans cette étape, il n'y a pas de variation d'énergie interne du système, car l'énergie interne du dioxygène considéré comme un gaz parfait ne dépend que de sa température de même pour le combustible.

Combustion à volume constant (isochore) jusqu'à retour de la température initiale: la variation d'énergie interne est alors  $\Delta_c U^0(25^\circ C, \xi_f)$

Détente isotherme des produits de réaction et du dioxygène restant : Là encore, pas de variation d'énergie interne car pour l'eau liquide, elle ne dépend que de la température et pour le dioxyde de carbone, considéré comme parfait, il en va de même. On note alors  $V_1$  le volume final des gaz.

Ainsi, pour la transformation complète, la variation d'énergie interne est :

$$U_1 - U_0 = \Delta_c U^0(25^\circ C, \xi_f)$$

Soit, en faisant apparaître l'enthalpie  $H = U + P V$  :

$$\Delta_c H^0(25^\circ C, \xi_f) = H_1 - H_0 = (U_1 + P_0 V_1) - (U_0 + P_0 V_0) = U_1 - U_0 + P_0 (V_1 - V_0)$$

Donc

$$\Delta_c H^0(25^\circ C, \xi_f) = \Delta_c U^0(25^\circ C, \xi_f) + P_0 (V_1 - V_0)$$

Or, à 25°C, le dioxygène et le dioxyde de carbone ont des comportements de gaz parfait. On a donc (en négligeant le volume occupé par le combustible) :

$$P_0 V_0 = n_{O_2}(initial) R T_0$$

$$P_0 V_1 = (n_{O_2}(final) + n_{CO_2}(produit)) R T_0$$

Donc :

$$\Delta_c H^0(25^\circ C, \xi_f) = \Delta_c U^0(25^\circ C, \xi_f) + (n_{CO_2}(produit) - (n_{O_2}(initial) - n_{O_2}(final))) R T_0$$

Soit :

$$\Delta_c H^0(25^\circ C, \xi_f) = \Delta_c U^0(25^\circ C, \xi_f) + (\xi_f \nu_{CO_2} - \xi_f \nu_{O_2}) R T_0$$

Donc :

$$\Delta_c H^0(25^\circ C, \xi_f) = \Delta_c U^0(25^\circ C, \xi_f) + \xi_f (\nu_{CO_2} - \nu_{O_2}) R T_0$$

Il est intéressant de définir une grandeur molaire, l'enthalpie molaire de combustion définie par :

$$\Delta_c H^0(25^\circ\text{C}) = \frac{\Delta_c H^0(25^\circ\text{C}, \xi_f)}{\xi_f} = \frac{\Delta_c U^0(25^\circ\text{C}, \xi_f)}{\xi_f} + (v_{CO_2} - v_{O_2}) R T_0$$

Ainsi :

$$\Delta_c H^0(25^\circ\text{C}) = \Delta_c U^0(25^\circ\text{C}) + (v_{CO_2} - v_{O_2}) R T_0$$

Soit numériquement, attention !!! la constante des gaz parfaits doit être en  $\text{kJ K}^{-1}\text{mol}^{-1}$  donc de valeur  $8,314 \times 10^{-3}$  :

$$\Delta_c H^0(25^\circ\text{C}) = \frac{-99,44}{0,0154} + (14 - 15) \times 8,314 \times 10^{-3} \times 293,15 \approx -6459,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

### III Intérêt de mesurer les enthalpies molaires de combustion

**Premier intérêt** : Pouvoir calorifique d'une substance

Le pouvoir calorifique d'une substance est la chaleur dégagée par la combustion de cette substance à pression constante standard et pour une température initiale  $T$  donnée et par kilogramme de substance.

Ainsi, pour l'acide benzoïque, une combustion d'une mole dégage à  $25^\circ\text{C}$  sous 1 bar la chaleur :

$$Q_P = -6459,5 \text{ kJ}$$

Or la masse d'une mole d'acide benzoïque est sa masse molaire à savoir :  $M = 122,12 \times 10^{-3} \text{ kg}$

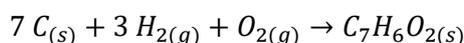
Le pouvoir calorifique de l'acide benzoïque est donc :

$$P = \frac{|Q_P|}{M} = \frac{6459,5}{122,12 \times 10^{-3}} = 52\,895 \text{ kJ} \approx 52,9 \text{ MJ kg}^{-1}$$

A titre de comparaison, le pouvoir calorifique de l'essence est de  $40 \text{ MJ kg}^{-1}$ , celui du chêne sec (20% d'humidité)  $15 \text{ MJ kg}^{-1}$ , celui de l'essence  $47,3 \text{ MJ kg}^{-1}$ .

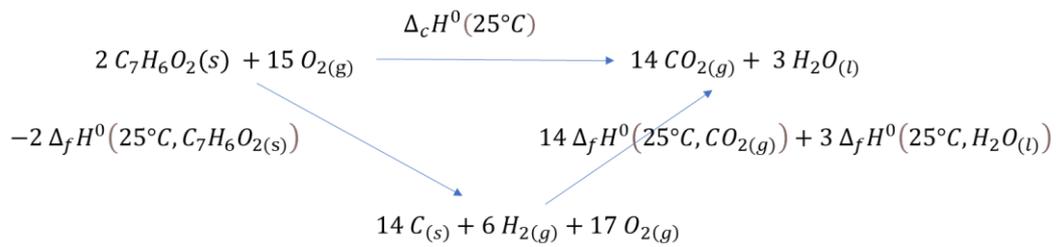
**Second intérêt** : Mesure de l'enthalpie molaire de formation standard de l'acide benzoïque :

Cette dernière correspond à la variation d'enthalpie de la réaction de formation d'une mole d'acide benzoïque à partir de ses constituants élémentaires pris dans leur état le plus stable, donc de la réaction :



Dans cette équation chimique, il est impératif de faire apparaître les phases dans lesquelles se trouvent chacun des éléments.

Pour calculer cette enthalpie molaire, on produit un diagramme dit de **Hess**, en réalisant la réaction de combustion par un chemin différent en deux étapes :



L'enthalpie étant une fonction d'état, sa variation ne dépend pas du chemin suivi. Ainsi :

$$\Delta_c H^0(25^\circ\text{C}) = 14 \Delta_f H^0(25^\circ\text{C}, \text{CO}_2(\text{g})) + 3 \Delta_f H^0(25^\circ\text{C}, \text{H}_2\text{O}(\text{l})) - 2 \Delta_f H^0(25^\circ\text{C}, \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2(\text{s}))$$

Soit :

$$\Delta_f H^0(25^\circ\text{C}, \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2(\text{s})) = \frac{1}{2} \left( 14 \Delta_f H^0(25^\circ\text{C}, \text{CO}_2(\text{g})) + 3 \Delta_f H^0(25^\circ\text{C}, \text{H}_2\text{O}(\text{l})) - \Delta_c H^0(25^\circ\text{C}) \right)$$

Soit en lisant dans les tables les enthalpies de formation standard du dioxyde de carbone gazeux et de l'eau liquide à 298,15 K :

$$\begin{aligned}
 \Delta_f H^0(25^\circ\text{C}, \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2(\text{s})) &= \frac{1}{2} (14 \times (-393,51) + 6 \times (-285,84) + 6459,5) \\
 &= -382,34 \text{ kJ mol}^{-1}
 \end{aligned}$$