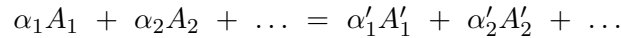


Premier principe et transformations physico-chimiques

1 Définitions

1.1 Description de la réaction chimique

Soit la réaction chimique d'équation :



En introduisant des coefficients stœchiométriques algébriques, on écrit l'équation :

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

★ Pour les produits : $\nu_i = \alpha'_i$, pour les réactifs $\nu_i = -\alpha_i$

En notant ξ l'avancement, les quantités de matière des composants évoluent selon :

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

1.2 État standard

→ Dans leur **état standard**, les constituants (réactifs et les produits) sont considérés purs et séparés, à la température T et à la pression $p^\circ = 1$ bar.

Dans toute la suite, le symbole $^\circ$ en exposant indique que la grandeur est considérée dans son état standard, c'est à dire déterminée pour le constituant dans son état standard.

→ Ainsi pour un corps i dans son état standard, on définit :

★ son **enthalpie standard** $H_i^\circ(T)$, ★ son **enthalpie molaire standard** $H_{m,i}^\circ(T)$

★ sa **capacité thermique molaire standard** $C_{p,m,i}^\circ = \frac{dH_{m,i}^\circ(T)}{dT}$

→ Pour les gaz parfaits, l'enthalpie est indépendante de la pression ; pour les phases condensées, l'influence de la pression est souvent négligée, on appliquera donc les résultats même si la pression d'étude n'est pas la pression standard.

2 Enthalpie standard de réaction

2.1 Définition

Soit un système au sein duquel se déroule une réaction d'équation $\sum_i \nu_i A_i = 0$ et auquel on associe une enthalpie standard $H^\circ(T, \xi)$, on définit l'**enthalpie**

standard de réaction, notée $\Delta_r H^\circ(T)$, selon :

$$\Delta_r H^\circ(T) = \left(\frac{\partial H^\circ(T, \xi)}{\partial \xi} \right)_T$$

Remarques :

★ Pour une réaction donnée, l'enthalpie standard de réaction ne dépend que de la température.

★ l'enthalpie standard de réaction est, en général, exprimée en kJ.mol^{-1}

2.2 Expression opératoire

L'enthalpie standard de réaction s'exprime simplement en fonction des enthalpies molaires standard des constituants de la réaction :

$$\Delta_r H^\circ(T) = \sum_i \nu_i H_{m,i}^\circ(T)$$

Remarque : cette expression montre que « réaction donnée » signifie composants et coefficients fixés.

→ Démonstration :

L'enthalpie étant une grandeur extensive, l'enthalpie standard du système s'exprime en fonction des enthalpies molaires standard de ses constituants :

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

En dérivant par rapport à ξ (à T fixée), on en déduit l'expression souhaitée.

2.3 Influence de la température et approximation d'Ellingham

On considère une variation de la température, en l'absence de changement d'état.

$$\text{On montre que : } \Delta_r H^\circ(T_1) = \Delta_r H^\circ(T_0) + \int_{T_0}^{T_1} \sum_i \nu_i C_{p,m,i}^\circ(T) dT$$

Exemple : pour la réaction $C_s + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$, on donne :

$\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) = -393,50 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et :

	C_s	$O_{2(g)}$	$CO_{2(g)}$
$C_{p,m} \text{ (J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}\text{)}$	8,5	29,4	37,1

$$\Delta_r H^\circ(1000) = -393,50 \times 10^3 + (37,1 - 29,4 - 8,5) \times 702 = -394,06 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

Approximation d'Ellingham : en l'absence de changement d'état, on considère les enthalpies de réaction indépendantes de la température.

2.4 Enthalpie standard de changement d'état

Pour chaque changement d'état, il existe une **enthalpie standard de changement d'état**, qui correspond à la variation d'enthalpie molaire standard lors du passage d'une mole de corps pur de la phase (1) à la phase (2) :

$$A_{(1)} \rightleftharpoons A_{(2)} \Rightarrow \Delta_{\text{transition}} H^\circ(T) = H_m^\circ(A_{(2)}) - H_m^\circ(A_{(1)})$$

→ Selon qu'il s'agisse d'une fusion, d'une vaporisation ou d'une sublimation, on notera $\Delta_{\text{fus}} H^\circ$, $\Delta_{\text{vap}} H^\circ$, $\Delta_{\text{sub}} H^\circ$.

$$\rightarrow \Delta_{1 \rightarrow 2} H^\circ = -\Delta_{2 \rightarrow 1} H^\circ$$

→ Les enthalpies standard de changement d'état dépendent de la température.

→ Les changements d'état entraînent des variations brutales de l'enthalpie de réaction que l'on ne peut en général pas négliger.

3 Grandeurs de formation

Le nombre de réactions chimiques étant considérable, on se contente de déterminer les enthalpies standard de réaction lorsque les réactifs sont des corps purs simples. Les autres enthalpies de réaction s'en déduisent par simples combinaisons.

3.1 État standard de référence d'un corps pur

On définit l'état standard de **référence** d'un corps pur comme l'état du corps pur sous la phase thermodynamiquement stable, à la température considérée et sous la pression standard $p^\circ = 1 \text{ bar}$.

Donnons quelques exemples d'état standard de référence :

- ★ pour l'eau à 300 K : l'eau liquide,
- ★ pour l'eau à 400 K : l'eau vapeur,
- ★ pour l'oxygène à température ambiante : le dioxygène gazeux,
- ★ pour le carbone à température ambiante : c'est le carbone graphite.

3.2 Enthalpie standard de formation

On appelle **enthalpie standard de formation d'une substance**, notée $\Delta_f H^\circ$, l'enthalpie standard de la réaction de formation d'une mole de cette substance, $\Delta_r H^\circ$, dans son état standard, à partir des **corps purs simples** pris dans leur état standard de **référence**.

→ Donnons quelques exemples :

★ $\Delta_f H^\circ(\text{corps simple dans son état standard de référence}) = 0$.

★ $\Delta_f H^\circ(H_2O_{(l)}) = -285,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

★ $\Delta_f H^\circ(\text{diamant}) = 1,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (réaction $C(\text{graphite}) \rightarrow C(\text{diamant})$).

★ $\Delta_f H^\circ(CO_{2(g)}) = -393,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (réaction $C(\text{graphite}) + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$).

3.3 Loi de Hess

Soit la réaction générale : $\sum_i \nu_i A_i = 0$

L'enthalpie standard de réaction se calcule à partir des enthalpies standard de formation selon :

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

→ Exemple :

Calculons l'enthalpie standard de combustion du méthane à 298 K :



Données (à 298 K) :

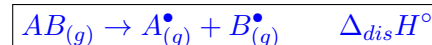
	$CH_{4(g)}$	$O_{2(g)}$	$CO_{2(g)}$	$H_2O_{(l)}$
$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$	-74,8	0	-393,5	-285,2

On en déduit :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(CO_{2(g)}) + 2\Delta_f H^\circ(H_2O_{(l)}) - \Delta_f H^\circ(CH_{4(g)}) = -889,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

4 Enthalpie standard de dissociation de liaison

Soit une liaison AB ; on appelle enthalpie standard de dissociation de liaison, notée $\Delta_{\text{dis}} H^\circ$, l'enthalpie standard de la réaction de dissociation homolytique de la liaison, les composés étant pris en phase gazeuse :



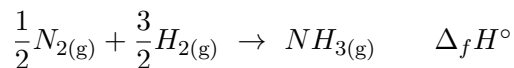
→ Remarques :

★ En toute rigueur, cette grandeur est définie à $T = 0 \text{ K}$

★ $\Delta_{\text{dis}} H^\circ > 0$, il faut bien évidemment fournir de l'énergie pour casser la liaison.

→ Application au calcul d'une enthalpie standard de réaction :

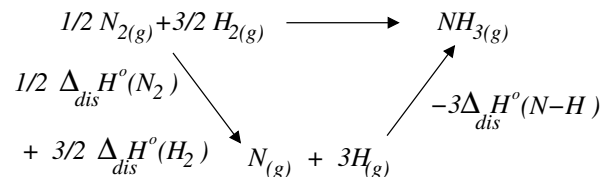
On considère la réaction de formation de l'ammoniac à partir des corps purs simples pris dans leur état standard de référence :



Données :

	$N \equiv N$	$H - H$	$N - H$
$\Delta_{dis} H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	944	436	388

L'enthalpie étant une fonction d'état, on détermine l'enthalpie de réaction en fonction des enthalpies de dissociation en considérant un cycle :



$$\Delta_f H^\circ(NH_{3(g)}) = \frac{1}{2} \Delta_{dis} H^\circ(N \equiv N) + \frac{3}{2} \Delta_{dis} H^\circ(H - H) - 3 \Delta_{dis} H^\circ(N - H)$$

$$\Delta_f H^\circ(NH_{3(g)}) = -38 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

5 Enthalpie de réaction et transferts thermiques

5.1 Cas des transformations isobares et isothermes

Enthalpie standard de réaction et transfert thermique

Pour un avancement ξ de la réaction chimique (d'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$) se déroulant à pression et température constantes, les constituants de la réaction reçoivent un transfert thermique Q_p tel que :

$$\Delta H = Q_p = \xi \Delta_r H^\circ$$

→ Démonstration :

On note $n_{i,0}$ les quantités de matières initiales des différents constituants ; pour un avancement ξ quelconque, l'enthalpie grandeur extensive a pour expression :

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

$$\Delta H = \xi \sum_i \nu_i H_{m,i}^\circ(T) = \xi \Delta_r H^\circ$$

Enfin, pour une transformation isobare nous savons que $\Delta H = Q_p$.

→ Si $\Delta_r H^\circ < 0$ la réaction est exothermique, si $\Delta_r H^\circ > 0$ la réaction est endothermique.

En effet, si $\Delta_r H^\circ < 0$, les produits sont plus bas en énergie que les réactifs, cette abaissement en énergie libère une énergie équivalente dans le milieu réactionnel

qui a tendance à s'échauffer.

→ Exemple : soit la réaction $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ avec $\Delta_r H^\circ = -92,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à $T = 500 \text{ K}$ et pression constante. On mélange 1,0 mmol de N_2 et 5,0 mmol de H_2 . À l'équilibre on obtient 0,4 mmol de NH_3 .

L'avancement de la réaction à l'équilibre vaut $x_{eq} = 0,2 \text{ mmol}$, le transfert thermique reçu vaut donc $Q_p = x_{eq} \Delta_r H^\circ = -18,4 \text{ J}$, ce qui correspond bien à une réaction exothermique qui libère de l'énergie au sein du milieu.

Enthalpie standard de changement d'état et transfert thermique

L'enthalpie standard de changement d'état $\Delta_{1 \rightarrow 2} H^\circ$ est égale au transfert thermique Q nécessaire pour faire passer une mole de corps pur de la phase 1 à la phase 2 en maintenant T et p constantes.

5.2 Application aux évolutions adiabatiques : température de flamme

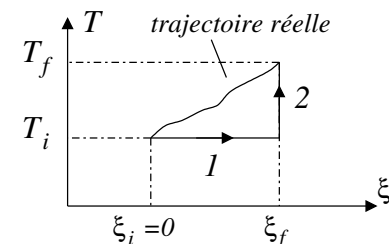
Cadre de l'étude :

On s'intéresse ici à la température maximale atteinte par le milieu dans lequel se produit une réaction chimique. Si la réaction libère de l'énergie ($\Delta_r H^\circ < 0$), le milieu lui-même peut absorber cette énergie et voir sa température augmenter.

On appelle **température de flamme adiabatique** la température de réaction atteinte en fin de réaction par le milieu évoluant de manière monobare.

Méthode de résolution :

L'évolution réelle de la température n'est pas nécessairement connue ; de plus l'enthalpie de réaction dépend de la température ; l'enthalpie étant une fonction d'état, on peut s'affranchir de ces difficultés en considérant le chemin suivant :



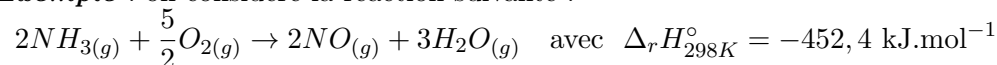
* Étape 1 : réaction chimique isotherme et isobare conduisant à la composition finale du système.

* Étape 2 : échauffement de tous les constituants encore présents (réactifs en excès, produits, composés inertes, solvant, ...) jusqu'à la température finale T_f .

* Étape 3 : Bilan d'enthalpie pour l'ensemble du système supposé isolé :

$$0 = \underbrace{\Delta H_1}_{\text{réaction}} + \underbrace{\Delta H_2}_{\text{échauffement}} = x_f \Delta_r H^\circ + \Delta H_2$$

Exemple : on considère la réaction suivante :



→ Données :

	$\text{NO}_{(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$
$C_{p,m} \text{ (J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$	$27,2 + 0,004 \times T$	$34,3 + 0,008 \times T$

Les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques à $T_0 = 298 \text{ K}$ ($2n_1$ moles de NH_3), la réaction totale se déroule dans une enceinte adiabatique à pression constante égale à la pression atmosphérique.

→ Température finale :

Commençons par dresser un tableau d'avancement pour cette réaction totale :

$2\text{NH}_{3(g)}$	+	$5/2\text{O}_{2(g)}$	→	$2\text{NO}_{(g)}$	+	$3\text{H}_2\text{O}_{(g)}$
$2n_1$		$5/2 n_1$		0		0
$2n_1 - 2\xi$		$5/2(n_1 - \xi)$		2ξ		3ξ
0		0		$2n_1$		$3n_1$

- en fin de réaction, les réactifs sont entièrement consommés et il s'est formé $2n_1$ moles d'oxyde d'azote et $3n_1$ moles d'eau ;
- avec n_1 moles pour l'avancement final, $\Delta H_1 = n_1 \Delta_r H^\circ$;
- l'énergie libérée par la réaction sert à augmenter la température des constituants présents en fin de réaction :

$$\Delta H_2 = \int_{298}^{T_f} [2n_1 C_{p,m}(\text{NO}) + 3n_1 C_{p,m}(\text{H}_2\text{O})] dT$$

- le bilan d'enthalpie $0 = \Delta H_1 + \Delta H_2$ conduit, après calcul de l'intégrale, à une équation du second degré portant sur T_f :

$$0,016 \times T_f^2 + 157,3 \times T_f - 500,7 \times 10^3 = 0$$

- on retient la solution $T_f = 2,53 \times 10^3 \text{ K}$.

Capacités exigibles :

→ Déterminer l'enthalpie standard de réaction à l'aide des tables de données thermodynamiques et de la loi de Hess.

→ Estimer l'ordre de grandeur d'une enthalpie standard de réaction à partir des énergies de liaison.

→ Déterminer le transfert thermique entre le système en transformation physico-chimique et le milieu extérieur.

→ Évaluer la température atteinte par un système siège d'une transformation physico-chimique supposée isobare et réalisée dans un réacteur adiabatique.

→ **Mettre en œuvre une démarche expérimentale mettant en jeu des effets thermiques lors d'une transformation chimique.**