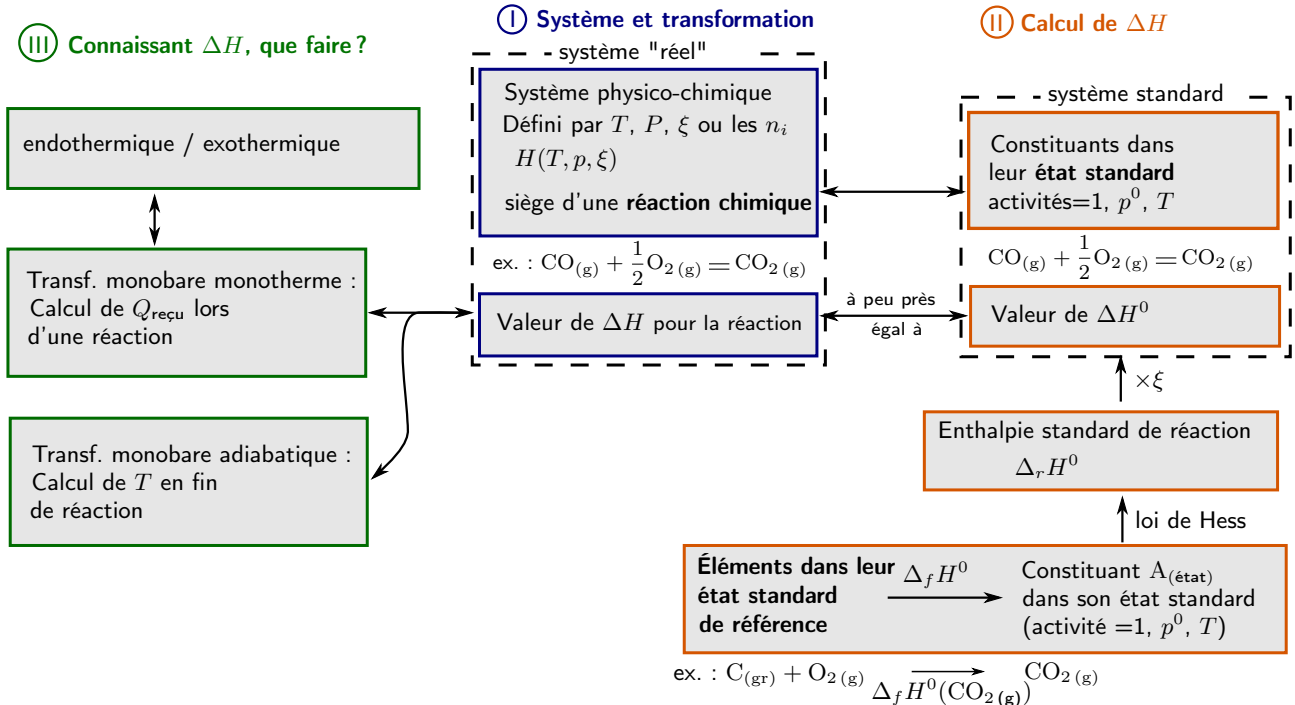


Thermodynamique des réactions chimiques : utilisation du 1^{er} principe

Plan schématique du cours



(à colorier avec une couleur par partie lors de la relecture du cours, si besoin voir la version couleur sur Internet)

Plan du cours

I - Système et transformation

- 1 - Définition du système physico-chimique
- 2 - La transformation

II - Calcul de la variation d'enthalpie ΔH pour une transformation chimique ou physique

- 1 - État standard
- 2 - Enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$
- 3 - Calcul de ΔH en fonction de $\Delta_r H^0$
- 4 - Comment calculer $\Delta_r H^0$ à partir des enthalpies standards de formation et des états standards de référence

III - Étude des effets thermiques lors d'une transformation chimique

- 1 - Réaction isobare et isotherme, calcul du transfert thermique
- 2 - Réaction isobare et adiabatique, calcul de la température atteinte

Ce qu'il faut connaître

- ₁ Quelle est la définition de l'état standard d'une espèce chimique dans un état donné? Donner trois exemples.
- ₂ Quelle est la définition de l'enthalpie standard de réaction? Comment la note-t-on? Quelle est son unité? De quelle(s) variable(s) dépend-elle?

- ▶₃ Quel est le lien entre enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$ et variation d'enthalpie ΔH pour un avancement ξ d'une réaction isotherme ?
- ▶₄ Quelle est la définition de l'état standard de référence d'un élément chimique ? Donner trois exemples.
- ▶₅ Énoncer le premier principe sous la forme $\Delta H = Q_{\text{reçue}}$. Quelles sont les hypothèses qui permettent de l'utiliser ?
Connaître la relation $\Delta H = Q_{\text{reçue}} = \xi \Delta_r H^0$ pour une réaction isobare et isotherme.
- ▶₆ Qu'est-ce qu'une transformation endothermique, exothermique, athermique ?
- ▶₇ Qu'est-ce que l'approximation d'Ellingham ?

Ce qu'il faut savoir faire

Remarque : La liste ci-dessous comporte les savoir faire généraux, ainsi que des exemples concrets de questions qui peuvent être posées. Ces exemples ne sont pas exhaustifs : d'autres questions peuvent aussi être abordées.

- ▶₈ Calculer une enthalpie standard de réaction à l'aide des enthalpies standards de formation $\Delta_f H^0$ et de la loi de Hess.
 - On considère la réaction $\text{CO}_{(g)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} = \text{CO}_{2(g)}$. Donner l'expression de son enthalpie standard de réaction en fonction des enthalpies standards de formation de chacun des constituants.
 - Voir tous les exemples du TD II.
- ▶₉ Même question mais en présence d'un changement d'état.
 - Donner l'enthalpie standard de réaction pour la réaction $2\text{H}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$, en supposant que l'on ne dispose que des valeurs de l'enthalpie standard de vaporisation de l'eau à 100°C : $\Delta_{\text{vap}} H^0 = 44 \text{ kJ/mol}$ et de $\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) = -241.8 \text{ kJ/mol}$. (c'est la q.5 du TDII)
- ▶₁₀ Calculer une enthalpie standard de réaction par combinaison linéaire d'autres réactions.
 - On connaît l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H_1^0$ de la réaction (1), et celle $\Delta_r H_2^0$ de la réaction 2. Comment s'écrit celle de la réaction (1)+(2) ?
 - TD III.
- ▶₁₁ Démontrer que l'énergie thermique cédée au milieu extérieur lors d'une réaction chimique isobare et isotherme est donnée par $-\xi \Delta_r H^0$ (cours).
- ▶₁₂ Relier le caractère endothermique ou exothermique d'une réaction chimique au signe de $\Delta_r H^0$ (cours).
- ▶₁₃ Calculer l'énergie thermique cédée au milieu extérieur lors d'une réaction chimique isobare et isotherme
 - On considère la réaction $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(l)} + 3\text{O}_{2(g)} = 3\text{H}_2\text{O}_{(g)} + 2\text{CO}_{2(g)}$, pour laquelle on donne $\Delta_r H^0 = -1.24 \times 10^3 \text{ kJ/mol}$. Elle a lieu dans des conditions isotherme et isobare. Quelle est l'énergie thermique cédée au milieu extérieur pour la combustion de $n_0 = 2.0 \text{ mol}$ de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(l)}$? (c'est l'exemple du cours)
 - TD IV.
- ▶₁₄ Calculer la température atteinte par le milieu réactionnel suite à une réaction chimique supposée isobare et réalisée dans un réacteur adiabatique.
 - On considère la même réaction que ci-dessus, mais qui a lieu cette fois dans des conditions isobare et adiabatique. On part d'un mélange stœchiométrique. Donner l'expression de la température atteinte en fin de réaction. Il faudra faire intervenir $C_{p,m,tot} = 3C_{p,m}^0(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + 2C_{p,m}^0(\text{CO}_{2(g)})$. (c'est l'exemple du cours)
 - TD V.

0 Quelques rappels

Rappels de définitions vues en première année

- **L'élément chimique** de numéro atomique Z représente l'ensemble des atomes ou des ions dont le noyau contient Z protons.

↪₁ **Exemple** : l'élément fer représente ...

Tous les éléments chimiques connus sont regroupés et classés par Z croissant dans la classification périodique des éléments.

- On appelle **entité chimique** tout atome, molécule, ion, paire d'ion, etc., pouvant être identifié individuellement. Une entité chimique est caractérisée par sa formule chimique et si besoin sa structure géométrique.

↪ **Exemples** : un ion Na^+ , une molécule H_2O , un atome Fe .

- Une **espèce chimique** est un grand nombre – de l'ordre de la mole – d'entités chimiques identiques.

C'est l'analogie macroscopique de l'entité chimique.

Une espèce chimique peut exister sous différents états. Par exemple l'espèce chimique H_2O existe sous forme vapeur, liquide, et solide (avec éventuellement différentes variétés allotropiques).

↪₂ **Exemples** : ...

- Un **constituant, ou constituant physico-chimique**, est une espèce chimique dans un état donné.

↪₃ **Exemple** : ...

- Un **corps pur** est un corps constitué par la répétition d'un seul type d'entité (une entité étant ici un atome ou une molécule).

↪ **Exemples** : $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$, $\text{Fe}_{(s)}$, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6_{(s)}$ (glucose), etc.

↪ **Contre-exemples** : une solution aqueuse contenant des ions, un mélange eau-éthanol, un polymère, un solide ionique comme $\text{NaCl}_{(s)}$, etc.

– Dans le cas d'un **corps pur simple**, l'entité ne contient qu'un seul type d'élément chimique.

↪ **Exemples** : $\text{Fe}_{(s)}$, $\text{O}_{2(g)}$, $\text{O}_{3(g)}$.

– Dans le cas contraire on parle de **corps pur composé**.

↪ **Exemples** : $\text{FeO}_{(s)}$, $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$, $\text{CH}_4_{(g)}$.

Rappels sur les paramètres intensifs permettant la description d'un système physico-chimique

Un système physico-chimique est décrit par des grandeurs d'état diverses : T , p , H , S , le nombre de mole n_i de chaque constituant physico-chimique, la quantité de matière totale n_{tot} , etc.

Pour un mélange de gaz, on utilise, pour chaque constituant i :

- ₄ La fraction molaire ...

On a $n_{\text{tot}} = \sum_i n_i$ et $\sum_i x_i = 1$.

- ₅ La pression partielle ...

On a $p_{\text{tot}} = \sum_i p_i$.

- ₆ La concentration molaire ...

Pour des espèces chimiques en solution, on utilise, pour chaque constituant i :

►₇ La concentration molaire ...

Pour décrire complètement le système, il faut les deux points suivants :

►₈ Les n_i (soit directement, soit de façon indirecte, par exemple en connaissant les x_i et n_{tot} car $n_i = x_i n_{\text{tot}}$, ou bien pour une réaction chimique unique en connaissant les quantités de matière dans l'état initial $n_i(0)$ et l'avancement ξ de la réaction car $n_i = n_i(0) + \nu_i \xi$, etc.) ;

►₉ et deux grandeurs d'état, T et p par exemple.

Rappels sur les activités des constituants physico-chimiques

Soit un équation de réaction du type $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$.

Le quotient de réaction associé est

$$Q_r = \frac{(a(C))^\gamma (a(D))^\delta}{(a(A))^\alpha (a(B))^\beta},$$

avec $a(X)$ l'activité du constituant X (grandeur sans dimension, tout comme Q_r).

Cette activité dépend de la nature et de l'état du constituant considéré :

Constituant physico-chimique	Activité	Remarques
Constituant gazeux pur ou dans un mélange de gaz		p_i est la pression partielle du gaz et $p^0 = 1$ bar. Cette expression est valide si les gaz sont décrits comme des gaz parfaits.
Constituant liquide ou solide dans un mélange		Cette expression est valide si le mélange est décrit comme un mélange idéal.
Constituant liquide ou solide pur		Valide pour un constituant seul dans sa phase, par exemple cas des liquides non miscibles.
Constituant en solution aqueuse Pour le solvant (l'eau) Pour un soluté		c_i concentration molaire et $c^0 = 1$ mol/L. Valide si suffisamment dilué ($c_i < 0.1$ mol/L).

I Système et transformation

Objectif de ce chapitre : appliquer le 1^{er} principe de la thermodynamique “à une réaction chimique” pour exprimer et calculer des transferts d'énergie thermique.

Pour appliquer le 1^{er} principe, il faut avant tout définir le système et la transformation. C'est l'objet du I.

I.1 Définition du système physico-chimique

C'est un ensemble de constituants physico-chimiques (c'est-à-dire des espèces chimiques dans un état donné : $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$, $\text{CO}_{2,(g)}$...) dont les quantités de matière sont susceptibles d'évoluer par des réactions physiques (changement d'état) ou chimiques.

On considère des systèmes fermés, donc avec réorganisation de la matière mais pas d'échange de matière avec l'extérieur.

Exemple :

espace 10

I.2 Définition de la transformation

La transformation considérée est un avancement ξ des réactions chimiques ou changements d'état en présence. Ceci est décrit via l'équation de la réaction, par un tableau d'avancement.

Exemple :

Remarque : Si les réactifs sont introduits en proportions stoechiométriques, on a ici $n_1 =$ et $n_2 =$

espace 11

Il faut aussi préciser les conditions opératoires.

Deux exemples courants :

Réacteur monobare et monotherme :

espace 12

Réacteur monobare et calorifugé :

espace 13

→ ceci fixe la nature de la transformation (isobare, isotherme, adiabatique, ...)

II Calcul de la variation d'enthalpie ΔH lors d'une transformation chimique ou physique

II.1 État standard

Considérons un système physico-chimique qui évolue suite à une réaction.

Étudier directement le système réel est très compliqué : il faudrait tabuler quelque part la valeur des grandeurs comme l'enthalpie molaire de chaque constituant pour toute pression p , toute température T , lorsqu'ils sont seuls, dans un mélange, etc... C'est impossible.

Ainsi pour simplifier on considère ce même système dans ce que l'on appelle son **état standard**. L'état standard, défini ci-dessous, est plus simple. Les grandeurs comme l'enthalpie molaire sont alors tabulées, ce qui va permettre de calculer ΔH pour le système standard : on le notera ΔH^0 , **l'exposant 0 signifiant que l'on est dans l'état standard**.

On verra ensuite que l'on a avec une très bonne approximation $\Delta H_{\text{système réel}} \simeq \Delta H^0$.

espace 14

Caractéristiques de l'état standard d'une réaction chimique :

- ▶ La pression est $p^0 = 1$ bar.
- ▶ La température est la même que pour le système réel et elle est constante (évolution isotherme).
- ▶ Les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques.
- ▶ Chaque constituant physico-chimique est dans son état standard, c'est-à-dire tel que son activité chimique vaut 1 . On a donc :
 - ▷ **Cas d'un constituant gazeux**, pur ou dans un mélange de gaz, à la pression p (ou pression partielle p_i) et température T : l'état standard correspond à ce constituant gazeux, pur, à T , sous une pression $p = p^0 = 1$ bar, se comportant comme un gaz parfait.

↪₁₅ Exemples :

- ▷ **Cas d'un constituant liquide ou solide**, à la pression p et température T , dans un mélange ou non : l'état standard correspond à ce constituant, pur, à T , sous une pression $p = p^0 = 1$ bar, dans le même état (liquide ou solide).

↪₁₆ Exemples :

- ▷ **Cas d'un constituant en solution aqueuse**, à la pression p et température T :
- **Pour le solvant (l'eau)** : même chose que pour un constituant liquide, c'est-à-dire corps pur liquide à T sous $p^0 = 1$ bar.
 - **Pour un soluté** : l'état standard correspond à l'état hypothétique de ce soluté à la concentration $c^0 = 1$ mol/L, sous $p^0 = 1$ bar, à T , les interactions entre molécules de soluté étant considérées nulles.

↪₁₇ Exemples :

II.2 Enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$

On considère le système et la réaction dans l'état standard.

L'enthalpie est alors notée H^0 .

On a :

$$\begin{aligned} H^0 &= H^0(T, n_1, n_2, \dots, n_N) \text{ (pas de dépendance en } p \text{ car } p = p^0 \text{ est fixé)} \\ &= H^0(T, \xi) \text{ (se donner l'avancement } \xi \text{ permet de fixer tous les } n_i) \end{aligned}$$

On pose alors :

espace 18

espace 19

II.3 Calcul de ΔH à partir de $\Delta_r H^0$

→ On a donc maintenant un moyen d'exprimer ΔH^0 .

→ Mais souvenons-nous que l'objectif est d'avoir une expression pour la variation d'enthalpie ΔH de la réaction chimique. Quel est donc le lien avec $\Delta_r H^0$?

On considère un exemple :

espace 20

On a donc la relation importante et à connaître :

espace 21

II.4 Comment calculer $\Delta_r H^0$ à partir des enthalpies standards de formation et des états standards de référence

→ On a $\Delta H = \xi \Delta_r H^0$. Il reste donc finalement à pouvoir calculer $\Delta_r H^0$. C'est l'objet de cette sous-partie.

a – État standard de référence d'un élément chimique

On considère un élément chimique (C, O, Fe, ou n'importe lequel de la classification périodique des éléments), et une température T .

Cet élément peut donner lieu à plusieurs corps purs simples (par exemple l'élément oxygène peut former ...) dans différents états (...).

espace 22

Exemple :

espace 23

Exceptions :

- Éléments chimiques H, N, O et Cl $\xrightarrow{\text{état standard de référence}}$
- Élément chimique C $\xrightarrow{\text{état standard de référence}}$

b – Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^0$ d'un constituant physico-chimique

Rappel : constituant physico-chimique = espèce chimique dans un état donné.

Soit $A_{\text{état}}$ un constituant physico-chimique (par exemple $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$).

Sa **réaction standard de formation** à la température T est la réaction :

espace 24

L'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0(T)$ associée à cette réaction est appelée **enthalpie standard de formation**, notée $\Delta_f H^0(T)$.

Ce sont les $\Delta_f H^0(T)$ qui sont tabulés.

Exemple :

espace 25

Attention :

- Une enthalpie standard de formation $\Delta_f H^0(T)$ se réfère à un constituant physico-chimique, donc à une espèce chimique *dans un état donné*.
Par exemple $\Delta_f H^0(T)$ de $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ est différent de $\Delta_f H^0(T)$ de $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$.
- Si un constituant physico-chimique correspond à l'état standard de référence de l'élément qui le constitue, alors son enthalpie standard de formation $\Delta_f H^0$ est nulle.

Exemple :

espace 26

De même, le $\Delta_f H^0$ des constituants $\text{H}_2(g)$, $\text{N}_2(g)$, $\text{O}_2(g)$, $\text{Cl}_2(g)$, $\text{C}_{(gr)}$, sont nulles.

c – Loi de Hess pour le calcul de $\Delta_r H^0$

Considérons une réaction chimique modélisée par une équation de réaction. Soit ξ son avancement. Soit T la température, constante.

La variation d'enthalpie du système {tous les constituants physico-chimiques} est $\Delta H = \xi \Delta_r H^0(T)$.

Comme H est une grandeur d'état, la variation ΔH ne dépend pas du chemin suivi entre deux états fixés.

Il en est ainsi de même pour $\Delta_r H^0$, et on peut donc l'exprimer en passant par n'importe quel chemin.

Exemple :

On utilisera les données tabulées suivantes :

	O ₂ (g)	CO ₂ (g)	H ₂ O(g)	C ₂ H ₅ OH(l)
$\Delta_f H^0(298\text{ K})$ en kJ/mol	?	-393.5	-241.8	-276.5

espace 27

De manière générale, la **loi de Hess** indique que l'enthalpie standard de réaction de la réaction chimique

$$\sum_i \alpha_i A_{i,\text{état}_i} = \sum_i \alpha'_i A'_{i,\text{état}'_i}$$

est :

$$\Delta_r H^0(T) = \sum_i \alpha'_i A'_{i,\text{état}'_i} - \sum_i \alpha_i A_{i,\text{état}_i}$$

d – Approximation d'Ellingham

L'approximation d'Ellingham consiste à négliger la variation des enthalpies standards de formation $\Delta_f H^0$ avec la température.

⇒ $\Delta_r H^0$ est alors indépendant de T .

Remarques :

- Prenons l'exemple de la combustion de l'éthanol (réaction écrite ci-dessus).

On a trouvé $\Delta_r H^0(300^\circ\text{C}) = -1.24 \times 10^6 \text{ J/mol}$.

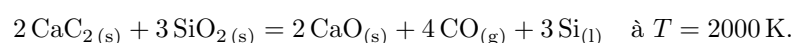
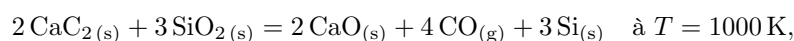
Un calcul à une température de 1300°C montre que $\Delta_r H^0(1300^\circ\text{C}) = -1.23 \times 10^6 \text{ J/mol}$.

On a donc une différence de l'ordre de 1% pour un écart en température de 1000°C , ce qui justifie bien l'utilisation de l'approximation d'Ellingham.

- Il se peut que l'un des réactifs ou des produits change d'état lorsque l'on considère la réaction à une température différente.

Dans ce cas, même si on utilise l'approximation d'Ellingham, $\Delta_r H^0$ change car le $\Delta_f H^0$ du constituant qui a changé d'état n'est plus le même.

Par exemple les deux réactions



n'ont pas du tout le même $\Delta_r H^0$ car le silicium n'est pas dans le même état.

e – Cas d'un changement d'état

Exemple :



espace 28

————— (Fin du cours sur poly, suite sur feuille)

Bref bilan sur les grandeurs physiques introduites dans ce chapitre

Grandeur	Symbole	Concerne	Rôle	Exemple
Variation d'enthalpie	ΔH	Concerne une réaction chimique avec un avancement ξ	Permet d'étudier les transferts thermiques	ΔH associé à l'avancement ξ de la réaction isotherme $\text{CO}_{(g)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} = \text{CO}_{2(g)}$
Enthalpie de réaction	$\Delta_r H$	Concerne une réaction chimique	Permet de calculer $\Delta H = \xi \times \Delta_r H$ (si év. isotherme)	$\Delta_r H$ associé à la réaction $\text{CO}_{(g)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} = \text{CO}_{2(g)}$
Enthalpie standard de réaction	$\Delta_r H^0$	Concerne une réaction chimique prise dans les conditions standards	Permet de calculer $\Delta H \simeq \Delta H^0 = \xi \times \Delta_r H^0$ (si év. isotherme)	$\Delta_r H^0$ associé à la réaction $\text{CO}_{(g)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} = \text{CO}_{2(g)}$
Enthalpie standard de formation	$\Delta_f H^0$	Concerne un constituant physico-chimique (donc une espèce chimique dans un état donné) lorsqu'il est dans son état standard	Permet ensuite de calculer $\Delta_r H^0$ avec la loi de Hess	$\Delta_f H^0(\text{CO}_{(g)}), \Delta_f H^0(\text{CO}_{(l)}), \Delta_f H^0(\text{Fe}_{(s)}), \Delta_f H^0(\text{O}_{2(l)}) \dots$ Cas particuliers : $\Delta_f H^0(\text{H}_{2(g)}) = \Delta_f H^0(\text{N}_{2(g)}) = \Delta_f H^0(\text{O}_{2(g)}) = \Delta_f H^0(\text{Cl}_{2(g)}) = \Delta_f H^0(\text{C}_{(gr)}) = 0$
État standard		Concerne un constituant physico-chimique (donc une espèce chimique dans un état donné)		État standard de $\text{CO}_{2(g)}$ à 100°C sous 10 bar : $\text{CO}_{2(g)}$ à 100°C sous 1 bar pris comme gaz parfait
État standard de référence		Concerne un élément chimique (de la classification périodique)	On part des éléments dans leur état standard de référence pour former un constituant physico-chimique, ceci étant associé à $\Delta_f H^0$ de ce constituant physico-chimique	État standard de référence : - de l'élément fer Fe à 100°C : $\text{Fe}_{(s)}$ (variété α), - de l'élément brome à 30°C : $\text{Br}_{2(l)}$, etc.

À connaître absolument :

- ▶ La loi de Hess pour le calcul de $\Delta_r H^0$.
- ▶ Variation d'enthalpie pour un avancement ξ d'une réaction isotherme : $\Delta H = \xi \times \Delta_r H^0(T)$.
- ▶ Transfert thermique reçu par le système physico-chimique pour un avancement ξ d'une réaction isotherme et isobare : $Q_{\text{reçu}} = \Delta H = \xi \times \Delta_r H^0(T)$.
- ▶ La méthode pour calculer une température de flamme dans un réacteur adiabatique monobare :
 - obtenir les $n_{i,f}$ quantités de matière dans l'état final en dressant un tableau d'avancement,
 - décomposer en deux étapes et écrire (en justifiant) $0 = Q_{\text{reçu}} = \Delta H_{\text{réaction isotherme}} + \Delta H_{\text{échauffement des constituants}} = \xi_f \Delta_r H^0 + \sum_i n_{i,f} C_{p,m}^0 (T_f - T_i)$,
- et isoler T_f .