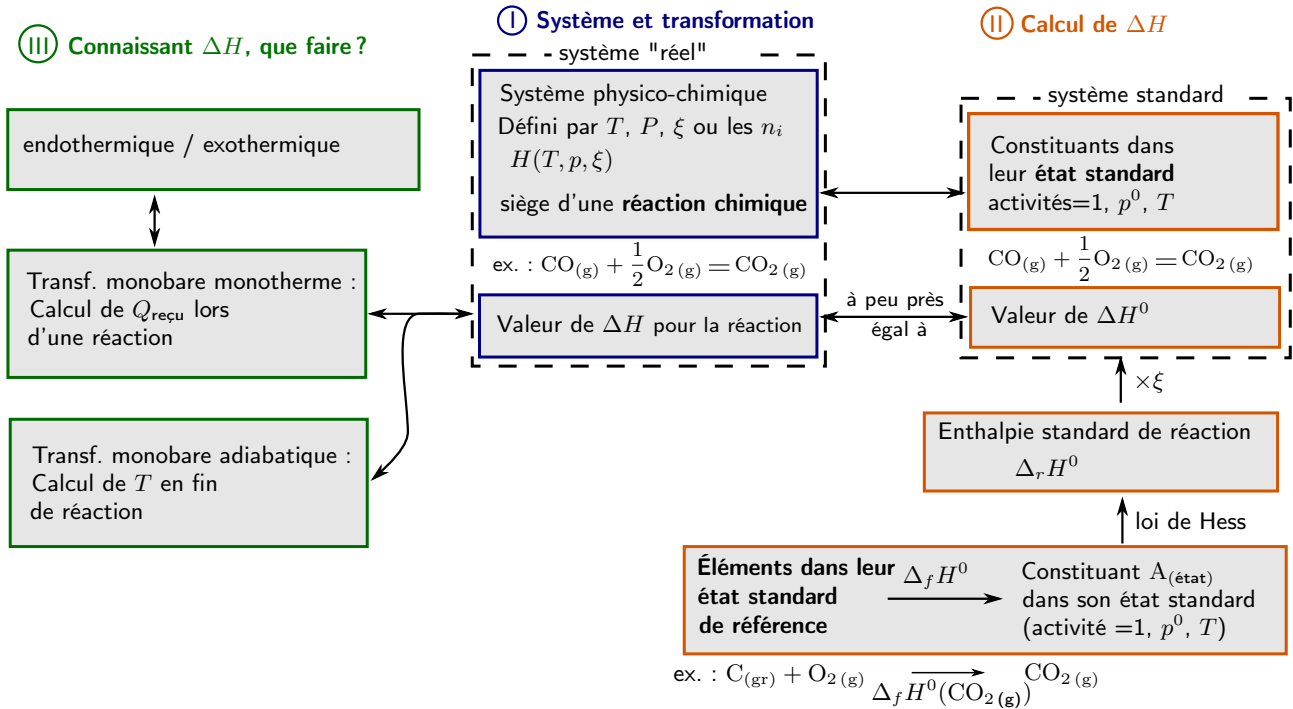


Thermodynamique des réactions chimiques : utilisation du 1^{er} principe

Plan schématique du cours



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 l'atome Fe et ses isotopes, ainsi que les ions Fe^{2+} , Fe^{3+} , etc. Tous ne sont pas stables.

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'analogue 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** : Na^+ , H_2O , Fe, NaCl sont des espèces chimiques.

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

↪₃ **Exemple** : $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ est un constituant physico-chimique, $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ en est un autre.

- ▶ Un **corps pur** est un corps constitué par la répétition d'une seule espèce chimique.

↪ **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, 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 $x_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot gaz}}}$.
On a $n_{\text{tot gaz}} = \sum_i n_i$ et $\sum_i x_i = 1$.
- ₅ La pression partielle $p_i = x_i p_{\text{tot}}$ où p_{tot} est la pression totale.
On a $p_{\text{tot}} = \sum_i p_i$.
- ₆ La concentration molaire $c_i = \frac{n_i}{V}$.

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

- ₇ La concentration molaire $c_i = \frac{n_i}{V}$.

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	$a_i = \frac{p_i}{p^0}$	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	$a_i = x_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}}$	Cette expression est valide si le mélange est décrit comme un mélange idéal.
Constituant liquide ou solide pur	$a_i = 1$	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	$a_i = 1$ $a_i = \frac{c_i}{c^0}$	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. Ceci permettra par exemple de calculer la température finale atteinte dans une enceinte où a lieu une combustion, ou encore l’énergie thermique fournie par la combustion d’un carburant, etc...

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.

Il est également nécessaire de préciser les conditions opératoires (monobare, monotherme, etc).

Exemple :

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

espace 11

Deux exemples courants de conditions opératoires :

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 peuvent alors être tabulées car elles ne dépendent plus que de la température, 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 $p^0 = 1 \text{ bar}$.
- ▶ 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 :

État du constituant	État standard	Pression	Temp.
Constituant gazeux pur ou dans un mélange, à la pression p (ou partielle p_i) et à T	Ce constituant gazeux, pur, se comportant comme un gaz parfait	p^0	T
Constituant liquide ou solide pur ou dans un mélange à la pression p et à T	Ce constituant pur, dans le même état (liquide ou solide)	p^0	T
Constituant en solution aqueuse à la pression p et à T	– Pour le solvant (l'eau) : le corps pur liquide. – Pour un soluté : l'état hypothétique de ce soluté à la concentration $c^0 = 1 \text{ mol/L}$, les interactions entre molécules de soluté étant considérées nulles.	p^0	T

↪₁₅ 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 :

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

On pose alors :

$$\Delta_r H^0(T) = \left(\frac{\partial H^0}{\partial \xi} \right)_T, \text{ enthalpie standard de réaction [J/mol]}$$

espace 16

Rq : $\Delta_r H^0(T)$ est indépendant de p car $p = p^0$ est fixé, et indépendant de ξ car dans l'état standard tous les constituants sont dans un état idéal où les interactions entre eux sont négligées. C'est d'ailleurs ce qui justifie la loi de Hess. Alors que pour la réaction (réelle, non standard), on a $\Delta_r H(T, p, \xi) = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,p}$

On a $H^0(T, \xi)$, donc de manière générale on a $dH^0 = \left(\frac{\partial H^0}{\partial \xi}\right)_T d\xi + \left(\frac{\partial H^0}{\partial T}\right)_\xi dT$.

Pour une évolution isotherme et un avancement $d\xi$, on a donc $dH^0 = \Delta_r H^0 \times d\xi$

Et pour un avancement ξ : $\Delta H^0 = \Delta_r H^0 \times \xi$.

espace 17

Rq hors programme : Comme H est une grandeur d'état, ΔH ne dépend pas du chemin suivi entre deux états fixés. Ainsi l'hypothèse isotherme peut être remplacée par une hypothèse monotherme avec $T_{\text{initial}} = T_{\text{final}} = T_{\text{ext}}$, puisque cette évolution, où une évolution isotherme à $T = T_{\text{ext}}$ constante, mènent à la même différence $H(T_f, \xi_f) - H(T_i, \xi_i)$ (en négligeant la dépendance en la pression et les effets de mélange, comme déjà fait).

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 pour le système subissant la réaction chimique. Quel est donc le lien avec $\Delta_r H^0$?

On considère un exemple :

espace 18

Or on a :

- Pour une phase gazeuse que l'on peut modéliser comme un gaz parfait : $H = nH_m(T)$ indépendant de p ,
- de même pour une phase condensée liquide ou solide avec une très bonne approximation,
- et des effets de mélange faible concernant l'enthalpie.

On a donc : $\Delta H \simeq \Delta H^0 = \xi \Delta_r H^0$

espace 19

On a donc la relation importante et à connaître : $\Delta H = \xi \Delta_r H^0$ pour une réaction isotherme et un avancement ξ .

espace 20

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) (attention, pas une espèce chimique, mais bien un élément chimique), et une température T . Cet élément peut donner lieu à plusieurs corps purs simples (par exemple l'élément oxygène peut former O_2 (dioxygène), O_3 (ozone)) dans différents états ($O_{2(s)}$, $O_{2(l)}$, $O_{2(g)}$, $O_{3(l)}$, $O_{3(g)}$).

État standard de référence d'un élément chimique à T :
c'est le corps pur simple formé à partir de cet élément, qui est stable (thermodynamiquement) à la température T , et pris dans son état standard.

Exemple :

espace 21

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 $H_2O_{(l)}$).

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

espace 22

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.

Exemples :

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 :

Ainsi, 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 25

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

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

est :

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

Remarque : L'enthalpie est comme une énergie : elle est définie à une constante près. Tout ce qui nous intéresse, car c'est la seule chose qui intervient dans les calculs, c'est une *différence* d'enthalpies. C'est la raison pour laquelle le choix de l'état standard de référence, qui définit en fait l'état d'enthalpie zéro, peut être choisi arbitrairement. On le voit bien avec la démonstration précédente de la loi de Hess : l'étape fictive intermédiaire ou tout est décomposé en état standard de référence pourrait être défini via d'autres conventions, ceci ne changerait rien à la valeur numérique finale de $\Delta_r H^0$.

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.

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

Remarques :

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

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

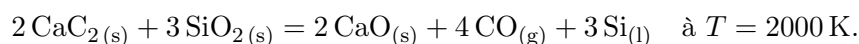
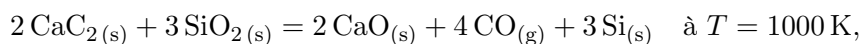
Un calcul à une température de 1300°C montre que $\Delta_r H^0(1300\text{ °C}) = -1.23 \times 10^6 \text{ J/mol}$.

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 :

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