Chapitre 5 : Grandeurs de réaction – Premier principe appliqué aux transformations physico-chimiques

Rappels : *Enthalpie :* $\boldsymbol{H = U + PV}$

Pour une transformation ***MONO(ISO)BARE*** *:* $\boldsymbol{\Delta H = W' + Q \quad \Rightarrow \quad \Delta H = Q \quad si \ W' = 0}$

I. Grandeur de réaction

1. Ecriture schématique d'une réaction chimique

Exemple : Propulseur à eau oxygénée

$2H_2O_{2(l)} \rightarrow 2H_2O_{(g)} + O_{2(g)}$ Ecriture schématique : $0 = 2H_2O_{(g)} + O_{2(g)} - 2H_2O_{2(l)}$

$\nu_{H_2O} = +2$; $\nu_{O_2} = +1$; $\nu_{H_2O_2} = -2$

Ecriture schématique d'une réaction chimique :

$0 = \sum_i \nu_i A_i$ avec $\nu_i > 0$: produits ; $\nu_i < 0$: réactifs

2. Expression de l'avancement chimique ξ

Exemple : Propulseur à eau oxygénée

mol	$2\ H_2O_{2(l)}$	=	$2H_2O_{(g)}$	+	$O_{2(g)}$
EI	$n_{H_2O_2,0}$		$n_{H_2O,0}$		$n_{O_2,0}$
à t	$n_{H_2O_2,0} - 2\xi(t)$		$n_{H_2O,0} + 2\xi(t)$		$n_{O_2,0} + \xi(t)$
	$n_{H_2O_2}(t)$		$n_{H_2O}(t)$		$n_{O_2}(t)$

$\Rightarrow \xi = \frac{n_{H_2O_2}(t) - n_{H_2O_2,0}}{-2} = \frac{n_{H_2O}(t) - n_{H_2O}(0)}{+2} = \frac{n_{O_2}(t) - n_{O_2}(0)}{+1}$

$\Rightarrow d\xi = \xi(t+dt) - \xi(t) = \frac{n_{H_2O_2}(t+dt) - n_{H_2O_2}(t)}{-2} = \frac{n_{H_2O}(t+dt) - n_{H_2O}(t)}{+2} = \frac{n_{O_2}(t+dt) - n_{O_2}(t)}{+1}$

Expression de l'avancement ξ: $\xi = \frac{n_i(t) - n_i(0)}{\nu_i}$

Expression de l'avancement élémentaire $d\xi$: $d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$

3. Enthalpie libre de réaction

Expression de dG : $dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i = VdP - SdT + \left(\sum_i \nu_i \mu_i\right) d\xi$

$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P,n_i}$ $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_i}$ $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P}$

Rappel : $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P} = G_{mi}$

Enthalpie libre de réaction : $(J.mol^{-1})$

$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i G_{mi}$

4. Généralisation aux autres fonctions d'état extensives : enthalpie de réaction et entropie de réaction

Enthalpie de réaction : $\Delta_r S = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \sum_i \nu_i S_{mi}$

Entropie de réaction : $\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \sum_i \nu_i H_{mi}$

II. Grandeur standard de réaction

1. Etat standard

L'état standard d'un composé physico-chimique est défini par son **état physique stable à la température T, sous la pression standard : p^0 = 1 bar** = 10^5 Pa. Cet état peut être hypothétique.

	Fluide / Phase	Pression	Température	Concentration	Autre
Gaz	GP	$P^0 = 1\ bar$	T		
Phase condensée (liquide ou solide)	Phase condensée	$P^0 = 1\ bar$	T		
Soluté	Soluté	$P^0 = 1\ bar$	T	$C^0 = 1\ mol.L^{-1}$	Absence d'interactions
Solvant	Liquide pur	$P^0 = 1\ bar$	T		

2. Définitions et conséquences

Les **grandeurs standards de réaction** correspondent aux grandeurs de réaction, les constituants étant pris dans leur **état standard** :

$$\Delta_r G^0(T) = \sum_i \nu_i \mu_i^{\ 0} \qquad \Delta_r S^0(T) = \sum_i \nu_i S_{m,i}^{\ 0} \qquad \Delta_r H^0(T) = \sum_i \nu_i H_{m,i}^{\ 0}$$

S_{mi}^0 : entropie molaire standard absolue

Remarque importante : $\Delta_r H \approx \Delta_r H^0$; $\Delta_r S \approx \Delta_r S^0$; mais $\Delta_r G \neq \Delta_r G^0$; $\Delta_r S \neq \Delta_r S^0$

Nature des réactions chimiques :

- $\Delta_r H^0 > 0$: endothermique
- $\Delta_r H^0 < 0$: exothermique
- $\Delta_r H^0 = 0$: athermique
- $\Delta_r G^0 > 0$: endergonique
- $\Delta_r G^0 < 0$: exergonique

Application : Propulseur à eau oxygénée (valeurs à 298 K)

$\Delta_r G^0 = -304\ kJ \cdot mol^{-1} < 0$ exergonique ⇒ réaction favorisée ($K^\circ > 1$)

$\Delta_r H^0 = -196\ kJ \cdot mol^{-1} < 0$ exothermique ⇒ dégageant de la chaleur (au profit de l'extérieur)

$\Delta_r S^0 = 364\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} > 0$ désordre ↑ ⇒ $2\,H_2O_{(l)} \rightarrow 3\,O_{2(g)}$

3. Relation entre $\Delta_r G^0$, $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$

$G = H - TS \Rightarrow G_{mi} = H_{mi} - TS_{mi} \Rightarrow G^\circ_{mi} = H^\circ_{mi} - TS^\circ_{mi}$

$\Rightarrow \underbrace{\sum_i \nu_i G^\circ_{mi}}_{\Delta_r G^\circ} = \underbrace{\sum_i \nu_i H^\circ_{mi}}_{\Delta_r H^\circ} - T \underbrace{\left(\sum_i \nu_i S^\circ_{mi}\right)}_{\Delta_r S^\circ}$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$$

Approximation d'Ellingham :

$\forall T$: $\Delta_r H^\circ(T) \simeq \Delta_r H^\circ = cste$

$\Delta_r S^\circ(T) \simeq \Delta_r S^\circ = cste$

(en absence de tout changement d'état)

⚠ $\Delta_r G^\circ(T) \neq cste$

4. Calcul de l'enthalpie standard de réaction à partir de l'enthalpie standard de formation

a. Etat standard de référence

L'**état standard de référence** (ESR) **d'un élément** à la température T est **l'état standard de son état d'agrégation le plus stable**.

Application (à 25°C) : H → $H_{2(g)}$ C → $C_{(graphite)}$

b. Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^0_i$

L'enthalpie standard de formation, $\Delta_f H^0$, d'un composé chimique, correspond à l'enthalpie standard de la réaction de formation d'une mole de ce composé à partir des corps simples le constituant, pris dans leur état standard de référence.

Application :

1) $\Delta_f H^0$ $(CO_{2(g)})$ $C_{(graphite)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)}$ $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(CO_{2(g)})$

2) $\Delta_f H^0$ $(CaO_{(s)})$ $Ca_{(s)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = CaO_{(s)}$ $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(CaO_{(s)})$

3) $\Delta_f H^0$ $(CaCO_{3(s)})$ $Ca_{(s)} + C_{(graphite)} + \frac{3}{2} O_{2(g)} = CaCO_{3(s)}$ $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(CaCO_{3(s)})$

4) $\Delta_f H^0$ $(O_{2(g)})$ $O_{2(g)} = O_{2(g)}$ $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(O_{2(g)}) = 0$

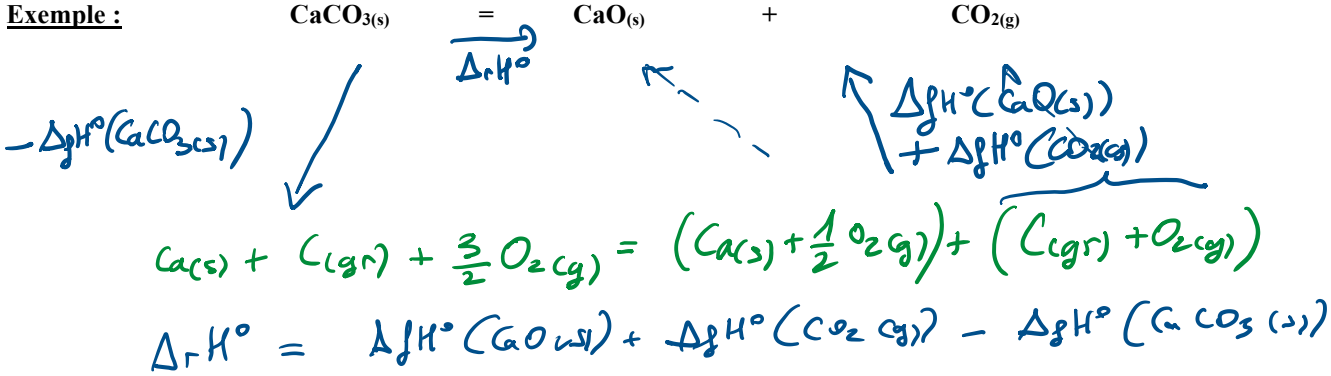
Remarque importante :

L'enthalpie standard de formation d'un corps pur simple pris dans son état standard de référence est nulle.

Exemples à 25°C : $\Delta_f H^0$ $(O_{2(g)}) = 0$ $\Delta_f H^0$ $(H_{2(g)}) = 0$ $\Delta_f H^0$ $(C_{(graphite)}) = 0$

b. Loi de Hess :

Exemple : $CaCO_{3(s)} = CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$



$Ca_{(s)} + C_{(gr)} + \frac{3}{2} O_{2(g)} = \left(Ca_{(s)} + \frac{1}{2} O_{2(g)}\right) + \left(C_{(gr)} + O_{2(g)}\right)$

$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(CaO_{(s)}) + \Delta_f H^\circ(CO_{2(g)}) - \Delta_f H^\circ(CaCO_{3(s)})$

Loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ_i$$

Remarque :

$$\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f S^\circ_i$$

$$\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f G^\circ_i$$

5. Calcul des grandeurs standards : application à l'étude de la réaction : $2H_2O_{2(l)} \rightarrow 2H_2O_{(g)} + O_{2(g)}$

Données (à 25°C) :

Espèce chimique	$H_2O_{2(l)}$	$O_{2(g)}$	$H_2O_{(g)}$
$\Delta_f H^0$ en $kJ.mol^{-1}$	- 187		- 285
S_m^0 en $J.K^{-1}.mol^{-1}$	109,6	205	189

Calculer $\Delta_r H^0$, $\Delta_r S^0$ et $\Delta_r G^0$ (à 298 K)

$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ_i = 2 \times \Delta_f H^\circ(H_2O_{(g)}) + \Delta_f H^\circ(O_{2(g)}) - 2\Delta_f H^\circ(H_2O_{2(l)})$

AN : $\Delta_r H^\circ = -196$ kJ/mol → exothermique

$\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S^\circ_{mi}$ AN : $\Delta_r S^\circ = 364$ J.K⁻¹.mol⁻¹ → désordre ↗

$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$ AN : $\Delta_r G^\circ = -304$ kJ.mol⁻¹ → exergonique

III. Application du 1er principe à l'étude des transformations physico-chimiques : effets thermiques en réacteur monobare

Donnée : $C_{pm}(H_2O_{(g)}) = 64{,}6\ J.K^{-1}\,mol^{-1}$ $\quad C_{pm}(O_{2(g)}) = 24{,}4\ J.K^{-1}\,mol^{-1}$

1. Transfert thermique associé à une transformation chimique en réacteur monobare isotherme

Sous pression constante (égale à 35 bar) et température constante, exprimer la quantité de chaleur fournie par la décomposition d'une mole d'eau oxygénée.

Système : réacteur siège de la réaction chimique

$P_{ext} = cste \Rightarrow \Delta H = Q$

$$\Delta H = \int_{\xi_i=0}^{\xi_f=0{,}5\,mol} dH = \int_0^{\xi_f} \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,P} d\xi = \int_0^{\xi_f} \Delta_r H\, d\xi$$

(H) T, P cst $\quad \Delta_r H$ $\quad$ si $\Delta_r H^\circ = cste$

$$\Rightarrow \Delta H = Q = \Delta_r H^\circ \int_0^{\xi_f} d\xi = \Delta_r H^\circ \times \xi_f$$

$$\Rightarrow \boxed{Q = \xi_f \times \Delta_r H^\circ}$$ T, P cst

2. Variation de température en réacteur adiabatique monobare

Calculer la variation de température maximale au cours de la décomposition d'une mole d'eau oxygénée à pression constante (égale à 35 bar). Commenter.

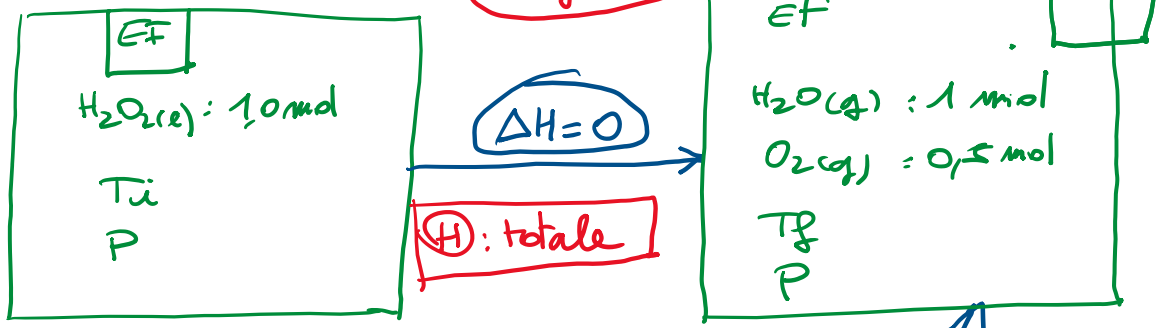
* Système : réacteur et son contenu siège d'1 réaction chimique

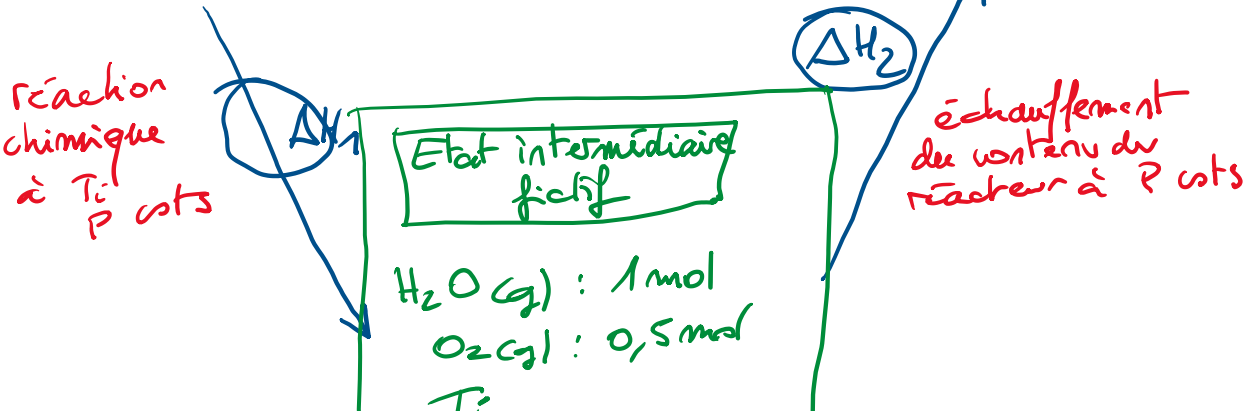
* Transfo. monobare : $\Delta H = Q$

(H) Transfo. adiabatique : $Q = 0$

$\Rightarrow \Delta H = 0$

* $\Delta T = T_f - T_i = ?$





H : fonction d'état extensive $\Rightarrow \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$

$\Rightarrow \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$

avec $\Delta H_1 = Q = \xi_f \, \Delta_r H^\circ$ (↑ T_i, P cste)

et $\Delta H_2 = \left[n_{H_2O} \times C_{pm}(H_2O_{(g)}) + n_{O_2} \times C_{pm}(O_{2(g)}) \right] \times [T_f - T_i]$ (ΔT)

$\Rightarrow \xi_f \Delta_r H^\circ + \left[n_{H_2O} C_{pm}(H_2O_{(g)}) + n_{O_2} C_{pm}(O_{2(g)}) \right] \times \Delta T = 0$

$\Rightarrow \Delta T = - \dfrac{\xi_f \times \Delta_r H^\circ}{n_{H_2O} C_{pm}(H_2O_{(g)}) + n_{O_2} C_{pm}(O_{2(g)})}$ (ΔT_{MAX})

(ξ_f : 0,5 mol ; 1 mol ; n_{O_2} : 0,5 mol)

AN : $\Delta T = 1534$ K

Les questions à se poser à l'issue de ce chapitre

Grandeurs standards de réaction

- Est-ce que je sais déterminer l'enthalpie standard $\Delta_r H^0$ et l'entropie standard $\Delta_r S^0$ de réaction à l'aide de données thermodynamiques ?
- Est-ce que je sais interpréter le signe de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$?
- Est-ce que je sais prévoir le signe de l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^0$?
- Est-ce que je connais la relation entre enthalpie libre standard $\Delta_r G^0$, enthalpie standard $\Delta_r H^0$ et entropie standard $\Delta_r S^0$ de réaction ?

Applications du 1er principe à l'étude des transformations physico-chimiques

- Est-ce que je connais la formule permettant de déterminer le transfert thermique associé à une transformation chimique en réacteur monobare isotherme (en fonction de l'enthalpie standard $\Delta_r H^0$ et de l'avancement final de la réaction ξ_f ?
- Est-ce que je connais la méthode permettant de déterminer la variation de température maximale en réacteur adiabatique monobare ?