

Application du premier principe de la thermodynamique aux systèmes en réaction chimique

Cadre d'étude Système fermé S, siège de réactions chimiques : les réactions chimiques seules sont à l'origine de la modification de composition du système.

But : Analyse des effets énergétiques associés aux réactions chimiques

Modèles de transformations étudiées

- Les transformations étudiées sont en général monothermes : les échanges énergétiques se font entre le système chimique et une seule source de chaleur (le milieu extérieur par exemple).

Deux types de transformations sont couramment rencontrées

transformations **monobares** et **monothermes** : le système évolue à pression extérieure constante (le réacteur est ouvert à la pression atmosphérique par exemple)

transformations **isochores** et **monothermes** : le système évolue à volume constant (dans un réacteur fermé indéformable)

- Pour les mesures des transferts thermiques, les réactions sont effectuées dans un calorimètre - réacteur **adiabatique** - : l'évolution peut être adiabatique et monobare ou adiabatique et isochore

Acquis utilisés

Chimie : équation bilan et avancement réactionnel associé

Thermodynamique :

L'état du système S sera caractérisé par deux variables d'état "physiques" indépendantes - on choisit en général T et P ou T et V - et par n variables d'état "chimiques" définissant sa composition : les quantités de matière, n_i , de chaque constituant, A_i , du système : $\mathbf{X}(T, P, n_i)$.

Premier principe de la thermodynamique appliqué à S fermé : $\Delta U = W + Q$ avec $W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} \cdot dV$

Evolution isochore de S : $\Delta U = Q_v = U_{\text{final}} - U_{\text{initial}}$

Evolution monobare de S entre deux états d'équilibre mécanique avec le M.E. : $\Delta H = Q_p = H_f - H_i$

I- Energie interne et enthalpie d'un système fermé en réaction chimique

A- Corps pur monophasé (rappels)

En phase gazeuse

Pour n moles $U(T, P)$ et $H(T, P)$

Dans le cas d'un gaz parfait $U(T)$ et $H(T)$

Avec $U = n \cdot U_m$ et $H = n \cdot H_m$ U_m et H_m : énergie interne et enthalpie molaires

En phase condensée

En première approximation $U_m(T)$ et $H_m(T)$

Quel que soit l'état :

$$C_{mv} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_v \underset{\text{si } U_m(T)}{=} \frac{dU_m(T)}{dT} \quad \text{et} \quad C_{mp} = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p \underset{\text{si } H_m(T)}{=} \frac{dH_m(T)}{dT}$$

B- Mélange constitué de composants A_i (n_i moles) appartenant à une phase donnée

Soit A_i un CONSTITUANT DANS UN MELANGE et Z la grandeur extensive d'étude, qui dépend toujours de T, P et des $\{n_j\}$: quantités de matière de tous les constituants du système. Intéressons-nous de nouveau à la contribution du constituant A_i dans l'expression de Z .

La situation est beaucoup plus délicate car **les interactions de A_i avec les autres espèces chimiques présentes dans sa phase modifient ses caractéristiques par rapport à la situation de corps pur**. L'extensivité de Z permet encore d'écrire Z comme une somme de contributions associées aux différents constituants, mais les grandeurs molaires associées à ces constituants ne sont plus celles du corps pur et dépendent de la composition exacte du mélange :

$$Z(T, P, \{n_j\}) = \sum_i n_i \times Z_{i,m}(T, P, \{x_j\}) \quad \text{avec} \quad Z_{i,m}(T, P, \{x_j\}) \neq Z_{i,m}^*(T, P)$$

Cas d'un mélange idéal / d'une solution idéale.

- Définition et propriétés :

Un mélange idéal / une solution idéale est un système chimique tel que $\forall A_i$ et $\forall \{x_j\}$:

$$U_{i,m}(T, P, \{x_j\}) \quad \text{et} \quad V_{i,m}(T, P, \{x_j\}) \quad \text{sont indépendants des } \{x_j\}$$

$$\text{mais } S_{i,m}(T, P, \{x_j\}) \quad \text{dépend des } \{x_j\}$$

$$\text{Alors, } H_{i,m}(T, P, \{x_j\}) = U_{i,m} + P \times V_{i,m} \quad \text{est également indépendant des } \{x_j\}$$

Dans le cadre du programme, **toutes les mélanges considérés sont supposés idéaux** et on dit alors que le système est idéal. Cela constitue une grosse simplification pour les calculs énergétiques et donc pour l'application du 1^{er} principe, mais pas pour les calculs entropiques et l'application du second principe...

- Les mélanges pouvant être supposés approximativement idéaux sont les suivants :

↞ *Un mélange de gaz à basse pression assimilable à un mélange « idéal » de gaz parfaits.*

Si les interactions intermoléculaires tendent vers zéro, chaque gaz se comporte dans le mélange comme s'il était seul et la présence d'autres constituants en composition variable n'affecte pas $U_{i,m}$ et $V_{i,m}$.

$$U(T, n_i) = \sum_i n_i \cdot U_{m,i}(T) \qquad H(T, n_i) = \sum_i n_i \cdot H_{m,i}(T) = U(T, n_i) + \left(\sum_i n_i \right) \cdot R \cdot T$$

↞ *Une solution liquide (ou un alliage solide) d'espèces chimiques de structure très voisine.*

Si les interactions intermoléculaires sont quasi identiques entre deux molécules d'une même espèce et deux molécules différentes, chaque constituant est quasiment à l'état de corps pur du point de vue des interactions (il « ne voit pas » qu'il est dans un mélange).

Ex : benzène – toluène. Contre-exemple : eau – éthanol !

↞ *Une solution avec un solvant en excès et des solutés très dilués.*

D'une part, le solvant en large excès est quasiment à l'état de corps pur ; d'autre part, une molécule d'un soluté n'interagit quasiment qu'avec le solvant en excès (la probabilité d'interaction avec une molécule d'un autre soluté ou d'une molécule identique est quasi nulle) et « voit » donc un environnement de composition invariable.

Du point de vue des interactions, tout se passe comme si on avait $x_{\text{solvant}} = x_1 \approx 1$ et $x_i \approx 0$ pour les solutés, SITUATION IDEALE APPELEE « SOLUTION INFINIMENT DILUEE ».

C- Etats standards

C1- Etat standard d'un constituant

- $\forall$ l'état physique du corps considéré, **les états standard** correspondent à la **pression standard $P^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$**
- L'état standard d'un constituant dépend de son état physique à la température considérée.
 - **corps à l'état gazeux** : pur ou dans un mélange, à la **température T**, l'état standard d'un constituant gazeux est **l'état de gaz parfait associé, à la même température T et sous la pression standard P^0**
 - **corps à l'état condensé** : solide ou liquide, pur ou dans un mélange, l'état standard de ce constituant à la **température T** est l'état de ce **corps pur dans le même état physique à la température T et sous la pression standard P^0** .

Remarques : 1- L'état standard peut être un état hypothétique ($\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ à 50°C)

2- Etat standard d'un composé dans une solution

- le composé est le solvant : son état standard correspond au corps pur à l'état liquide sous la pression P^0 , à la température considérée.
- le composé est un soluté : son état standard correspond à l'état hypothétique de ce soluté à la molalité standard $m^0 = 1 \text{ mol.kg}^{-1}$, sous la pression P^0 , à la température T, les interactions entre particules étant supposées nulles (cas d'une solution infiniment diluées)
Pour les ions ou les molécules en solution aqueuse, on choisit souvent comme référence $c^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

C2- Etat standard de référence d'un élément chimique

Cas général : **L'état standard de référence d'un élément à la température T est l'état standard du corps pur simple le plus stable , dans l'état physique le plus stable à cette température.**

Exemple : état standard de référence des halogènes à 298 K :

Fluor : F_2 à l'état gazeux chlore : Cl_2 à l'état gazeux brome : Br_2 à l'état liquide iode : I_2 à l'état solide

Pour un élément donné, il existe un seul état standard de référence à une température T, mais plusieurs états standard.

Exceptions : * Pour les éléments dont le corps simple a une température d'ébullition sous 1 bar inférieure à 25°C , l'état standard de référence est, à toute température, le gaz parfait diatomique sous un bar. C'est le cas de l'hydrogène, de l'oxygène, du chlore, de l'azote ..

* Pour le carbone, l'état standard de référence est le graphite à toute température.

C3- Système chimique standard - enthalpie standard et énergie interne standard d'un système

On désigne par système chimique standard, associé à un système chimique réel, le système imaginaire dans lequel tous les constituants sont dans leur état standard, c'est à dire supposés purs sous la pression P^0 . (interactions mutuelles nulles)

On désigne par énergie interne standard U^0 et enthalpie standard H^0 d'un système, les valeurs de l'énergie interne et de l'enthalpie du système standard associé au système chimique réel:

$$U^0(T, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots) = \sum_i n_i \cdot U_{m,i}^0(T) \quad \text{et} \quad H^0(T, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots) = \sum_i n_i \cdot H_{m,i}^0(T)$$

Pour les systèmes étudiés cette année, nous ferons les approximations données en I-B- (gaz assimilés à des gaz parfaits et phases condensées pures de volume constant). On peut alors confondre l'énergie interne du système U et U^0 de même que H et H^0 :

$$U(T, V, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots) \approx U^0(T, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots) = \sum_i n_i \cdot U_{m,i}^0(T)$$

$$H(T, P, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots) \approx H^0(T, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots) = \sum_i n_i \cdot H_{m,i}^0(T)$$

II- Enthalpie - Energie interne de réaction

A- Définition générale d'une grandeur de réaction

Soit

- un système chimique S, fermé auquel est attachée l'équation bilan $\sum_i \nu_i B_i = 0$
- une grandeur X -fonction d'état -, homogène de degré 1 par rapport aux quantités de matière n_i de B_i , c'est à dire vérifiant la relation $X(T,P,\lambda n_i) = \lambda \cdot X(T,P,n_i)$ (U , H vérifient cette propriété)

Dans un état donné $X(T,P,n_i)$ or $n_i = n_{i,0} + \nu_i \cdot \xi$, la grandeur X est fonction des paramètres « physiques » T , P et de l'avancement ξ .

$$X(T,P,\xi) \quad dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_{P,\xi} \cdot dT + \left(\frac{\partial X}{\partial P} \right)_{T,\xi} \cdot dP + \left(\frac{\partial X}{\partial \xi} \right)_{T,P} \cdot d\xi$$

Par définition, on désigne par grandeur X de réaction, notée $\Delta_r X$ la dérivée partielle de X par rapport à l'avancement ξ à T et P constants

$$\Delta_r X = \left(\frac{\partial X}{\partial \xi} \right)_{T,P}$$

Cette grandeur traduit l'influence de l'avancement de la réaction sur la grandeur X.

Une grandeur de réaction est une grandeur :

- **intensive** et s'exprime en $u_X \cdot \text{mol}^{-1}$ (u_X : unité de X)
- **attachée à une équation bilan** (si les coefficients stœchiométriques sont $\times$ par α , les grandeurs de réaction sont $\times$ par α)
- dépend de l'état physique des constituants (bien préciser cet état en utilisant les notations (s), (l) ou (g))
- instantanée (dans le cas général) car $\Delta_r X(T,P,\xi)$

Attention : Le symbole Δ_r représente l'opérateur $\left(\frac{\partial}{\partial \xi} \right)_{T,P}$, à ne pas confondre avec le symbole Δ qui représente une

variation : $\Delta X = X(T_2, P_2, \xi_2) - X(T_1, P_1, \xi_1)$. Par exemple : $X(T_e, P_e, \xi_2) - X(T_e, P_e, \xi_1) = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \Delta_r X(T_e, P_e, \xi) \cdot d\xi$

Exemples : énergie interne de réaction : $\Delta_r U = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,P}$; enthalpie de réaction : $\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P}$; unité S.I. : $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

B- Energie interne, enthalpie standard de réaction

B1- définition

Les grandeurs standard de réactions sont les grandeurs de réaction associées au système chimique dans l'état standard .

$$X^0(T, n_i) = \sum_i n_i \cdot X_{m,i}^0(T) = \sum_i (n_{i,0} + \nu_i \cdot \xi) X_{m,i}^0(T)$$

$$\Delta_r X^0(T) = \left(\frac{\partial X^0}{\partial \xi} \right)_T = \sum_i \nu_i \cdot X_{m,i}^0(T)$$

soit

$$\Delta_r X^0(T) = \sum_i \nu_i \cdot X_{i,m}^0(T)$$

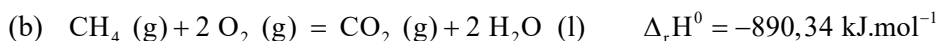
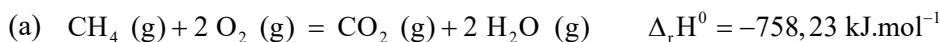
Energie interne standard de réaction

$$\Delta_r U^0(T) = \left(\frac{\partial U^0}{\partial \xi} \right)_T = \sum_i \nu_i \cdot U_{m,i}^0(T)$$

Enthalpie standard de réaction

$$\Delta_r H^0(T) = \left(\frac{\partial H^0}{\partial \xi} \right)_T = \sum_i \nu_i \cdot H_{m,i}^0(T)$$

Exemple : A 25C pour les réactions



Signification :

(a) :

$$\Delta_r H^0(298 \text{ K}) = \underbrace{(1 \times H_m^0(\text{CO}_2 (\text{g}), 298 \text{ K}) + 2 \times H_m^0(\text{H}_2\text{O} (\text{g}), 298 \text{ K}))}_{\text{enthalpie standard du mélange des produits dans leur état standard en quantité égale aux coefficients stoechiométriques de l'équation bilan}} - \underbrace{(1 \times H_m^0(\text{CH}_4 (\text{g}), 298 \text{ K}) + 2 \times H_m^0(\text{O}_2 (\text{g}), 298 \text{ K}))}_{\text{enthalpie standard du mélange des réactifs dans leur état standard en quantité égale aux coefficients stoechiométriques de l'équation bilan}}$$

(b) :

$$\Delta_r H^0(298 \text{ K}) = \underbrace{(1 \times H_m^0(\text{CO}_2 (\text{g}), 298 \text{ K}) + 2 \times H_m^0(\text{H}_2\text{O} (\text{l}), 298 \text{ K}))}_{\text{enthalpie standard du mélange des produits dans leur état standard en quantité égale aux coefficients stoechiométriques de l'équation bilan}} - \underbrace{(1 \times H_m^0(\text{CH}_4 (\text{g}), 298 \text{ K}) + 2 \times H_m^0(\text{O}_2 (\text{g}), 298 \text{ K}))}_{\text{enthalpie standard du mélange des réactifs dans leur état standard en quantité égale aux coefficients stoechiométriques de l'équation bilan}}$$

Se généralise à toute équation bilan.

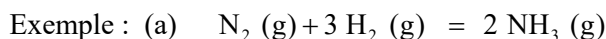
Remarque : En général, les grandeurs de réaction et les grandeurs standard correspondantes sont différentes.

Cependant, pour les systèmes étudiés cette année on peut confondre U^0 et U ainsi que H^0 et H . Il sera donc possible de confondre $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r H$ d'une part, et d'autre part $\Delta_r U^0$ et $\Delta_r U$ **B2- Relation entre $\Delta_r H^0(T)$ et $\Delta_r U^0(T)$: comparer $H_m^0(B_i, T)$ et $U_m^0(B_i, T)$**

- Si B_i appartient à une phase gazeuse : $H_{m,i}^0(T) = U_{m,i}^0(T) + R.T$
- Si B_i appartient à une phase condensée : $H_{m,i}^0(T) = U_{m,i}^0(T)$ (volume molaire négligeable)

$$\Delta_r H^0(T) = \sum_i \nu_i \cdot H_{m,i}^0(T) = \sum_i \nu_i \cdot U_{m,i}^0(T) + \sum_{k \text{ gaz}} \nu_k \cdot R.T$$

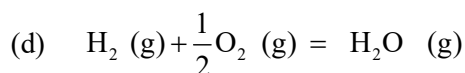
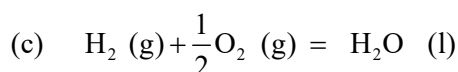
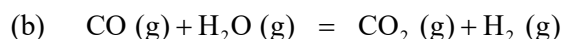
$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r U^0(T) + \left(\sum_{k \text{ gaz}} \nu_k \right) \cdot R.T$$



à 400°C $\Delta_r H^0 = -109,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

pour cette E.B. : $\sum_{k \text{ gaz}} \nu_k = -2$:

$$\Delta_r U^0(673 \text{ K}) = \Delta_r H^0(673 \text{ K}) - (-2).RT = -109,0.10^3 + 2 \times 8,314 \times 673 = -97,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

**B3- Variations de $\Delta_r H^0$ et de $\Delta_r U^0$ avec la température : Relations de Kirchhoff**

- $\Delta_r H^0(T) = \sum_i \nu_i \cdot H_{m,i}^0(T) \Rightarrow \frac{d\Delta_r H^0(T)}{dT} = \sum_i \nu_i \cdot \frac{dH_{m,i}^0(T)}{dT} = \sum_i \nu_i \cdot C_{p,m,i}^0(T) = \Delta_r C_p^0$
- $\Delta_r U^0(T) = \sum_i \nu_i \cdot U_{m,i}^0(T) \Rightarrow \frac{d\Delta_r U^0(T)}{dT} = \sum_i \nu_i \cdot \frac{dU_{m,i}^0(T)}{dT} = \sum_i \nu_i \cdot C_{v,m,i}^0(T) = \Delta_r C_v^0$

Conclusion : Lois de Kirchhoff

$$\frac{d\Delta_r H^0(T)}{dT} = \sum_i \nu_i \cdot C_{p,m,i}^0(T) = \Delta_r C_p^0$$

$$\frac{d\Delta_r U^0(T)}{dT} = \sum_i \nu_i \cdot C_{v,m,i}^0(T) = \Delta_r C_v^0$$

- Pour les gaz, on donne en général $C_{p,m}^0(T)$, $C_{v,m}^0(T)$ déduit de la relation de Mayer $C_{p,m}^0(T) - C_{v,m}^0(T) = R$
- Pour les phases condensées on donne $C_{p,m}^0(T)$.

Remarque - $\Delta_r C_p^0$ est souvent faible (voir exercices); si l'on travaille dans un domaine restreint de température et en l'absence de changement d'état, on pourra considérer $\Delta_r H^0(T) \approx \Delta_r H^0(T_0)$: **approximation d'Ellingham**

III- Effets thermiques d'une réaction

A- Système évoluant de manière monotherme et à pression extérieure constante

Les différents constituants réagissent selon la réaction chimique d'équation bilan $\sum_i \nu_i B_i = 0$

$$\text{état 1} \left\{ \begin{array}{l} T_1 = T_{\text{ext}} = T \\ P_1 = P_{\text{ext}} = P \\ \xi_1 \end{array} \right. \xrightarrow{\text{évolution monobare (} P_{\text{ext}} = \text{cste)}} \text{état 2} \left\{ \begin{array}{l} T_2 = T_{\text{ext}} = T \\ P_2 = P_{\text{ext}} = P \\ \xi_2 \end{array} \right.$$

Les états 1 et 2 sont des états **d'équilibre mécanique et thermique avec le milieu extérieur**.

Premier Principe (à S) : $\Delta H = Q_p = H(T, P, \xi_2) - H(T, P, \xi_1) = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} d\xi = \int_{\xi_1}^{\xi_2} (\Delta_r H) d\xi$

- On travaillera uniquement sur des systèmes chimiques « idéaux » - systèmes chimiques standards- , alors $\Delta_r H = \Delta_r H^0(T)$ est indépendant de l'avancement ξ : $Q_p = \Delta_r H^0(T) \cdot (\xi_2 - \xi_1)$

Remarque : souvent $\xi_1 = 0$, pour un avancement ξ : $Q_p = \Delta_r H^0(T) \cdot \xi$

et si la réaction est quantitative : $\xi = \xi_{\text{max}}$

- Si $\Delta_r H^0 < 0$: le système fournit - $Q_p > 0$ au milieu extérieur, la réaction est dite **exothermique** ;
Si $\Delta_r H^0 > 0$: le système reçoit $Q_p > 0$ du milieu extérieur, la réaction est dite **endothermique**.

B-Système chimique évoluant en réacteur isochore et monotherme

$$\text{état 1} \left\{ \begin{array}{l} T_1 = T_{\text{ext}} = T \\ V_1 = V, P_1 \\ \xi_1 \end{array} \right. \xrightarrow{\text{évolution isochore (} V = \text{cste)}} \text{état 2} \left\{ \begin{array}{l} T_2 = T_{\text{ext}} = T \\ V_2 = V, P_2 \\ \xi_2 \end{array} \right.$$

Premier Principe (à S) : $\Delta U = Q_v = U(T, V, \xi_2) - U(T, V, \xi_1) = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,V} d\xi$

- Dans le cas général : $\left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,V} \neq \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,P}$
- Pour les systèmes « idéaux » (cas étudiés cette année) $U(T, n_i)$ est indépendant de V et $U \approx U^0(T)$
Alors $Q_v = \Delta_r U^0(T) \cdot (\xi_2 - \xi_1)$ Mêmes remarques que pour Q_p

C- Température de flamme - Température d'explosion

Pour un système siège de réactions chimiques, les échanges thermiques entre le système et le milieu extérieur s'expriment simplement en fonction des enthalpies de réaction dans le cas où le système chimique est dans les états initiaux et finaux en **équilibre thermique avec le milieu extérieur** à la température T_e . Cela suppose qu'il a fallu attendre suffisamment longtemps pour que les échanges thermiques s'effectuent.

On peut considérer un autre cas extrême, celui d'une réaction exothermique, **très rapide**, type combustion où le système n'a pas le temps d'effectuer de transfert thermique avec le milieu extérieur. Son évolution est alors **adiabatique**. La température alors atteinte par le système est la température maximale que l'on peut obtenir.

La température obtenue est dite

- **température de flamme** (adiabatique) si la réaction chimique a lieu à pression constante.
- **température d'explosion** (adiabatique) si la réaction chimique a lieu à volume constant.

Le principe du calcul de la température de flamme (ou d'explosion) est le même que celui utilisé pour la détermination de $\Delta_r H$ par calorimétrie dans le paragraphe suivant; l'inconnue est dans ce cas la température finale.

Remarque : Dans la réalité la température finale du système est comprise entre celle du milieu extérieur et la température de flamme (ou d'explosion).

IV- Détermination des enthalpies et énergies internes de réaction

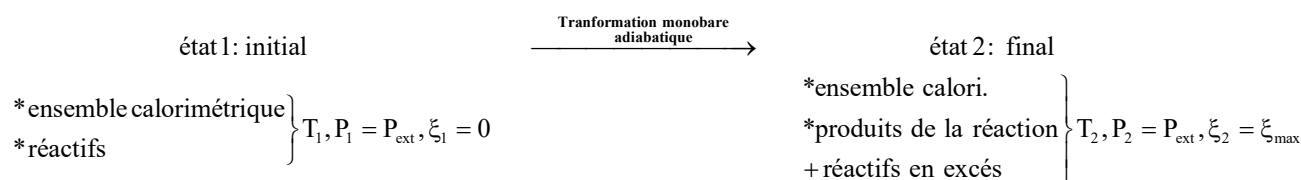
A- Expérimentalement :

Par calorimétrie : détermination de Q_p ou Q_v permet d'accéder à $\Delta_r H \approx \Delta_r H^0$ ou à $\Delta_r U \approx \Delta_r U^0$

Condition : le système chimique doit être siège d'une seule réaction totale et rapide.

Exemple de réalisation : à pression extérieure constante

S = système chimique + ensemble calorimétrique



$$\text{transformation monobare adiabatique : } \Delta H = H_f - H_i = Q_p = 0$$

Le principe est de séparer transformation physique et transformation chimique

Imaginons un état fictif (selon les données) :

- état fictif (a) : composition chimique de S = celle de l'état final soit $\xi_a = \xi_{\text{max}}$ mais $T_a = T_1$ et $P_a = P_1 = P_{\text{ext}}$

$$H_f - H_i = 0 = H_f - H_a + H_a - H_i \quad \text{avec} \quad H_a - H_i = \Delta_r H^0(T_1) \times \xi_{\text{max}} \quad \text{et} \quad H_f - H_a = \int_{T_1}^{T_2} \Gamma_{p,f}(\xi_{\text{max}}) . dT$$

$\Gamma_{p,f}(\xi_2)$ = capacité thermique du système chimique **fermé et de composition constante** constitué par l'ensemble calorimétrique et les produits de la réaction (+ éventuellement les réactifs en excès).

$$0 = \int_{T_1}^{T_2} \Gamma_{p,f}(\xi_2) . dT + \Delta_r H^0(T_1) \times \xi_{\text{max}} \quad \text{accès à } \Delta_r H^0(T_1)$$

- état fictif (b) : composition chimique de S = celle de l'état initial soit $\xi_b = 0$ mais $T_b = T_2$ et $P_b = P_1 = P_{\text{ext}}$

$$H_f - H_i = 0 = H_f - H_b + H_b - H_i \quad \text{avec} \quad H_b - H_f = \Delta_r H^0(T_2) \times \xi_{\text{max}} \quad \text{et} \quad H_b - H_i = \int_{T_1}^{T_2} \Gamma_{p,i}(\xi=0).dT$$

$\Gamma_{p,i}(\xi=0)$ = capacité thermique du système chimique **fermé et de composition constante** constitué par l'ensemble calorimétrique et les réactifs introduits

$$0 = \Delta_r H^0(T_2) \times \xi_{\text{max}} + \int_{T_1}^{T_2} \Gamma_{p,i}(\xi=0).dT \quad \text{accès à } \Delta_r H^0(T_2)$$

B- A partir de données thermiques : Loi de Hess

Pour l'équation bilan E.B. $\sum_i \nu_i B_i = 0 \quad \Delta_r H^0(T) = \sum_i \nu_i . H_{m,i}^0(T)$

Conséquences :

- Si on $\times$ par α les coefficients stœchiométriques : E.B. : $\sum_i \alpha \nu_i B_i = 0 \quad \Delta_r H^0(T) = \alpha . \Delta_r H^0(T)$
- Si une E.B. est une combinaison linéaire d'équations bilan E.B._k d'enthalpie réactionnelle standard $\Delta_r H_{k}^0(T)$: E.B. = $\alpha_1 . \text{E.B.}_1 + \alpha_2 . \text{E.B.}_2 + \dots + \alpha_k . \text{E.B.}_k + \dots$ l'enthalpie standard de cette réaction s'obtient à partir des enthalpies standard des différentes réactions à la **même température** par une combinaison linéaire faisant intervenir les mêmes coefficients :

loi de Hess

$$\Delta_r H^0(T) = \sum_k \alpha_k . \Delta_r H_k^0(T)$$

Exemple : (a) $\text{C (s)} + \text{O}_2 \text{ (g)} = \text{CO}_2 \text{ (g)} \quad \Delta_r H_a^0(298\text{K}) = -393,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$

(b) $\text{CO (g)} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \text{ (g)} = \text{CO}_2 \text{ (g)} \quad \Delta_r H_b^0(298\text{K}) = -283 \text{ kJ.mol}^{-1}$

(c) $\text{C (s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \text{ (g)} = \text{CO (g)} \quad \Delta_r H_c^0(298\text{K}) = ?$

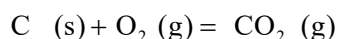
C- Grandeurs tabulées : enthalpies standard de formation

C1- Définition

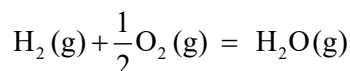
L'enthalpie standard de formation, à la température T, d'une espèce chimique X dans un état donné, est la variation d'enthalpie réactionnelle standard associée à la formation d'une mole de X à partir des éléments qui la compose pris dans leur état standard de référence à la température T.

Notation : $\Delta_f H^0(X)$ à T

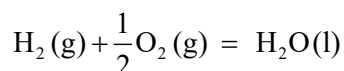
Exemples : enthalpie de formation de $\text{CO}_2 \text{ (g)}$ associée à E.B.



enthalpie de formation de $\text{H}_2\text{O (g)}$ associée à E.B.



enthalpie de formation de $\text{H}_2\text{O (l)}$ associée à E.B.



C2- Conséquences

- Par définition même, **pour les corps purs simples dans leur état standard de référence $\Delta_f H^0 = 0$**
exemples : $\Delta_f H^0(\text{O}_2(\text{g})) = 0 \text{ J.mol}^{-1} \quad \forall T$; $\Delta_f H^0(\text{C}(\text{s, grap})) = 0 \text{ J.mol}^{-1} \quad \forall T$ mais $\Delta_f H^0(\text{C}(\text{g})) \neq 0 \text{ J}$
- Utilisation de la loi de Hess
Toute équation bilan E.B. est obtenue par combinaison linéaire des équations bilan de formation des différentes espèces y participant : $E.B. = \sum_i \nu_i \cdot B_i = \sum_i \nu_i \cdot E.B_f(B_i)$

$$\Delta_r H^0(T) = \sum_i \nu_i \cdot \Delta_f H^0(B_i, T)$$

V- Enthalpie standard de réaction et changement d'état

A- Changement d'état et enthalpie de changement d'état

Soit un corps pur A en équilibre sous deux phases. Si la pression est imposée ($P = P_{\text{ext}}$), la température reste constante au cours du changement d'état (voir isothermes du corps pur).

A l'équilibre : $A_{\varphi_1} \rightleftharpoons A_{\varphi_2} \quad T_{\text{eq}} = f(P_{\text{eq}}) \quad (\text{ou } P_{\text{eq}} = g(T_{\text{eq}}))$.

On désigne par enthalpie molaire de transition de phase (ou chaleur latente molaire de changement d'état), l'énergie thermique fournie à une mole de corps pur A pour provoquer, à T et P constants, sont changement d'état de la phase 1 à la phase 2.

	$A_{\varphi_1} \rightleftharpoons A_{\varphi_2}$	$\Delta_{\varphi_1 \rightarrow \varphi_2} H_m(T) = L_{m,1 \rightarrow 2}(T) = H_m(A_{\varphi_2}, T, P) - H_m(A_{\varphi_1}, T, P)$
fusion	$A_s \rightleftharpoons A_l$	$\Delta_{\text{fus}} H_m(T) = L_{m,\text{fus}}(T) = H_m(A_l, T, P) - H_m(A_s, T, P)$
sublimation	$A_s \rightleftharpoons A_g$	$\Delta_{\text{sub}} H_m(T) = L_{m,\text{sub}}(T) = H_m(A_g, T, P) - H_m(A_s, T, P)$
vaporisation	$A_l \rightleftharpoons A_g$	$\Delta_{\text{vap}} H_m(T) = L_{m,\text{vap}}(T) = H_m(A_g, T, P) - H_m(A_l, T, P)$

Remarques :

1- On utilise également l'enthalpie massique de transition de phase (chaleur latente massique) notée $\Delta_{1 \rightarrow 2} h$, relative à la transformation de l'unité de masse de A : $\Delta_{1 \rightarrow 2} H_m(T) = M \cdot \Delta_{1 \rightarrow 2} h(T)$ M = masse molaire de A.

2- $\Delta_{2 \rightarrow 1} H_m(T) = - \Delta_{1 \rightarrow 2} H_m(T)$

$$\Delta_{\text{sol}} H_m(T) = - \Delta_{\text{fus}} H_m(T)$$

$$\Delta_{\text{liq}} H_m(T) = - \Delta_{\text{vap}} H_m(T)$$

$$\Delta_{\text{cond}} H_m(T) = - \Delta_{\text{sub}} H_m(T)$$

On ne donne, en général, que les chaleurs latentes de fusion, vaporisation ou sublimation qui sont positives.

3- Lorsque les constituants sont dans leur état standard : $P = P^0$ et $T = T_{\text{eq}}(P^0)$, on utilise toujours la notation

$$\Delta_{1 \rightarrow 2} H_m^0 = L_{m,1 \rightarrow 2}^0$$

4- Energie interne molaire de transition de phase :

$$A_{\varphi_1} \rightleftharpoons A_{\varphi_2} \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta_{1 \rightarrow 2} U_m(T) = U_m(A_{\varphi_2}, T, P) - U_m(A_{\varphi_1}, T, P) \\ = H_m(A_{\varphi_2}, T, P) - H_m(A_{\varphi_1}, T, P) - (P \cdot V_{m,2} - P \cdot V_{m,1}) = \Delta_{1 \rightarrow 2} H_m(T) - P \cdot (V_{m,2} - V_{m,1}) \end{array} \right. \quad \text{avec } H = U + P \cdot V$$

$V_{m,2}$ et $V_{m,1}$ représentant les volumes molaires de A à T_{eq} et P_{eq} dans les états 1 et 2. Le volumes molaire d'une phase condensée sera négligé devant celui de la phase gazeuse.

L'énergie interne massique de transition de phase est, elle, relative à l'unité de masse de A..

B- Enthalpie standard de réaction et changement d'état

La loi de Kirchhoff permet d'obtenir l'enthalpie standard de réaction en fonction de la température lorsque tous les

constituants restent dans le même état physique : $\Delta_r H^0(T_2) = \Delta_r H^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \left(\sum_i \nu_i \cdot C_{p,m,i}^0(T) \right) dT$

Supposons qu'à une température T_c comprise entre T_1 et T_2 l'un des constituants, B_k subisse un changement d'état :

$B_{k,\varphi 1} \rightarrow B_{k,\varphi 2}$.

A la température T_c , avant le changement d'état : $\Delta_r H_a^0(T_c) = \sum_i \nu_i \cdot H_{m,i}^0(T_c) = \sum_{i \neq k} \nu_i \cdot H_{m,i}^0(T_c) + \nu_k H_{m,k,\varphi 1}^0(T_c)$

A la température T_c , après le changement d'état :

$$\Delta_r H_b^0(T_c) = \sum_{i \neq k} \nu_i \cdot H_{m,i}^0(T_c) + \nu_k H_{m,k,\varphi 2}^0(T_c) = \sum_{i \neq k} \nu_i \cdot H_{m,i}^0(T_c) + \nu_k \left[H_{m,k,\varphi 1}^0(T_c) + \Delta_{\varphi 1, \varphi 2} H_m^0(B_k) \right]$$

A la température T_c , l'enthalpie standard de réaction subit une discontinuité égale à $\nu_k \cdot \Delta_{\varphi 1, \varphi 2} H_m^0(B_k)$

Lorsque l'on augmente la température, les changement d'état mis en jeu sont endothermiques

($\Delta_{\text{fus}} H_m > 0$; $\Delta_{\text{vap}} H_m > 0$; $\Delta_{\text{sub}} H_m > 0$) ;

Si B_k subissant le changement d'état à la température T_c est un réactif ($\nu_k < 0$) l'enthalpie de réaction diminue brusquement.

Si B_k subissant le changement d'état à la température T_c est un produit ($\nu_k > 0$) l'enthalpie de réaction augmente brusquement.

Remarque : Ce qui précède est également valable si un constituant subit une transformation allotropique (changement de structure cristalline d'un solide par exemple)