

Ch ThCh 1 – Application du premier principe à la transformation chimique
I. Rappels et définitions
1) Système et milieu extérieur, système isolé, fermé, ouvert

Un **système** est un ensemble de corps appartenant à un domaine de l'espace délimité par une surface fermée. Ce qui n'appartient pas au système constitue le **milieu extérieur**.

Le système est **isolé** lorsqu'il n'échange ni matière ni énergie avec le milieu extérieur. Il est **fermé** lorsqu'il n'échange que de l'énergie mais pas de matière. Lorsqu'il est **ouvert** il peut échanger de la matière et de l'énergie.

2) Grandeur intensive, grandeur extensive

Une **grandeur extensive**, associée à un système, est une grandeur proportionnelle à la quantité de matière contenue dans le système.

Exemples : masse m , volume V , charge électrique q , énergie interne U , entropie S ...

Une **grandeur intensive** est une grandeur indépendante de la quantité de matière contenue dans le système. Elle est définie en chaque point du système.

Exemples : pression P , température T , masse volumique ρ , concentration C ...

Une grandeur intensive est **uniforme** lorsque sa valeur est indépendante du point considéré.

3) Phase

Une **phase** est une région dans laquelle toutes les grandeurs intensives sont des fonctions continues des coordonnées de l'espace. Un mélange de gaz constitue une phase unique. Un mélange de deux liquides constitue une seule phase si les liquides sont miscibles et deux phases dans le cas contraire.

Lorsque toutes les grandeurs intensives caractéristiques d'une phase sont uniformes, elle est dite **homogène**. Dans le cas contraire, elle est **inhomogène**. Un système **hétérogène** est constitué de plusieurs phases.

4) Constituant physico-chimique

On appelle constituant une entité représentée par une formule chimique : O , O_2 , O^{2-} , H_2O ...

Un constituant physico-chimique est un **constituant dont on a précisé l'état physique** ou la phase dans laquelle il se trouve : $O_{2(l)}$, $O_{2(g)}$.

5) Variables d'état, fonctions d'état

Les **variables d'état** sont les grandeurs extensives ou intensives indépendantes dont la connaissance suffit pour définir l'état macroscopique du système à l'équilibre.

Les grandeurs d'état non choisies comme variables d'état constituent les **fonctions d'état** ; elles se déduisent des variables d'état par des **équations d'état**.

Exemple : système formé par n moles de gaz parfait à la température T occupant un volume V . Les grandeurs n , V et T peuvent être choisies comme variables d'état. La pression P est alors une fonction d'état donnée par l'équation d'état du gaz parfait : $PV=nRT$.

Différentielle d'une fonction d'état Y : elle est donnée par la relation

$$dY = \sum_i \left(\frac{\partial Y}{\partial z_i} \right)_{z_{j \neq i}} dz_i$$

6) Transformation d'un système isobare, isotherme, isochore, adiabatique

Un système subit une transformation lorsqu'il passe d'un état 1 à un état 2.

Une transformation est :

- **Isobare**, si elle s'effectue à pression constante
- **Isotherme**, si elle s'effectue à température constante
- **Isochore**, si elle s'effectue à volume constant
- **Adiabatique**, si elle n'est accompagnée d'aucun transfert thermique avec le milieu extérieur

Variation des fonctions d'état : La variation d'une fonction d'état est indépendante du chemin suivi lors de la transformation. Elle ne dépend que des états 1 et 2 : $\Delta Y = Y(2) - Y(1)$.

Lors d'une transformation élémentaire (entre deux états très proches), sa petite variation est assimilée à sa différentielle **dY** .

Le travail W et le transfert thermique (ou la chaleur échangée) Q ne sont pas des fonctions d'état. Ils ne varient pas mais sont échangés entre les états 1 et 2. Lors d'une transformation élémentaire, le travail élémentaire et le transfert thermique élémentaire échangés ne sont pas des différentielles et sont notés **δW et δQ** .

7) Système en équilibre : équilibre thermique, mécanique, chimique, électrique

Un système est en équilibre s'il n'est le siège d'aucune transformation. Il est alors :

- En **équilibre thermique**, sa température est la même en tout point
- En **équilibre mécanique**, sa pression est la même en tout point
- En **équilibre chimique**, la composition chimique de chacune de ses phases est uniforme
- En **équilibre électrique**, le potentiel électrique est uniforme

Pour définir la pression (de tout le système), sa température, son potentiel électrique ou la composition chimique de ses phases, un système doit donc être en équilibre.

Mais il peut être mobile dans un référentiel donné, on dit souvent qu'il est en équilibre interne.

Définition des transformations quasi-statiques, réversibles et irréversibles :

Une **transformation quasi-statique** est une transformation hypothétique constituée par une suite continue d'états d'équilibre. Elle est par définition infiniment lente.

Une **transformation réversible** est une transformation quasi-statique telle que, si elle est réalisée en sens opposé, le système repasse par les mêmes états d'équilibre que dans le sens direct.

Une **transformation irréversible** est une transformation non réversible.

Toute transformation réelle est en pratique irréversible, la transformation réversible constitue un modèle idéal. Les réactions chimiques sont causes d'irréversibilité.

8) Avancement :

Soit un système fermé siège de la réaction chimique unique $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots = \nu'_1 B_1 + \nu'_2 B_2 + \dots$

On définit des **coefficients stœchiométriques algébriques** négatifs pour les réactifs et positifs pour les produits : $\nu_1 < 0$ et $\nu'_1 > 0$

Bilan de matière entre deux instants ou **tableau d'avancement** : exemple de la réaction $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} = 2NH_{3(g)}$

	N_2	+	$3H_2$	=	$2NH_3$
Quantité à $t=0$	$n_1(0)$		$n_2(0)$		$n_3(0)$
Quantité à t	$n_1(t) = n_1(0) - \xi$				

Définition de l'avancement ξ de la réaction :

Ce coefficient est indépendant du constituant i considéré, il caractérise le déroulement de la réaction dans le système étudié. Il est homogène à une quantité de matière.

On peut écrire les quantités de matière en fonction de ξ : $n_i(t) =$

et : $dn_i =$

II. Premier principe et enthalpie

1) Enoncé du premier principe

- Pour tout système macroscopique, on peut définir une **fonction d'état extensive**, homogène à une énergie, appelée **énergie interne** et notée U .

U est une énergie propre au système d'origine microscopique (énergie cinétique microscopique de translation-vibration-rotation + énergie potentielle d'interaction entre particules constitutives).

U peut varier à la suite d'échanges de matière ou d'énergie avec le milieu extérieur (travail et transfert thermique) :

Soit un système **fermé S**, **macroscopiquement au repos** dans le référentiel d'étude, effectuant une transformation entre deux états 1 et 2, sa variation d'énergie interne au cours de la transformation satisfait à la relation :

Où $W_{1 \rightarrow 2}$ est le travail macroscopique total **reçu** par le système de la part du milieu extérieur (travail des forces de pression + travail électrique ...)

Et $Q_{1 \rightarrow 2}$ est le transfert thermique **reçu** par le système de la part du milieu extérieur.

- Pour une transformation élémentaire

La notation d (d droit) rappelle que dU est une différentielle exacte (physiquement une petite variation), tandis que la notation δ (delta) représente seulement une petite quantité échangée car les grandeurs W et Q dépendent du chemin suivi (ce ne sont pas des fonctions d'état).

- Expression du travail : il est décomposé en $W = W_{\text{pression}} + W_{\text{utile}}$
 Travail des forces de pression $\delta W_{\text{pression}} = -P_{\text{ext}} dV$ où P_{ext} est la pression extérieure sur la surface du système.
 Travail utile (autre que W_{pression}), ce peut être un travail électrique (lors des réactions d'oxydoréduction)
 $\delta W_{\text{utile}} = Edq$ avec E une différence de potentiel et dq la charge électrique traversant le système.

2) Définition de l'enthalpie

Pour tout système macroscopique, on peut définir une **fonction d'état extensive**, homogène à une énergie, appelée enthalpie et notée H par

3) Capacités thermiques (ou capacités calorifiques)

Définition des capacités thermiques à volume constant $C_V(T)$ et à pression constante $C_P(T)$:

Elles dépendent de l'état physique du constituant. Elles sont pratiquement indépendantes de la pression. Elles augmentent avec la température mais on les suppose souvent indépendantes de T .

Pour une phase condensée (solide ou liquide) on confond C_p et C_v .

En chimie on utilise les capacités calorifiques molaires C_m :

Pour un corps pur $C_{Pm} =$

Pour un mélange $C_p =$

Pour un gaz parfait :

$\gamma =$, s'il est monoatomique $\gamma =$ diatomique $\gamma =$

$C_{Pm} - C_{Vm} =$, $C_{Vm} =$, $C_{Pm} =$

Ne pas confondre avec les capacités thermiques massiques : $C_{P \text{ massique}} =$

III. Etats standard d'un constituant et état standard de référence

1) Etats standard d'un constituant physico-chimique

Les états standard d'un constituant physico-chimique sont des états particuliers choisis avec les conventions ci-dessous :

- Ils sont tous pris à la **pression standard**, notée P^0 et fixée à $P^0 = 100000 \text{ Pa} = 1,00000 \text{ bar}$
- A chaque température correspond un état standard particulier, **il faut donc préciser la température** pour définir l'état standard considéré.
- L'état standard, à la température T , d'un constituant gazeux (pur ou dans un mélange) est l'état du **gaz parfait** associé, à la même température T et sous la pression standard P^0 .
- L'état standard, à la température T , d'un constituant dans un état condensé (liquide ou solide), pur ou dans un mélange, est l'état de ce **constituant pur**, à la même température T et sous la pression standard P^0 .

La notion d'état standard d'un constituant à la température T **n'implique pas que l'état physique de ce constituant soit le plus stable** à cette température. A 50°C on peut définir l'état standard de l'eau gazeuse ou de l'eau cristal ou de l'eau liquide.

2) Etat standard de référence d'un élément chimique

L'état standard de référence d'un élément, à la température T , est

Exemple : à 25°C l'état standard de référence de l'élément Brome est le dibrome liquide ;
à 100°C c'est le dibrome vapeur.

Cas particuliers :

Pour les éléments dont le corps simple a une température d'ébullition sous 1,0 bar inférieure à 25°C, l'état standard de référence est par convention, quelle que soit la température :

Le gaz parfait monoatomique pour les gaz nobles

Le gaz parfait diatomique pour les autres, par exemple pour les éléments hydrogène, azote, oxygène, fluor, chlore.

Pour le carbone l'état standard de référence est le graphite à toute température : $C_{(gr)}$

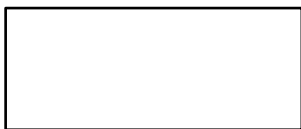
Il faut connaître les états standard de référence des éléments usuels : C, H, O, N ...

IV. Enthalpie standard de réaction

1) Définition d'une grandeur de réaction

Soit un système chimique en réaction chimique et X une grandeur extensive de ce système. La grandeur X est une fonction des paramètres physiques P, T et de l'avancement ξ .

On appelle grandeur X de réaction, et on note $\Delta_r X$, la dérivée partielle de X par rapport à ξ , les variables P et T étant bloquées :



Rem : La définition des grandeurs de réaction dépend de ξ donc de l'écriture de la réaction. Multiplier les coefficients stœchiométriques de la réaction par λ entraîne une multiplication par λ des grandeurs de réaction.

Exemple :

Le symbole Δ_r représente l'opérateur $\left(\frac{\partial}{\partial \xi} \right)_{T,P}$

A P et T constant, on peut calculer la variation de X entre les états (1)=(P,T, ξ_1) et (2)=(P,T, ξ_2) :

$$\Delta X_{1 \rightarrow 2} =$$

Attention $\Delta_r X$ et $\Delta X_{1 \rightarrow 2}$ n'ont pas la même dimension !

2) Enthalpie standard de réaction

- Pour un système fermé siège de la réaction chimique $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots = \nu'_1 B_1 + \nu'_2 B_2 + \dots$

Avec des coefficients stœchiométriques algébriques négatifs pour les réactifs et positifs pour les produits.

$$H^O = \sum_i (n_{i0} + \nu_i \xi) H_{m,i}^O(T) \quad \text{car } n_i = n_{i0} + \nu_i \xi$$

On en déduit par dérivation par rapport à ξ :

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

et

$$\Delta H_{1 \rightarrow 2}^O =$$

Unité :

3) Approximation d'Ellingham

On se placera dans l'approximation d'Ellingham :

l'enthalpie standard de réaction est supposée

en l'absence de changement d'état.

(En revanche il y a discontinuité de $\Delta_r H^O$ lorsque l'un des constituants change d'état.)

Exemple : Synthèse de l'eau liquide ou vapeur $2H_{2(g)} + O_{2(g)} = 2H_2O_{(l \text{ ou } g)}$ au V.2

V. Enthalpie standard de formation

1) Réaction standard de formation

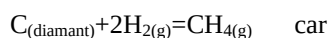
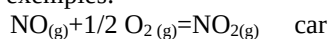
La réaction standard de formation d'une espèce physico-chimique, à une température T, est la réaction de

Exemples:

Réaction standard de formation de $\text{CO}_{2(g)}$:

Réaction standard de formation de $\text{C}_{(\text{diamant})}$:

Contres exemples:



Il faut donc connaître les états standard de référence !

Rem : On peut écrire la réaction de formation de $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ à 25°C même si l'eau n'est pas gazeuse à 25°C.

Exemple : écrire la réaction standard de formation de $\text{CaCO}_{3(s)}$ à 25°C :

2) Enthalpie standard de formation

L'enthalpie standard de formation $\Delta_f H^0$ d'une espèce est l'enthalpie standard de la réaction de formation de cette espèce à une température T et dans un état physique donné.
D'après cette définition, **l'enthalpie standard de formation d'un corps simple pris dans son état standard de référence est nulle.**

Exemple : On lit dans les tables

- l'enthalpie standard de formation de l'eau liquide à 25°C $\Delta_f H^0(298\text{K}) = -285\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- l'enthalpie standard de vaporisation de l'eau à 100°C $\Delta_{\text{vap}} H^0(373\text{K}) = 44\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

On se place dans l'approximation d'Ellingham.

- a) Calculer l'enthalpie standard à 90°C de la réaction (1) $2\text{H}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$
- b) Calculer l'enthalpie standard à 300°C de la réaction (2) $2\text{H}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$

3) Cas des ions

La réaction de formation d'un ion en solution aqueuse donne simultanément des cations et des anions.



On sait déterminer expérimentalement $\Delta_r H^0$. Pour pouvoir déterminer $\Delta_f H^0(\text{Cl}^-_{(aq)})$ et les grandeurs de formation de n'importe quel ion, on fixe arbitrairement pour l'ion H^+ :

$$\Delta_f H^0(\text{H}^+_{(aq)}) = 0 \text{ et } C_p^0(\text{H}^+_{(aq)}) = 0 \text{ à toute température.}$$

Exemple en TD

VI. Loi de Hess

Enoncé : Si l'équation d'une réaction chimique peut être écrite sous la forme d'une combinaison linéaire de plusieurs équations, l'enthalpie standard de cette réaction peut être écrite comme combinaison linéaire des enthalpies standards des différentes réactions avec les mêmes coefficients.

Si $(\varepsilon) = \sum_i \alpha_i (\varepsilon_i)$, alors

$$\Delta_r H^O(T) = \sum_{i,} \alpha_i \Delta_r H_i^O(T)$$

Application aux enthalpies standard de formation : l'enthalpie standard d'une réaction chimique est la somme des enthalpies standard de formation de chaque constituant affectées du nombre stœchiométrique associé



Exemple : $\text{CH}_{4(g)} + 2 \text{O}_{2(g)} = \text{CO}_{2(g)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$

C'est cette formule qui sera utilisée dans les problèmes pour calculer les enthalpies standard de réaction car les enthalpies de formation sont tabulées.

CE : Déterminer l'enthalpie standard de réaction à l'aide de tables de données thermodynamiques.

Exemple :

Pour préparer du soufre à partir du sulfure d'hydrogène, extrait du gaz naturel de Lacq, on fait réagir le sulfure d'hydrogène gazeux avec le dioxyde de soufre gazeux. On obtient ainsi du soufre liquide et de l'eau vapeur.

- 1) Ecrire l'équation de cette réaction pour 3 moles de soufre et calculer, grâce aux données, son enthalpie standard de réaction à 298 K.
- 2) Pourquoi l'enthalpie standard de formation du soufre liquide n'est-elle pas nulle ?

Données à 298 K:

	$\text{SO}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{H}_2\text{S}_{(g)}$	$\text{S}_{(l)}$
$\Delta_f H^0 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	-298,8	-241,8	-20,6	+11,8

VII. Effets thermiques d'une transformation isobare et isotherme:

CE : Prévoir, à partir de données thermodynamiques, le sens et une estimation de la valeur du transfert thermique entre un système, siège d'une transformation physico- chimique et le milieu extérieur.

1) Transformation monobare entre deux états d'équilibre mécanique :

Si le seul travail est celui des forces de pression :

Pour une transformation monobare

Alors par le premier principe

Lors d'une transformation monobare entre deux états d'équilibre mécanique, le transfert thermique échangé avec le milieu extérieur est égal à la variation d'enthalpie du système.

De même pour une transformation isochore : $\Delta U_{1 \rightarrow 2} = Q_{V1 \rightarrow 2}$

2) Transformation isotherme et isobare :

Transformation isotherme et isobare entre deux états d'équilibre thermique et mécanique :

Etat initial	ξ_1	$T_1 = T_{\text{ext}}$	$P_1 = P_{\text{ext}}$	V_1
Etat final	ξ_2	$T_2 = T_{\text{ext}}$	$P_2 = P_{\text{ext}}$	V_2

D'où

Le résultat est le même pour une transformation monotherme et monobare puisque H est une fonction d'état.

Rem : On peut montrer de même que pour une transformation monotherme et isochore

$$Q_{V1 \rightarrow 2} = \Delta U_{1 \rightarrow 2} = (\xi_2 - \xi_1) \Delta_r H^0$$

3) Transformation exothermique ou endothermique

$Q_{P1 \rightarrow 2} = \Delta H_{1 \rightarrow 2} = (\xi_2 - \xi_1) \Delta_r H^0$. Supposons $\xi_2 - \xi_1 > 0$ (la réaction se fait dans le sens direct)

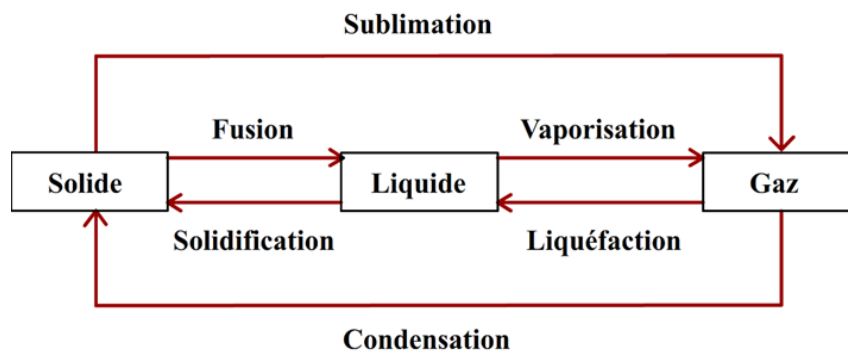
$Q_{P1 \rightarrow 2} > 0$ (le système reçoit du transfert thermique du milieu extérieur) si et seulement si $\Delta_r H^0_{1 \rightarrow 2} > 0$ son enthalpie augmente au cours de la réaction. On dit que la réaction est (on pourrait dire qu'elle absorbe de l'énergie)

$Q_{P1 \rightarrow 2} < 0$ (le système fournit du transfert thermique au milieu extérieur) si et seulement si $\Delta_r H^0_{1 \rightarrow 2} < 0$ son enthalpie diminue au cours de la réaction. On dit que la réaction est (elle dégage de l'énergie).

CE : Associer le signe de l'enthalpie standard de réaction au caractère endothermique ou exothermique de la réaction.

VIII. Enthalpie standard de changement d'état

Changements d'état :



Sous pression constante, le changement d'état d'un corps pur s'effectue à température constante.

Le transfert thermique mis en jeu au cours d'un changement d'état isobare et isotherme est égale à la variation d'enthalpie du système subissant ce changement d'état ; elle est appelée

Le passage sous pression et température constante d'une phase ordonnée à une phase moins ordonnée est endothermique :

IX. Transformation isobare et adiabatique : température de flamme ou température de réaction adiabatique

a- Définition

- Le cas de la transformation isotherme étudiée au VII est le cas où la transformation est suffisamment lente pour que les échanges thermiques avec le milieu extérieur aient le temps de se faire.
- On va étudier ici le cas où ces échanges sont nuls parce que la paroi du système est adiabatique ou bien car la transformation est rapide (donc les échanges thermiques n'ont pas le temps de se faire). Alors, si le système est le siège d'une réaction chimique exothermique, sa température s'élève et tend vers une valeur appelée température de réaction adiabatique (ou température de flamme).
- Le cas réel est en général intermédiaire entre ces deux situations. La réaction chimique est achevée avant que l'équilibre thermique avec le milieu extérieur ne soit atteint. La température du système s'élève donc jusqu'à une valeur inférieure à la température de réaction adiabatique puis redescend jusqu'à la température du milieu extérieur.

La température de flamme est

Rem : la température d'explosion adiabatique est la température de réaction adiabatique d'un système qui évolue à volume constant.

CE : Évaluer la température atteinte par un système siège d'une transformation chimique supposée monobare et réalisée dans un réacteur adiabatique.

b- Méthode de détermination : par un bilan thermique (application du premier principe)

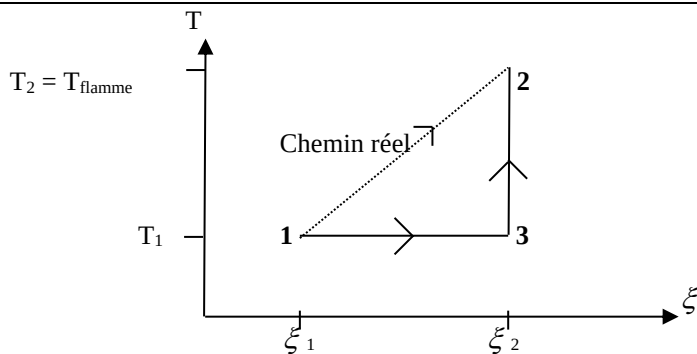
Principe : On imagine un chemin fictif en 2 étapes entre l'état initial à T_1 et l'état final à la température de flamme T_2 :

- 1 → 3 : La réaction chimique se déroule à T_1 constante, de ξ_1 à ξ_2 .
- 3 → 2 : Echauffement des produits et éventuels réactifs restant de T_1 à T_2 .

Bilan thermique (premier principe) à pression constante : $\Delta H =$

La transformation 1→ 2 est adiabatique donc $Q_p =$

Ainsi, $\Delta H_{12} =$



Bilan thermique :

- ✓ Si les $C_{p,i}^\circ$ sont considérées indépendantes de la température, alors

avec

$C_{p, \text{mélange}} =$

n_i : nombre de moles de i, produits et réactifs éventuels en excès restant, subissant la hausse de température

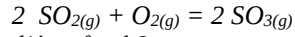
Ne pas apprendre la formule mais savoir faire le bilan.

- ✓ **Attention aux changements d'état possibles entre T_1 et T_2 !**

Capacité numérique : simuler, à l'aide d'un langage de programmation, l'évolution temporelle de la température pour un système siège d'une transformation adiabatique modélisée par une seule réaction chimique dont les caractéristiques cinétiques et l'enthalpie standard de réaction sont données.
 Traitée en TD.

c- Exemple :

Partant d'un mélange d'une mole de dioxyde de soufre pour 4 moles d'air, initialement à 298 K, on réalise, dans un réacteur adiabatique et isobare, la conversion **totale** de SO_2 en SO_3 selon la réaction d'équation :



- 1) Quelle est la composition du système dans l'état final ?
- 2) Quelle est la température T_f du système dans l'état final ?

Données : $\Delta_r H^0 = -197,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à 298K

	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{N}_{2(g)}$	$\text{SO}_{2(g)}$	$\text{SO}_{3(g)}$
$C_{pm}^0 (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	34,2	31,2	51,1	76,6

X. Calorimétrie : mesure expérimentale d'une enthalpie de réaction

CE expérimentale : Déterminer une enthalpie standard de réaction.

a- Déroulement d'une expérience

On utilise un calorimètre, réacteur adiabatique isobare (aucun transfert thermique avec l'extérieur et pression constante).

- 1- Etalonnage : on détermine la capacité thermique du calorimètre C_{cal} ($J.K^{-1}$) (expérience préliminaire effectuée avec une quantité d'eau connue) ou sa valeur en eau μ (définie par $C_{cal} = \mu \cdot c_{massique}(eau)$)
- 2- On met les réactifs dans le calorimètre et on note la température T_1 de l'ensemble (équilibre thermique initial atteint).
- 3- On ferme (éventuellement après avoir déclenché la réaction par catalyseur...) et la réaction se déroule.
- 4- On mesure T_2 une fois la réaction achevée et le nouvel état d'équilibre thermique atteint.

b- Principe du bilan thermique global

- Le calorimètre a des parois adiabatiques donc $Q_{1 \rightarrow 2} =$
- Par le premier principe, pour le système {calorimètre + accessoires + mélange réactionnel}, à pression constante :
 $\Delta H_{1 \rightarrow 2} =$
- H est une grandeur extensive donc $\Delta H_{1 \rightarrow 2} =$

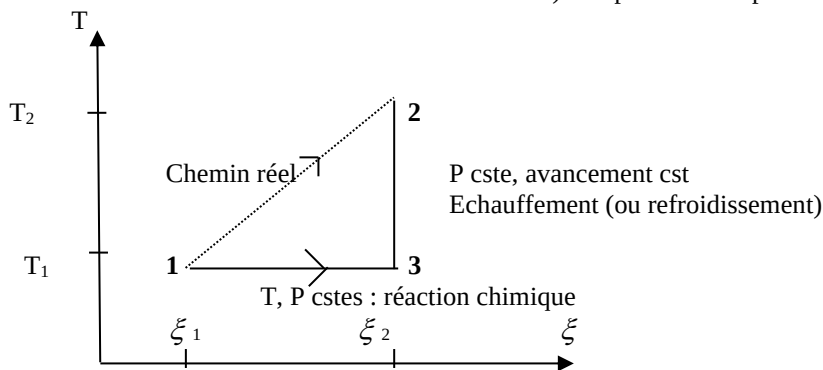
c- Variations d'enthalpie du calorimètre (et de ses accessoires)

La seule transformation subie par le calorimètre et ses accessoires (agitateur, thermomètre...) est une variation de température :

$$(\Delta H_{1 \rightarrow 2})_{cal, acc} =$$

d- Variations d'enthalpie du mélange réactionnel

Pour le mélange réactionnel, $(\Delta H_{1 \rightarrow 2})_{mél}$ a 2 origines : la réaction chimique et la variation de la température. En réalité, ces 2 phénomènes se produisent simultanément mais comme H est une fonction d'état, on imagine un chemin fictif (partant du même état initial et arrivant au même état final) comprenant 2 étapes :



$$\text{Ainsi, } (\Delta H_{1 \rightarrow 2})_{mél} = (\Delta H_{1 \rightarrow 3})_{mél} + (\Delta H_{3 \rightarrow 2})_{mél}$$

➤ $(\Delta H_{1 \rightarrow 3})_{mél}$

On est dans le cas d'une réaction chimique se déroulant à T et P constantes donc

$$(\Delta H_{1 \rightarrow 3})_{mél} =$$

➤ $(\Delta H_{3 \rightarrow 2})_{mél}$

Soit $C_{pmél}$ la capacité thermique à P constante du mélange final, $C_{pmél} = \sum_i n_i C_{pm_i}^\circ$

H n'est fonction que de T et $dH = C_{pmél} dT$ d'où

$$(\Delta H_{3 \rightarrow 2})_{mél} =$$

e- Bilan global : (Ne pas apprendre le résultat mais savoir faire le bilan)

$$\Delta H_{1 \rightarrow 2} =$$

Remarques :

- ξ_2 est connu à partir du mélange initial en supposant que la réaction est totale
- T_1 et T_2 sont mesurées
- $C_{p,mél}$ est calculé à partir des $C_{p,i}^\circ$ des constituants du mélange (*souvent le mélange final, c'est souvent le point délicat*)
- C_{cal} est déterminée par étalonnage
- Des capacités thermiques massiques peuvent être utilisées à la place des capacités thermiques molaires, alors $C_{p,mél} = \sum_i m_i C_{p,i, massiques}^\circ$

f- Choix de la réaction

La réaction chimique considérée doit être **unique, totale et rapide** (pour pouvoir négliger les fuites thermiques inévitables mais lentes heureusement).

g- Application

On souhaite mesurer l'enthalpie standard de réaction associée à $H_2O_{2(aq)} = H_2O_{(l)} + \frac{1}{2} O_{2(g)}$

Dans un calorimètre de capacité thermique $C_{cal} = 100 \text{ J.K}^{-1}$, on place $V_o = 50,0 \text{ mL}$ d'une solution d'eau oxygénée (de concentration $c_o = 0,921 \text{ mol.L}^{-1}$). L'ajout de $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution de nitrate de fer (III) catalyse la réaction.

La température initiale des solutions est prise égale à $T_1 = 21,9^\circ\text{C}$. La température finale mesurée est $T_2 = 34,3^\circ\text{C}$. La capacité thermique massique de l'eau est prise égale à $4,18 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Les solutions aqueuses diluées sont toutes assimilées à de l'eau de masse volumique de $\rho = 1,0 \text{ g.mL}^{-1}$.

Calculer l'enthalpie standard de la réaction supposée totale.

Pour évaluer $C_{p,mélange}$ les solutions aqueuses diluées sont toutes assimilées à de l'eau.