Chapitre C1. Effets thermiques des réactions chimiques : 1er principe et enthalpie de réaction

Germain Henri Hess *(1802-1850) était un chimiste et médecin, né en Suisse.*
Il devint professeur à l'Institut technologique de Saint-Pétersbourg où il se consacra à des travaux en chimie. Son intérêt se porta surtout sur la thermochimie, dont l'étude le mena vers la découverte de la loi qui porte son nom (1840) et qui est à la base de la thermochimie.

INTRO :

Le fonctionnement de certaines machines thermiques repose sur l'énergie provenant de la combustion d'hydrocarbures : cette énergie est libérée par une transformation chimique (ruptures et formations de liaisons chimiques) sous forme de chaleur. On assiste donc à des conversions d'énergie : chimique – thermique.
L'objectif de ce chapitre est **d'évaluer les effets thermiques associés à une transformation chimique**.
Pour cela,

- on détermine la variation d'enthalpie du système au cours de la transformation chimique ;
- puis on la relie au transfert thermique ou à la variation de température.

Cadre de l'étude :

- Système physico-chimique **fermé** mais de **composition variable** du fait de la transformation chimique.
- **Approximation d'Ellingham** : En l'absence de changement d'état des constituants, l'enthalpie standard de réaction ne dépend pas de la température.

Buts de ce chapitre : introduire les enthalpies standard de réaction et de formation ; étudier les transferts thermiques associés à une réaction chimique.

Prérequis :
MPSI : Description d'un système et de son évolution vers un état final & Thermodynamique
MP : T1 Transformations infinitésimales

Plan du chapitre :

A) Système en transformation chimique *(rappels cf MPSI)* 2
1) Vocabulaire 2
2) Système physico-chimique 2
3) Transformation chimique 3
B) Variation d'enthalpie lors d'une transformation chimique 4
1) Etat standard d'un constituant physico-chimique 4
2) Enthalpie de réaction – Enthalpie standard de réaction 5
3) Enthalpie standard de changement d'état 6
4) Calcul de l'enthalpie standard de réaction – Loi de Hess 7
5) Approximation d'Ellingham – Changements d'état 9
C) Effets thermiques des transformations monobares – Application du 1er principe de la thermodynamique 9

1) Position du problème – Cas limites 9
2) Transformation monobare et isotherme 10
3) Transformation monobare et adiabatique – Température de flamme 11
4) Prise en compte des aspects cinétiques – Simulation numérique (cf TD) 12
Exercices de cours : exercices classiques à savoir refaire 13

A) Système en transformation chimique *(rappels cf MPSI)*

1) Vocabulaire

◆ un **ELEMENT CHIMIQUE** regroupe l'ensemble des atomes et des ions monoatomiques dont le noyau contient le **même nombre de protons**. Un élément chimique est caractérisé par son **numéro atomique Z**, les éléments chimiques sont regroupés dans la classification périodiques. *Ex : l'élément chimique fer inclut l'atome Fe, les ions Fe^{2+}, Fe^{3+}.*

◆ **ENTITE CHIMIQUE** : atome, molécule, ion… pouvant être identifié **individuellement**. Une entité chimique est caractérisée par sa formule chimique. *Ex : une molécule H_2O, un ion Na^+…*

◆ un **CONSTITUANT PHYSICO-CHIMIQUE** regroupe un **nombre macroscopique d'entités chimiques identiques** dans un **état physique donné**, indiqué en indice. *Ex : $Fe_{(s)}$; $H_2O_{(l)}$; $H_2O_{(g)}$; $SO_4^{2-}{}_{(aq)}$…*

◆ **CORPS PUR** : **échantillon macroscopique** de matière ne contenant **qu'un seul type d'entités chimiques**. *Ex : un volume d'eau pure, un échantillon de fer métallique purifié… C-Ex : solution aqueuse contenant des ions → on parle de **mélange**.*
On parle de **corps pur simple** lorsqu'un seul élément chimique apparait dans la formule chimique. *Ex : $Fe_{(s)}$, $O_{2(g)}$, $O_{3(g)}$ …*
Au contraire, un **corps pur composé** fait intervenir plusieurs éléments chimiques. *Ex : $H_2O_{(l)}$, $CH_{4(g)}$…*

2) Système physico-chimique

Le système thermodynamique considéré dans ce chapitre est nommé **SYSTEME PHYSICO-CHIMIQUE**, il est constitué de **l'ensemble des constituants physico-chimiques** contenus dans un réacteur, que l'on suppose **fermé**.
Ainsi, le système peut échanger de l'énergie avec l'extérieur, mais pas de matière. Cependant, **sa composition est susceptible d'évoluer** sous l'effet de transformations physiques (changements d'état) ou chimiques : **la quantité de matière de certains constituants du système varie**.
Les constituants qui ne participent pas aux transformations sont qualifiés d'**inertes** ou de **spectateurs**.

Pour décrire un système physico-chimique à un instant donné, il faut notamment connaître **sa composition** i.e. les quantités de matière n_k des différents constituants physico-chimiques ou les grandeurs intensives de composition : fraction molaire, pression partielle, concentration molaire.

3) Transformation chimique

La transformation thermodynamique considérée dans ce chapitre est l'évolution, selon **une transformation chimique,** d'un système physico-chimique entre un **état initial** et un **état final** dans des conditions expérimentales imposées.

La réaction chimique est un modèle qui rend compte de l'évolution macroscopique du système lors de la transformation chimique (passage des réactifs aux produits) via l'**équation bilan de réaction.**

L'équation bilan traduit les proportions dans lesquelles les différents réactifs réagissent pour former les produits et elle rend compte de la **conservation des éléments et de la charge électrique.**

Formalisme :

Considérons un système siège d'une unique réaction, composé de N constituants (réactifs ou produits). L'équation bilan peut s'écrire de manière formelle :

$$0 = \sum_{k=1}^{N} \nu_k B_k \qquad \text{ou} \qquad |\nu_1| B_1 + |\nu_2| B_2 + \cdots = \nu_p B_p + \nu_{p+1} B_{p+1} + \cdots + \nu_N B_N$$

$\boldsymbol{\nu_k}$ est le coefficient stœchiométrique algébrique du constituant $\boldsymbol{B_k}$: $\boldsymbol{\nu_k > 0}$ si $\boldsymbol{B_k}$ est un produit et $\boldsymbol{\nu_k < 0}$ si $\boldsymbol{B_k}$ est un réactif.

Pour déterminer l'état d'un système, connaissant son état initial, on utilise l'avancement de réaction, noté ξ, exprimé en mole.

La quantité de matière d'un constituant quelconque B_k du système chimique au cours de la transformation est reliée à l'avancement par la relation :

$$\boxed{n(B_k) = n_0(B_k) + \nu_k \xi}$$

avec $n_0(B_k)$ la quantité de matière initiale du constituant B_k et ν_k son coefficient stœchiométrique algébrique.

L'avancement est nul à $t = 0$: $\xi(t = 0) = 0\ mol$, et évolue jusqu'à une valeur finale ξ_f (lorsque le système n'évolue plus à l'échelle macroscopique) qui dépend de la nature de la transformation.

- La transformation est **totale** (ou quantitative) si on a **consommation totale d'un des réactifs (appelé réactif limitant)** à l'EF. On parle de rupture d'équilibre à l'EF. L'avancement augmente jusqu'à atteindre la valeur maximale permise par les quantités introduites : $\boldsymbol{\xi_f = \xi_{max}}$.
- La transformation est **limitée** (ou équilibrée) lorsque l'avancement final n'atteint pas la valeur maximale : $\boldsymbol{\xi_f < \xi_{max}}$. L'évolution macroscopique du système s'arrête alors qu'aucun des réactifs n'a totalement disparu. L'état final est **un état d'équilibre chimique**, où réactifs et produits coexistent.

Le caractère total ou limité d'une transformation dépend de la valeur de la constante d'équilibre $K°$ associée à l'équation de la réaction **et** de la composition initiale du système.

Cependant, **si $\boldsymbol{K° > 10^3}$ alors**, quelle que soit la composition du système à l'EI, **la réaction est totale.**

C'est le **tableau d'avancement** qui traduit le bilan de matière de toutes les espèces au cours de la transformation**.**

	$\nu_k B_k$
à l'état initial ($t = 0$)	$n_0(B_k)$
à t (quelconque)	$n(B_k) = n_0(B_k) + \nu_k \xi$
à l'état final	$n_f(B_k) = n_0(B_k) + \nu_k \xi_f$

Rq : on reviendra sur l'étude de l'état final d'une transformation chimique au Ch.C2.

B) Variation d'enthalpie lors d'une transformation chimique

Analogie changement d'état / transformation chimique :

◆ *Lors de la vaporisation (ou plus généralement d'un changement d'état) isotherme à la température T d'une quantité de matière n de corps pur, la variation d'enthalpie du système s'écrit :*

$$\Delta H = n.\Delta H_{m,vap}(T)$$

*Où $\Delta \boldsymbol{H_{m,vap}(T)}$ **l'enthalpie molaire de vaporisation** à T est une grandeur **tabulée** (USI : J.mol^{-1}).*

◆ *Lors d'une transformation chimique isotherme à la température T de l'EI à un instant t associé à l'avancement ξ, la variation d'enthalpie du système physico-chimique s'écrit :*

$$\Delta H = \xi.\Delta_r H°(T)$$

*Où $\Delta_r \boldsymbol{H°(T)}$ **l'enthalpie standard de réaction** à T est déterminée via des **tables thermodynamiques** (USI : J.mol^{-1}).*

Cependant, la situation est ici plus compliquée : il est impossible de tabuler les enthalpies standard de réaction de toutes les réactions chimiques !

But du § B : définir et apprendre à calculer une enthalpie standard de réaction à partir des tables thermodynamiques.

1) Etat standard d'un constituant physico-chimique

En chimie, l'étude d'un système réel nécessite une modélisation : on parle de « système standard ».

L'ETAT STANDARD d'un constituant physico-chimique à la température T correspond à l'état du constituant pur pris dans le même état physique, à la même température T, sous la pression $\boldsymbol{P = P^0 = 1\ bar}$, nommée pression standard.

Conventions d'état standard pour les différents états physiques d'un constituant :

Etat physique	Etat standard
Gaz sous P à T (pur ou en mélange)	Même constituant **pur** se comportant en **gaz parfait sous P° à T**
Constituant en phase condensée pur ou en mélange sous P à T	Même constituant **pur** dans le **même état physique (l) ou (s)** se comportant en **phase condensée idéale sous P° à T**
Constituant d'une solution homogène sous P à T	Cas du solvant : Même constituant **pur** se comportant en **liquide condensé idéal sous P° et à T**
	Cas d'un des solutés : Même constituant en solution infiniment diluée et à la **concentration standard C° = 1 mol.L^{-1}, sous P° et à la température T**

Rq :

- *Certains états standard sont fictifs, cf ex 1 et 3 ci-dessous.*
- *Il n'y a pas un état standard, mais des états standards définis à chaque température : il n'y a pas de « température standard ».*

➲ Exemples à compléter :

Etat physique	**Etat standard**
1) $Eau_{(g)}$ à T = 298 K	
2) $Eau_{(l)}$ à T = 298 K	
3) $Eau_{(s)}$ à T = 298 K	

2) Enthalpie de réaction – Enthalpie standard de réaction

On s'intéresse à la réaction : $0 = \sum_{k=1}^{N} \nu_k B_k$

a) Enthalpie de réaction – Définition

ENTHALPIE DE REACTION (USI : $J.mol^{-1}$) :

$$\Delta_r H = \sum_{k=1}^{N} \left(\nu_k H_{m,k}\right) = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,P}$$

avec $H_{m,k} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_k}\right)_{T,P,n_{j\neq k}}$ l'enthalpie molaire partielle du constituant k

et ν_k son coefficient stœchiométrique algébrique.

L'enthalpie de réaction quantifie la variation de l'enthalpie due à une variation de composition du système à T et P fixées.

C'est une grandeur intensive algébrique qui dépend de l'écriture de l'équation bilan de la réaction.

Interprétation – Démonstration de la 2e égalité :

Soit $H(T,P,n_k)$ l'enthalpie du système physico-chimique qui dépend des quantités de matière de chaque constituant k du système, de la température et de la pression.

$$H(T,P,n_k) = \sum_{k=1}^{N} \left(n_k H_{m,k}(T,P)\right) = \sum_{k=1}^{N} \left((n_{k0} + \nu_k\, \xi) H_{m,k}(T,P)\right)$$

$$\Leftrightarrow H(T,P,n_k) = \sum_{k=1}^{N} \left(n_{k0} H_{m,k}(T,P)\right) + \xi \cdot \sum_{k=1}^{N} \left(\nu_k H_{m,k}(T,P)\right)$$

$$\Leftrightarrow H(T,P,n_k) = \sum_{k=1}^{N} \left(n_{k0} H_{m,k}(T,P)\right) + \xi \cdot \Delta_r H$$

Ainsi, pour une transformation chimique infinitésimale **isotherme et isobare** avec une variation $d\xi$ de l'avancement, l'enthalpie du système varie de :

$$\boxed{dH = d\xi \cdot \Delta_r H}$$

Rq : De façon générale, une grandeur de réaction $\Delta_r X$ associée à la grandeur extensive X est définie par la relation : $\Delta_r X = \left(\frac{\partial X}{\partial \xi}\right)_{T,P}$. Par exemple, $\Delta_r C_p = \left(\frac{\partial C_p}{\partial \xi}\right)_T = \sum_{k=1}^{N} \nu_k C_{p\,m,k}$.

b) Enthalpie standard de réaction – Définition

ENTHALPIE STANDARD DE REACTION (USI : $J.mol^{-1}$) :

$$\Delta_r H°(T) = \sum_{k=1}^{N} \left(\nu_k H^0_{m,k}\right) = \left(\frac{\partial H°}{\partial \xi}\right)_T$$

avec $H^0_{m,k} = H_{m,k}(T, P°)$ l'enthalpie molaire partielle du constituant k pris dans son état standard à T et ν_k son coefficient stœchiométrique algébrique.
L'enthalpie standard de réaction ne dépend que de la température.

c) Approximations usuelles

◆ Influence de la pression

L'enthalpie des **gaz parfaits** et des **phases condensées idéales** ne dépend pas de la pression.

$\overset{(1)}{\Rightarrow} \Delta_r \boldsymbol{H} = \left(\frac{\partial \boldsymbol{H}}{\partial \boldsymbol{\xi}}\right)_{\boldsymbol{T}}$

$\Longrightarrow$ pour une transformation chimique infinitésimale isotherme : $dH = d\xi \cdot \Delta_r H$

$\overset{(2)}{\Rightarrow} H_{m,k}(T, P) \approx H^0_{m,k}(T)$

$\Longrightarrow$ l'enthalpie de réaction ne dépend pas de la pression :

$$\boxed{\boldsymbol{\Delta_r H(T, P) \approx \Delta_r H°(T)}}$$

CCL : pour une transformation chimique infinitésimale **isotherme** : $\boldsymbol{dH = d\xi \cdot \Delta_r H°(T)}$

◆ Influence de la température : Approximation d'Ellingham

APPROXIMATION D'ELLINGHAM :

Tant qu'aucun constituant ne change d'état, l'enthalpie standard de réaction ne dépend pas de la température :

$$\boldsymbol{\Delta_r H°(T) = \Delta_r H°}$$

En revanche, **elle est discontinue aux températures de changement d'état**, *cf détails au § B.5.*

d) Bilan

Pour une transformation chimique **isotherme**, la variation de l'enthalpie du système entre l'EI où $\xi(t = 0) = 0$ et l'instant t d'avancement ξ s'écrit :

$$\boxed{\Delta H = \xi \cdot \Delta_r H°}$$

Avec $\Delta_r H°$ calculée à l'aide de **tables thermodynamiques**, cf § B.4.

3) Enthalpie standard de changement d'état

Pour un corps pur donné, on introduit $\Delta_{ch} H°(T_{ch})$ **l'enthalpie standard de changement d'état** à T_{ch} (en J.mol^{-1}).
Il s'agit de **l'enthalpie** (ou chaleur latente) **molaire de changement d'état** de ce corps pur à T_{ch} sous la pression standard P°.

Ex pour l'eau : $\Delta_{vap} H°(eau, 100°C) = 44\ kJ.mol^{-1}$
On a donc $\Delta_{liq} H°(eau, 100°C) = -\Delta_{vap} H°(eau, 100°C) = -44\ kJ.mol^{-1}$

4) Calcul de l'enthalpie standard de réaction – Loi de Hess

a) Etat standard de référence d'un élément chimique

L'ETAT STANDARD DE REFERENCE d'un élément chimique de la classification périodique 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 T et sous P°.

💣 Ne pas confondre état standard de référence d'un élément et état standard d'un constituant (qui peut être constitué d'entités chimiques formées à partir de plusieurs éléments chimiques !).

Ex d'état standard de référence d'éléments chimiques :

- Pour le cuivre *Cu* :

Température T	0 K à T_{fus} = 1357 K	T_{fus} à T_{vap} = 2840 K	> T_{vap}
Etat standard de référence	$Cu_{(s)}$ PCI à T sous P°	$Cu_{(l)}$ PCI à T sous P°	$Cu_{(g)}$ GP à T sous P°

- Pour l'étain *Sn* (différentes variétés allotropiques) :

Température T	0 K à 291 K	291 K à 495 K	495 K à 505 K
Etat standard de référence	$Sn(\alpha)_{(s)}$ PCI à T sous P°	$Sn(\beta)_{(s)}$ PCI à T sous P°	$Sn(\gamma)_{(s)}$ PCI à T sous P°

Cas particuliers :

- Pour les éléments X = **H, N, O, F et Cl**, l'état standard de référence est le GP diatomique $X_{2(g)}$ sous P°, quelle que soit la température ($\forall\ T \geq 0\ K$).
- Pour le **carbone C** : l'état de référence est le graphite solide à toute température.

b) Enthalpie standard de formation – Tables thermodynamiques

Le nombre de réactions chimiques étant illimité, il est impossible de dresser des tables d'enthalpies standard de réaction pour « toutes » les réactions.
Néanmoins, tous les constituants peuvent être formellement produits à partir des corps purs simples correspondants ; ce sont les enthalpies standard de ces réactions qui sont tabulées.

◆ **REACTION DE FORMATION STANDARD d'un constituant physico-chimique** à la température T : réaction conduisant à la formation de ce constituant physico-chimique dans son état standard à partir de ses éléments chimiques constitutifs pris dans leur état standard de référence à T. L'équation bilan associée est écrite avec un nombre stœchiométrique égal à 1 pour le constituant étudié.

◆ **ENTHALPIE STANDARD DE FORMATION d'un constituant physico-chimique (USI : $J.mol^{-1}$)** : **enthalpie standard de sa réaction de formation standard,** notée $\Delta_f H°$**.**

Conséquence : **l'enthalpie standard de formation d'un corps pur simple servant d'état standard de référence d'un élément chimique est nulle**, *cf tableau ci-contre*.

corps pur	$\Delta_f H^0$ ($kJ.mol^{-1}$)
Na (s)	0
Na (g)	108,7
Na_2O (s)	– 415,9
N_2 (g)	0
N (g)	472,6
NO (g)	90,37
NH_3 (g)	– 46,19

➲ Ex 1 p.13.

c) Loi de Hess

La loi de Hess permet de calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H°$ d'une réaction à partir des tables d'enthalpies molaires de changement d'état et d'enthalpies standard de formation des réactifs et des produits.

Principe – Rappel *(cf MPSI)* :

L'enthalpie est une fonction d'état ainsi sa variation entre un état initial et un état final est indépendante du chemin suivi entre les deux.

Pour calculer l'enthalpie standard d'une réaction $\Delta_r H°$, on choisit un chemin fictif tel que :

- on décompose d'abord les réactifs en leurs corps simples dans leur état standard de référence ;
- puis on forme les produits à partir des corps simples dans leur état standard de référence.

Exemple :

Considérons, par exemple, la réaction suivante, qui intervient dans la préparation du métal uranium à partir de son oxyde UO_2 :

$$(\alpha) \quad 1\ UO_2\ (s) + 4\ HF\ (g) = 1\ UF_4\ (g) + 2\ H_2O\ (g)$$

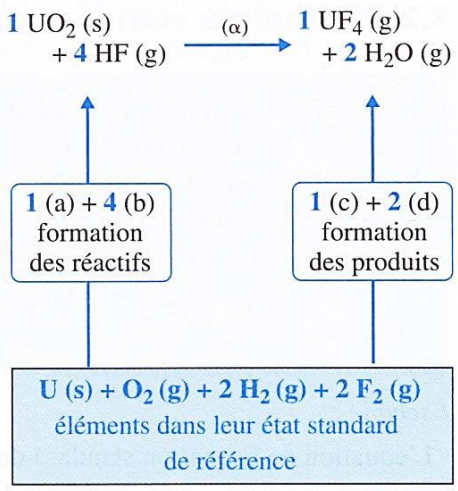
Écrivons l'équation de la réaction standard de formation de chaque constituant du système :

$$\begin{aligned} &(a) && U\ (s) + O_2\ (g) &&= UO_2\ (s) \\ &(b) && 1/2\ H_2\ (g) + 1/2\ F_2\ (g) &&= HF\ (g) \\ &(c) && U\ (s) + 2\ F_2\ (g) &&= UF_4\ (g) \\ &(d) && H_2\ (g) + 1/2\ O_2\ (g) &&= H_2O\ (g) \end{aligned}$$

Il est facile de vérifier (*doc.* 22) que l'équation (α) peut être retrouvée en combinant les équations proposées :

$$(\alpha) = -1\ (a) - 4\ (b) + 1\ (c) + 2\ (d)$$

Les coefficients qui figurent dans cette combinaison sont les nombres stœchiométriques algébriques des différents corps composés figurant dans l'équation (α).



Doc. 22. *Ce diagramme montre que la réaction (α) est une combinaison des réactions de formation des différents constituants.*

→ Généralisation :

LOI DE HESS :

On considère la réaction d'équation bilan :

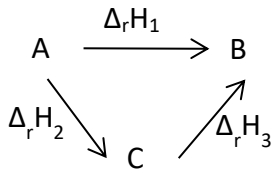
$$0 = \sum_{k=1}^{N} \nu_k B_k$$

L'enthalpie standard de réaction se calcule à partir des enthalpies standard de formation de chaque constituant physico-chimique de la réaction :

$$\boldsymbol{\Delta_r H°(T) = \sum_{k=1}^{N} \nu_k \Delta_f H_k°(T)}$$

Avec ν_k le coefficient stœchiométrique algébrique du constituant B_k.

Rq : plus généralement $\Delta_r H_1 = \Delta_r H_2 + \Delta_r H_3$ avec le cycle ci-contre :
Si le cycle fait intervenir un changement d'état, on utilise les enthalpies standards de changements d'état, cf § B.3 et B.5.



➲ Ex 2 p.13.

5) Approximation d'Ellingham – Changements d'état

♦ **APPROXIMATION D'ELLINGHAM : Tant qu'aucun constituant ne change d'état, $\Delta_r H°$ ne dépend pas de la température.**

♦ Si un des constituants change d'état :
Soient T_1, T_{ch} et T_2 trois températures telles que $T_1 < T_{ch} < T_2$.
On introduit $\Delta_{ch}H°(T_{ch})$ l'enthalpie standard de changement d'état à T_{ch}.
Si le constituant B_k (de coefficient stœchiométrique algébrique ν_k) subit un changement d'état à T_{ch}, la **variation de l'enthalpie standard de réaction** entre T_1 et T_2 **vaut $\boldsymbol{\nu_k . \Delta_{ch} H°(T_{ch})}$**.

➲ Ex 3 p.13.

C) Effets thermiques des transformations monobares – Application du 1er principe de la thermodynamique

1) Position du problème – Cas limites

On s'intéresse à la réaction : $$0 = \sum_{k=1}^{N} \nu_k B_k$$

A partir de tables thermodynamiques, on connaît l'enthalpie standard $\Delta_r H°$ de cette réaction. En quoi cette grandeur permet-elle d'évaluer les effets thermiques de la réaction ?

Généralement, la transformation au sein du réacteur est monobare*: la réaction chimique se déroule à pression extérieure constante : souvent, $P_{ext} = P_{atm} = 1\ bar$. De plus, le système est à l'équilibre mécanique à l'EI et à l'EF : $P_i = P_{ext} = P_f$.

* *Les résultats obtenus dans le cas monobare restent évidemment valables dans le cas isobare.*

Par ailleurs, on envisage deux cas limites :
- Transformation isotherme : la température du système est constante, toute l'énergie associée à la réaction est échangée avec l'extérieur ;
- Transformation adiabatique : la réaction chimique est trop rapide pour que les transferts thermiques avec l'extérieur aient le temps d'avoir lieu ; l'énergie associée à la réaction entraîne une variation de la température du système.

2) Transformation monobare et isotherme

a) Transfert thermique dû à la réaction

Pour une transformation monobare telle que $P_i = P_{ext} = P_f$, d'après le 1er principe, on a :

$$\Delta \boldsymbol{H} = \boldsymbol{Q}$$

Par ailleurs, (cf § B.2.d) pour une transformation chimique **isotherme**, la variation de l'enthalpie du système entre l'EI où $\xi(t=0) = 0$ et l'instant t d'avancement ξ s'écrit :

$$\boldsymbol{\Delta H = \xi \cdot \Delta_r H^\circ}$$

BILAN :
Lors de la **réaction chimique monobare et isotherme** entre l'EI où $\xi(t=0) = 0$ et l'instant t d'avancement ξ, le **transfert thermique $\boldsymbol{Q}$ (en J) reçu par le système** s'écrit :

$$\boldsymbol{Q = \xi \cdot \Delta_r H^o}$$

Avec $\boldsymbol{\Delta_r H^o}$ l'enthalpie standard de la réaction.

➲ Ex 4 p.13.

b) Réactions exo / endo / a -thermiques – Sens effectif du transfert thermique

	Définition	Conséquence : signe de $\Delta_r H^\circ$
Réaction **EXOTHERMIQUE**	Le système **fournit** effectivement de la **chaleur** à l'extérieur : **Q < 0**	$\boldsymbol{\Delta_r H^\circ < 0}$
Réaction **ENDOTHERMIQUE**	Le système **reçoit** effectivement de la **chaleur** de l'extérieur : **Q > 0**	$\boldsymbol{\Delta_r H^\circ > 0}$
Réaction **ATHERMIQUE**	Le système **n'échange pas de chaleur** avec l'extérieur : **Q = 0**	$\boldsymbol{\Delta_r H^\circ = 0}$

Rq :

- *Pour les transitions de phase $Q = n \cdot \Delta_{ch} H^\circ$ (avec n la quantité de matière du corps pur qui change d'état), d'où :*
  - *la fusion, la vaporisation et la sublimation sont endothermiques ($\Delta_{ch} H^\circ > 0$) ;*
  - *la solidification, la liquéfaction et la condensation sont exothermiques ($\Delta_{ch} H^\circ < 0$).*
- *Le transfert thermique libéré par le système est $-Q$ et on le nomme parfois « chaleur de réaction ».*

3) Transformation monobare et adiabatique – Température de flamme

Dans le cas de réactions exothermiques très rapides (combustions) et pendant la très courte durée de celles-ci, le système n'a pas le temps d'échanger de la chaleur avec l'extérieur : la transformation est donc **adiabatique** ($\boldsymbol{Q = 0}$).

La libération d'énergie due à la réaction se traduit donc par une augmentation de la température au sein du système : entre la température initiale T_i et la température finale T_f.

La température finale T_f est nommée « **TEMPERATURE DE FLAMME** » : **c'est la température qu'atteignent les constituants restants à l'état final pour une transformation monobare et adiabatique**.
C'est donc la température maximale qui puisse être atteinte sous l'effet de la transformation.

Méthode

Détermination de la température de flamme

Démarche identique à celle employée pour les **calorimètres monobares** (sans autre travail que celui des forces pressantes) :
Selon le 1er principe, pour une **transformation monobare et adiabatique :** $\Delta \boldsymbol{H = Q = 0}$
H étant une fonction d'état, on raisonne sur une transformation fictive en deux étapes :

① **Réaction chimique isotherme à $\boldsymbol{T_i}$ fixée** : seul ξ varie.
On note ΔH_1 la variation d'enthalpie associée à cette 1e étape :

$$\Delta \boldsymbol{H_1} = \Delta_r \boldsymbol{H}°(\boldsymbol{T_i}).\boldsymbol{\xi_f}$$ généralement $\xi_f = \xi_{max}$ (réaction totale).

② **Echauffement monobare des constituants présents à l'état final** (**réactifs et produits** B_k **et constituants inertes** B_j) **de $\boldsymbol{T_i}$ à $\boldsymbol{T_f}$** : seule T varie.
On note ΔH_2 la variation d'enthalpie associée à cette 2e étape :

$$\Delta \boldsymbol{H_2} = \boldsymbol{C_{p_{tot}}}°.\left(\boldsymbol{T_f} - \boldsymbol{T_i}\right) = \left[\sum_{k=1}^{N} \boldsymbol{n_f(B_k)}.\boldsymbol{C_{p_m}}°\left(\boldsymbol{B_k}\right) + \sum_{j=1}^{p} \boldsymbol{n(B_j)}.\boldsymbol{C_{p_m}}°\left(\boldsymbol{B_j}\right)\right] \cdot (\boldsymbol{T_f} - \boldsymbol{T_i})$$

Avec $C_{p_m}°(B)$ la capacité thermique molaire à pression constante = P° du constituant B.
Cette 2e expression se déduit des modélisations usuelles : gaz = GP ; phases condensées = PCI.

Conclusion : $\Delta \boldsymbol{H} = \Delta \boldsymbol{H_1} + \Delta \boldsymbol{H_2} = \boldsymbol{0}$ → Ce qui constitue une équation à une inconnue : T_f.

➲ Ex 5 p.14.

4) Prise en compte des aspects cinétiques : Suivi thermique d'une transformation chimique adiabatique - Simulation numérique

L'optimisation des procédés et la prévention des risques en chimie industrielle exige une parfaite **connaissance cinétique et thermodynamique** des réactions mises en jeu, ce qui passe par une modélisation précise des procédés. Construire des modèles cinétiques nécessite de comparer leurs prédictions à des relevés expérimentaux. On peut notamment réaliser un suivi de la température du milieu réactionnel au cours du temps.

Il s'agit donc ici de déterminer 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.
On considère l'équation de réaction suivante :

$$\alpha\, A + \beta B \rightarrow \gamma\, C + \delta\, D$$

Caractéristiques cinétiques (rappels MPSI) :

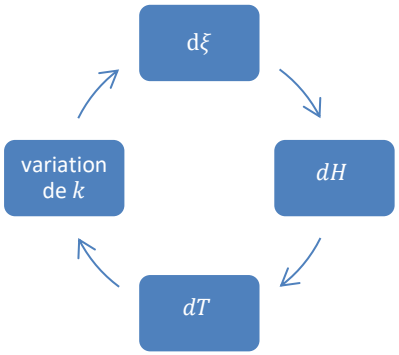
- On suppose que la réaction suit une loi de vitesse :

$$\boldsymbol{v(t) = k \cdot \left([A](t)\right)^{p_1} \cdot \left([B](t)\right)^{p_2}}$$

- On suppose que la constante de vitesse vérifie la **loi d'Arrhénius** :

$$\boldsymbol{k = K_A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}}$$

L'approche théorique met en évidence un couplage entre les aspects cinétiques et thermodynamiques :



➲ Ex 6 p.15-16.
En utilisant une résolution numérique, on étudie l'exemple de l'hydrolyse de l'anhydride acétique (discutée dans la littérature*), décrite par l'équation bilan :

$$(CH_3CO)_2O + H_2O = 2\ CH_3COOH$$

* Par exemple : Kinetic Modeling of the Hydrolysis of Acetic Anhydride at Higher Temperatures using Adiabatic Batch Reactor (Thermos-Flask), Asiedu et al., J Chem Eng Process Technol 2013, disponible sur Cahier de prépa.

Exercices de cours : exercices classiques à savoir refaire

Ex 1 - § B.4.b

Donner les réactions de formation standard de :

a) diamant $_{(s)}$ à toute température ; b) Oxyde de cuivre solide $CuO_{(s)}$ à 298 K ; c) dioxygène gazeux $O_{2(g)}$ à toute température et c') dioxygène liquide $O_{2(l)}$ à 25°C.

Données : Pour le cuivre *Cu* :

Température T	0 K à T_{fus} = 1357 K	T_{fus} à T_{vap} = 2840 K	> T_{vap}
Etat standard de référence	$Cu_{(s)}$ PCI à T sous P°	$Cu_{(l)}$ PCI à T sous P°	$Cu_{(g)}$ GP à T sous P°

Ex 2 - § B.4.c

Pour préparer du soufre à partir du sulfure d'hydrogène, on fait réagir le sulfure d'hydrogène gazeux $H_2S_{(g)}$ avec le dioxyde de soufre gazeux $SO_{2(g)}$: on obtient ainsi du soufre liquide et de l'eau vapeur.

a) Pourquoi l'enthalpie standard de formation du soufre liquide n'est-elle pas nulle ?

b) Ecrire l'équation de la réaction décrite dans l'énoncé avec les nombres stœchiométriques entiers minimaux et calculer l'enthalpie standard de cette réaction à 298 K.

Données : Température de fusion du soufre : 115°C.

	$\boldsymbol{SO_{2(g)}}$	$\boldsymbol{H_2O_{(g)}}$	$\boldsymbol{H_2S_{(g)}}$	$\boldsymbol{S_{(l)}}$
$\boldsymbol{\Delta_f H°(298K)}$ en $\boldsymbol{kJ.mol^{-1}}$	$-298{,}8$	$-241{,}8$	$-20{,}6$	$11{,}8$

Ex 3 - § B.5

La réaction qui a lieu dans une pile à combustible hydrogène-oxygène s'écrit :$2H_{2(g)} + O_{2(g)} = 2H_2O$

➲ Calculer l'enthalpie standard de la réaction à 100°C où l'eau formée est liquide, puis à 300°C où l'eau formée est à l'état gazeux.

Données :

▹ Enthalpie standard de formation de l'eau liquide à 25 °C : $\Delta_f H°(\mathrm{H_2O_{(l)}}) = -285\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$;

▹ Enthalpie molaire standard de vaporisation de l'eau à 100 °C : $\Delta_{vap} H° = 44\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$.

Ex 4 - § C.2

On étudie la combustion complète de l'éthanol (C_2H_5OH) dans l'air.

a) Ecrire l'équation bilan de la réaction (l'éthanol est le seul constituant en phase condensée).

b) Calculer grâce aux tables l'enthalpie standard molaire de la réaction de combustion de l'éthanol (liquide) à 298 K.

c) On appelle pouvoir calorifique inférieur (PCI) d'un combustible la quantité de chaleur dégagée par la combustion complète d'une unité de combustible (eau dans l'état vapeur). Calculer le PCI de l'éthanol exprimé en $kJ.kg^{-1}$ d'éthanol consommé.

Données :

- Masses molaires : M(C) = 12 $g.mol^{-1}$; M(O) = 16 $g.mol^{-1}$; M(H) = 1,0 $g.mol^{-1}$
- Enthalpies standard de formation à 298 K

	$C_2H_5OH(g)$	$C_2H_5OH(l)$	$O_2(g)$	$N_2(g)$	$CO_2(g)$	$H_2O(g)$	$H_2O(l)$
$\Delta_f H°$ ($kJ.mol^{-1}$)	-235	-277	0	-	-394	-242	-286

Ex 5 - § C.2-3

On s'intéresse à la combustion isobare de $2n$ mol de monoxyde de carbone initialement à $T_0 = 298\ K$ décrite par l'équation bilan :

$$2CO_{(g)} + O_{2(g)} = 2CO_{2(g)}$$

Son enthalpie de réaction vaut : $\Delta_r H° = -565\ kJ.mol^{-1}$.

Données : capacités thermiques molaires isobares, supposées indépendantes de la température.

	CO	O_2	N_2	CO_2
$C°_{P,m}$ ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)	29,5	30,0	29,2	40,0

a) La réaction est-elle exothermique ou endothermique ? Observera-t-on une hausse ou une baisse de température du milieu réactionnel ?

b) On réalise la transformation en utilisant du dioxygène pur apporté dans les conditions stœchiométriques. Quelle est la quantité de matière de dioxygène utilisée ? Calculer la température de flamme adiabatique.

c) On utilise maintenant de l'air apporté en excès en quantité telle que l'on ait initialement $2n$ mol de dioxygène dans le réacteur. Calculer la nouvelle température de flamme et la comparer à la précédente. Expliquer.

Question subsidiaire : pourquoi les capacités thermiques ont-elles des valeurs si proches ?

Ex 6 Capacité numérique - § C.4

Il s'agit donc ici de déterminer l'évolution temporelle de la température pour un système siège d'une transformation **adiabatique**.

On étudie l'exemple de l'hydrolyse de l'anhydride acétique d'équation bilan :

$$\underbrace{(CH_3CO)_2O}_{\text{noté } A} + H_2O \longrightarrow 2\,CH_3COOH$$

L'enthalpie standard de la réaction vaut $\Delta_r H° = -56\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 298 K.

La transformation est réalisée dans les conditions suivantes :

- le réacteur est considéré parfaitement calorifugé, de capacité thermique $C_{réac}$ = 250 J·K^{-1} supposée constante ;
- les quantités de matière initiales sont n_{A0} = 1 mol d'anhydride acétique et n_{B0} = 10 mol d'eau ;
- la température initiale est T_0 = 310 K ;
- la transformation est isochore, le volume du système valant V = 275 mL

Données : capacités thermiques molaires standard $C°_m$, supposées indépendantes de la température, en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

H_2O	$(CH_3CO)_2O = A$	CH_3COOH
75,4	189,7	119,3

Aspects cinétiques *(rappels MPSI) :*

En présence d'un large excès d'eau, la cinétique de la réaction obéit à une loi de vitesse du premier ordre par rapport à l'anhydride acétique A.

La constante de vitesse k vérifie la loi d'Arrhénius. On note K_A le facteur pré-exponentiel et E_A l'énergie d'activation. On a $K_A = 1{,}68.10^7\ min^{-1}$ et $E_A = 50{,}5\ kJ.mol^{-1}$.

1 - Ecrire la loi de vitesse pour la réaction étudiée.

2 - Enoncer la loi d'Arrhénius.

L'objectif est de prévoir numériquement l'évolution de l'avancement $\xi(t)$ et de la température $T(t)$ du milieu réactionnel au cours de la réaction.

Mise en équation :

3 - Exprimer la capacité thermique totale $C_{tot}(\xi)$ du réacteur et son contenu en fonction de l'avancement ξ de la transformation.

4 - Montrer que l'avancement $\xi(t)$ vérifie l'équation :

$$\frac{d\xi}{dt} = k(T).(n_{A0} - \xi)$$

5 – On note $d\xi$ la variation de l'avancement pendant une durée dt. Montrer que, pendant cette durée dt, la température du milieu varie de :

$$dT = -\frac{\Delta_r H°}{C_{tot}(\xi)}.d\xi$$

Résolution numérique :

On détermine numériquement la température du milieu réactionnel au cours du temps en utilisant la méthode d'Euler.

6 - Compléter le programme nommé «ChC1_Suivi thermique_à compléter » (fichier disponible sur cahier de prépa).

a) Préciser les valeurs numériques des différentes grandeurs intervenant dans les lignes 6 à 11.
b) On définit la fonction `Ctot(ksi)` aux lignes 20-21 : compléter cette fonction d'après Q3.
c) On définit la fonction `k(T)` aux lignes 30-31 : compléter cette fonction d'après la loi d'Arrhénius.
d) Il faut choisir la durée sur laquelle on résout les équations. Ligne 36 : choisir une durée `tf` judicieuse, définie en fonction de la constante de vitesse initiale.
e) Ligne 40 : définir la liste des instants successifs considérés.
f) Lignes 46 et 47 : compléter pour préciser les 1^{ers} éléments des listes de l'avancement et de la température.
g) Lignes 50 à 52 : compléter pour résoudre numériquement le système de 2 équations selon la méthode d'Euler explicite.
h) Lignes 55 et suivantes : compléter pour obtenir la courbe $T(t)$.