

Application du premier principe à la transformation chimique

Table des matières

I État standard	1
I.1 Caractéristiques de l'état standard	2
I.2 État standard de référence d'un élément	2
II Premier principe - Fonctions d'état U et H	3
II.1 Énergie d'un système thermodynamique	3
II.2 Premier principe	3
II.3 Travail W	4
II.4 Transfert thermique Q	4
II.5 Lois de Joule	4
III Grandeurs du système et grandeurs de réaction	5
III.1 Variables de Gibbs et fonctions d'état	5
III.2 Grandeurs molaires - corps pur	5
III.3 Grandeurs molaires partielles - mélange	6
III.4 Grandeurs de réaction - mélange en réaction chimique	7
IV Enthalpie standard de réaction	9
IV.1 Application : Lien entre $\Delta_r H^0$ et chaleur de réaction	9
IV.2 Influence de la température sur $\Delta_r H^0$	10
IV.3 Application au calcul d'une température de flamme pour une réaction adiabatique	10
IV.4 Calorimétrie	12

Introduction

Lors d'une réaction chimique, il est important de savoir décrire précisément la variation des quantités de matière, mais également de savoir relier ces variations à celles des grandeurs énergétiques, afin par exemple de pouvoir prédire l'énergie libérée par une réaction chimique. Dans une centrale thermique ou un moteur, on peut ainsi déterminer l'énergie récupérable lors de la réaction chimique. On peut également dimensionner un réacteur en fonction des températures et pressions attendues en fin de réaction.



L'objet de ce chapitre est d'étudier les échanges énergétiques, c'est à dire l'*aspect thermodynamique*, sans s'intéresser à l'*aspect cinétique* des réactions chimiques.

I État standard

Afin de pouvoir prévoir les réactions chimiques, il est nécessaire de tabuler certaines grandeurs physico-chimiques dans un état de référence, la plupart du temps fictif, appelé **état standard**.

I.1 Caractéristiques de l'état standard

- **Pression standard** : l'état standard se rapporte toujours à la pression de référence $P^0 = 1\text{bar} = 10^5\text{Pa}$.
- **Température** : il existe autant d'états standards que de températures. On parle toujours d'état standard à la température T .
- **Etat physique** : l'état standard dépend de l'état d'agrégation du composé :
 - ▷ *Constituant gazeux pur ou en mélange* : constituant gazeux pur sans interactions (gaz parfait).
 - ▷ *Constituant en phase condensée pur ou en mélange* : constituant en phase condensée pur dans le même état physique que le constituant considéré (solide ou liquide).
 - ▷ *Constituant en solution aqueuse* :
 - *Solvant (eau)* : corps pur (eau) à l'état liquide.
 - *Soluté* : soluté à la concentration $c^0 = 1\text{mol.L}^{-1}$, sans interactions (dilution infinie)

Pour un constituant donné, l'état standard peut donc être réel ou fictif. On peut par exemple aussi bien envisager l'état standard de l'eau liquide à 300K que l'état standard de l'eau gazeuse à 300K sous P^0 . Dans le premier cas, il s'agit d'un état réel, dans le second d'un état fictif, car l'eau est liquide à cette température sous P^0 .

Exemples

- *État standard de $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ à 300K sous 10^{-5}bar : $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$, gaz parfait pur, à 300K , sous $P^0 = 1\text{bar}$.*
- *État standard de $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$ à 300K sous 10^{-5}bar dans un mélange : $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$ pure, à 300K , sous $P^0 = 1\text{bar}$.*
- *État standard de $\text{NH}_3_{(aq)}$ à 300K sous 2bar , en solution à $c = 10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$: $\text{NH}_3_{(aq)}$, à 300K , sous $P^0 = 1\text{bar}$, à $c^0 = 1\text{mol.L}^{-1}$ mais sans interactions, c'est à dire dans l'approximation de la dilution infinie.*

I.2 État standard de référence d'un élément

Lorsqu'on considère un élément chimique (corps simple), il peut donner lieu à plusieurs états d'agrégation (solide, liquide, gaz). Parmi ces divers états standards à la même température T , on distingue l'**état standard de référence**.

Définition

L'état standard de référence d'un élément chimique à la température T est le corps pur dans son état thermodynamiquement le plus stable à la température considérée T , sous $P = P^0 = 1\text{bar}$.

Exemples

- *État standard de référence du Chlore à 25°C : $\text{Cl}_{2(g)}$ gaz parfait pur, sous P^0 , à 25°C .*
- *État standard de référence du Fer à 25°C : Fe_α pur, variété cristalline stable à 25°C , sous P^0 .*
- *État standard de référence du Fer à 1000°C : Fe_γ pur, variété allotropique stable à 1000°C , sous P^0 .*
- *État standard de référence du carbone à 25°C : $\text{C}_{\text{graphite}}$ pur, variété allotropique stable à 25°C , sous P^0 .*
- *État standard de référence de l'oxygène à 25°C : $\text{O}_{2(g)}$ (et non pas $\text{O}_{3(g)}$) gaz parfait à 25°C , sous P^0 .*

☛ Application directe n°1

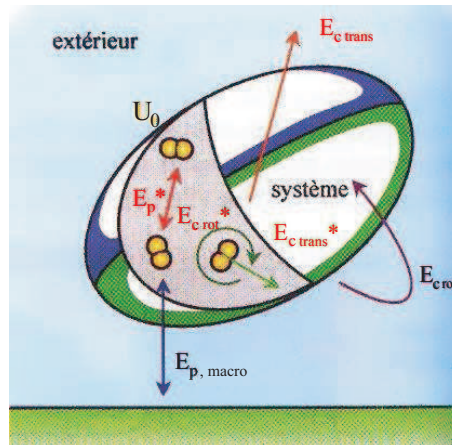
II Premier principe - Fonctions d'état U et H

Le premier principe est une généralisation de la conservation de l'énergie utilisée en mécanique.

II.1 Énergie d'un système thermodynamique

Afin de déterminer quelles sont les différents termes contribuant à l'énergie totale d'un système thermodynamique, prenons l'exemple de l'air contenu dans un ballon de rugby. L'énergie totale de ce système est composée des cinq termes suivants :

- l'énergie cinétique $E_{c,macro}$ de l'ensemble du gaz du ballon par rapport au sol, qui regroupe les énergies cinétiques de translation $E_{c,trans}$ et de rotation $E_{c,rot}$: $E_{c,macro} = E_{c,trans} + E_{c,rot}$
- l'énergie potentielle $E_{p,macro}$ de l'ensemble du gaz du ballon par rapport à l'extérieur
- l'énergie de cohésion U_0 des particules du gaz
- l'énergie potentielle d'interaction entre les particules E_p^*
- l'énergie cinétique E_c^* des particules de gaz par rapport au référentiel du ballon, qui regroupe les énergies cinétiques de translation $E_{c,trans}^*$ et de rotation $E_{c,rot}^*$ par rapport au référentiel du ballon : $E_c^* = E_{c,trans}^* + E_{c,rot}^*$



On peut ainsi regrouper l'énergie totale sous forme de deux termes :

$$E_{tot} = \underbrace{U_0 + E_c^* + E_p^*}_{\text{énergie interne } U} + \underbrace{E_{c,macro} + E_{p,macro}}_{\text{énergie mécanique } E_m} = U + E_{m,macro}$$

II.2 Premier principe

1^{er} principe

Pour un système fermé, macroscopiquement au repos (c'est à dire tel que $\Delta E_{c,macro} = \Delta E_{p,macro} = 0$), le premier principe stipule l'existence d'une fonction d'état extensive U appelée énergie interne qui vérifie :

$$\Delta U = W + Q$$

et pour une transformation élémentaire

$$dU = \delta W + \delta Q$$

On rappelle que le dU signifie "différentielle" de la fonction U , ou "petite variation", alors que δW signifie "quantité élémentaire" de W . ΔU ne dépend pas du chemin suivi, ce qui justifie le nom de "fonction d'état", à la différence de W et Q qui sont des grandeurs d'échange.

Remarque

L'expression la plus générale du premier principe, que nous réutiliserons dans le chapitre sur les fluides en écoulement s'écrit :

$$\Delta (U + E_{c,macro} + E_{p,macro}) = W_{nc} + Q$$

On notera que dans le cas où l'on néglige les échanges thermiques et les variations de température pour les phases condensées ou les gaz parfaits tels que U ne dépend que de T , on retrouve le théorème de l'énergie mécanique :

$$\Delta (E_{c,macro} + E_{p,macro}) = W_{nc}$$

La thermodynamique englobe donc la mécanique.

II.3 Travail W

Le terme W correspond au travail des forces non conservatives. Par convention, il sera pris positif lorsque du travail est reçu par le système. Il se limitera ici¹ au travail des forces de pression, de sorte que² :

$$W = - \int P_{ext} dV \quad \text{où } P_{ext} \text{ est la pression extérieure}$$

II.4 Transfert thermique Q

Le terme Q correspond à l'énergie thermique transférée au système par suite des interactions à l'échelle microscopique (échauffement ou refroidissement, changement d'état, réaction chimique). Par convention, il sera également pris positif lorsque de l'énergie thermique est reçue par le système. Il n'existe pas de formulation générale de cette grandeur³.

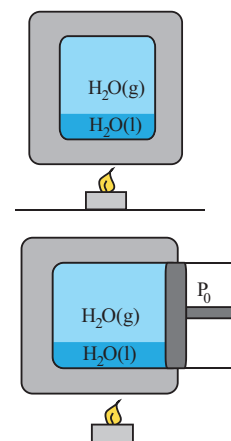
En pratique, on peut mesurer ce transfert thermique dans deux cas particuliers :

- Réacteur **isochore** (cf schéma) :

$$dV = 0 \text{ donc } W = 0 \text{ et } Q = \Delta U$$

- Réacteur **monobare**, en équilibre avec la pression atmosphérique par exemple (cf schéma) : $P = P_{ext}$, donc $W = -P_{ext}\Delta V$, soit $Q = \Delta U + P_{ext}\Delta V = \Delta(U + PV)$ et $Q = \Delta H$, où H est une fonction d'état extensive appelée **enthalpie** :

$$H = U + PV$$



Propriété

L'enthalpie $H = U + PV$ est donc une fonction d'état qui a été construite de telle façon que sa variation lors d'une transformation isobare soit égale à la chaleur reçue pour une transformation isobare.

Remarque

Dans ces deux cas, la chaleur de réaction Q s'identifie avec la variation d'une fonction d'état, et ne dépend donc pas du chemin suivi. On pourra donc, comme nous le verrons en application à la fin du chapitre, envisager d'autres chemins fictifs permettant de calculer plus facilement Q .

II.5 Lois de Joule

Lois de Joule

Pour un gaz parfait, U et H ne dépendent que de la température, de sorte que :

$$dU = nC_{V,m}dT \quad \text{et} \quad dH = nC_{P,m}dT$$

où $C_{V,m}$ et $C_{P,m}$ sont les capacités calorifiques molaires (en $J.K^{-1}.mol^{-1}$), liées par les relations^a : $\gamma = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}}$ et $C_{P,m} - C_{V,m} = R$ (relation de Mayer).

a. On rappelle qu'on peut en déduire que $C_{V,m} = \frac{R}{\gamma - 1}$ et $C_{P,m} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$.

1. Il regroupe également le travail apporté au système sous forme électrique (résistance électrique) ou mécanique (hélice).
2. On notera qu'un gaz comprimé (tel que $dV < 0$) reçoit donc de l'énergie ($W > 0$).
3. Nous verrons plus tard dans l'année qu'on peut cependant préciser son expression lors d'un transfert thermique par diffusion, convection ou rayonnement thermique.

Pour les phases condensées, pratiquement incompressibles⁴, $V \simeq \text{cste}$ de sorte que $d(PV) \simeq 0$, et on peut écrire des relations similaires :

$$\boxed{dU \simeq dH \simeq nC_m dT} \quad \text{pour les phases condensées}$$

où $C_m \simeq C_{V,m} \simeq C_{p,m}$ correspond à la capacité thermique molaire de la phase condensée.

III Grandeurs du système et grandeurs de réaction

III.1 Variables de Gibbs et fonctions d'état

Lorsqu'un mélange de constituants physico-chimiques est en équilibre thermodynamique, l'expérience montre qu'il est parfaitement caractérisé par les grandeurs d'état suivantes : température T , pression P , volume V et nombres de moles de chaque constituant physico-chimique n_1, n_2, \dots

Toutes ces grandeurs ne sont pas indépendantes : il existe une équation d'état⁵ qui les relie. Comme il est souvent très difficile de contrôler expérimentalement le volume d'un mélange, les chimistes préfèrent travailler avec les variables d'état : T, P, n_1, n_2, \dots . Ce sont les **variables de Gibbs**.

Ainsi le volume V devient une **fonction d'état** qui s'exprime à partir des variables de Gibbs :

$$V = V(T, P, n_1, n_2, \dots)$$

De même, d'après le premier principe, l'énergie interne U et l'enthalpie h sont des **fonctions d'état** de sorte que :

$$U = U(T, P, n_1, n_2, \dots) \quad \text{et} \quad H = H(T, P, n_1, n_2, \dots)$$

III.2 Grandeurs molaires - corps pur

a) Grandeurs molaire X_m

On considère un corps pur monophasé décrit par une fonction d'état extensive $X(T, P, n)$ (volume, énergie interne, enthalpie, entropie...).

L'extensivité de la grandeur X se traduit par :

$$\boxed{X(T, P, n) = nX_m^*(T, P)}$$

où n est la quantité de matière (en mol), et où $X_m^*(T, P)$ correspond à la grandeur molaire du corps pur⁶, qui ne dépend que de T et P .

Exemple

|| Pour un gaz parfait, le volume molaire s'écrit $V_m^* = \frac{V}{n} = \frac{RT}{P}$, et la grandeur molaire est donc bien indépendante de n , c'est à dire qu'une mole de gaz parfait pur occupera toujours le même volume à T et P fixés. Par exemple, dans les conditions normales de température et de pression (CNTP), à $0^\circ\text{C} = 273,15\text{ K}$ et sous $1\text{ atm} = 1.013\text{ bar}$, $V_m^* = 22.4\text{ L.mol}^{-1}$.

4. On néglige par exemple l'effet de dilatation sur une gamme de température faible. On notera que celle-ci n'est pas toujours négligeable, comme pour les rails de chemin de fer qui doivent être non jointifs.

5. Pour un gaz parfait, l'équation d'état s'écrit par exemple $PV = nRT$.

6. Par convention, on notera avec une étoile * les grandeurs associées à un corps pur pour les distinguer des grandeurs de mélange. On notera qu'on peut montrer à l'aide de la variance que 2 variables intensives indépendantes (système divariant) sont nécessaires et suffisantes pour décrire toutes les évolutions possibles de toute grandeur intensive d'un corps pur monophasé. La grandeur extensive associée dépend nécessairement aussi de n . On peut en déduire que toutes les autres variables pouvant décrire l'état du système s'écrivent en fonction de T ; P et n . Par exemple pour un gaz parfait, le volume sera donné par $V = nRT/P$.

b) Grandeurs molaire standard X_m^0

Dans les **conditions standards**, c'est à dire lorsque $P = P^0 = 1 \text{ bar}$, toujours pour un corps pur, on parle de **grandeur molaire standard**, notée $X_m^0(T)$. On notera que, comme la pression est fixée, cette grandeur ne dépend que de la température.

Remarque

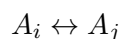
Les grandeurs molaires standard $V_m^{*0}(T)$, $U_m^{*0}(T)$, $H_m^{*0}(T)$, ... sont tabulées pour une température donnée et permettent ainsi une description reproductible et quantitative des systèmes physico-chimiques. Par exemple, pour un gaz parfait : $V_m^{*0}(T) = \frac{RT}{P^0}$ soit $V_m^{*0}(0^\circ\text{C} = 273\text{K}) = 22.7\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $V_m^{*0}(25^\circ\text{C} = 298\text{K}) = 24.8\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

☛ Application directe n°2

Transition : Pour un corps pur ne comportant que des espèces chimiques A identiques, il n'y a d'interaction qu'entre espèces identiques :



Pour un mélange de N espèces différentes (A_1, \dots, A_i, A_N), il existe potentiellement des interactions entre chacun des constituants :



On comprend alors que le volume occupé par un certain nombre de molécules A_i puisse dépendre des quantités respectives des autres espèces A_j en présence.

III.3 Grandeurs molaires partielles - mélange

a) Grandeurs molaire X_m

On considère un système dans lequel les quantités de matière n_i des différents constituants i peuvent varier et l'on note $X(T, P, n_i)$ (au lieu de $X(T, P, n_1, n_2, \dots)$, pour simplifier) une fonction d'état extensive (volume, énergie interne, enthalpie, entropie...) décrivant le système.

Au cours d'une transformation élémentaire, X varie de dX de sorte que

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \sum_i \underbrace{\left(\frac{\partial X}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j \neq i}}_{X_{m,i}} dn_i$$

où l'on a introduit la **grandeur molaire partielle** du constituant i :

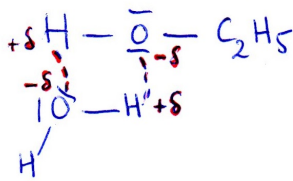
$$X_{m,i} = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j \neq i}$$

On notera que les grandeurs molaires partielles $X_{m,i}$ sont généralement différentes des grandeurs molaires des corps purs X_m , sauf si le mélange considéré est idéal, c'est à dire que les interactions intermoléculaires entre les différents composés du mélange sont négligeables ; c'est notamment le cas pour un mélange de gaz parfaits.

Par exemple, le volume molaire de l'éthanol dans l'eau dépend de la concentration en éthanol car le mélange eau/éthanol n'est pas idéal. Concrètement, cela signifie que lors du mélange d'un volume V_1 d'eau avec un

volume V_2 d'éthanol, le volume total V de la solution finale sera très légèrement inférieur à $V_1 + V_2$ à cause des liaisons hydrogènes supplémentaires entre les molécules d'eau et d'éthanol, ce qui n'est pas intuitif⁷ :

$$V = n_1 V_{m,1} + n_2 V_{m,2} < n_1 V_{m,1}^* + n_2 V_{m,2}^*$$



--- liaison hydrogène (attraction électrostatique intermoléculaire)
(force intermédiaire entre liaison covalente et force de Van Der Waals)
↳ diamant
↳ frottements solides

b) Identité d'Euler

On admettra la propriété suivante, valable pour toute grandeur X extensive (U, V, \dots).

Identité d'Euler

$$\text{Pour toute grandeur } X \text{ extensive : } X = \sum_i n_i X_{m,i}$$

c) Grandeurs molaire standard X_m^0

Dans les **conditions standards**, c'est à dire lorsque $P = P^0 = 1 \text{ bar}$ et lorsque le corps i est dans son état standard⁸, on parle de **grandeur molaire standard**. On est ramené au même cas que précédemment car P et n_i sont fixés.

Propriété

Une grandeur molaire standard ne dépend que de la température :

$$X_{m,i}^0(P, T, n_i) = \left(\frac{\partial X^0}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} = X_{m,i}^0(T)$$

III.4 Grandeurs de réaction - mélange en réaction chimique

On considère maintenant divers constituants ($A_1, \dots, A_i, \dots, A_N$) évoluant selon la réaction chimique $\sum_i \nu_i A_i = 0$ où ν_i est le coefficient stœchiométrique du composé i .

a) Grandeurs de réaction $\Delta_r X$

Nous avons vu que la variation d'une grandeur extensive $X(T, P, n_i)$ au cours d'une transformation élémentaire était donnée par :

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_i X_{m,i} dn_i$$

7. On se reportera à l'exercice correspondant dans le TD.

8. Le corps considéré est alors nécessairement pur ou sans interaction avec d'autres corps. Il est donc normal que la grandeur molaire ne dépende plus de la quantité de matière.

En introduisant l'avancement ξ de la réaction chimique $\sum_i \nu_i A_i = 0$, on peut écrire $dn_i = \nu_i d\xi$, d'où : $dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \left(\sum_i \nu_i X_{m,i}\right) d\xi$

Par ailleurs, comme ξ est proportionnel aux quantités de matière, $X = X(T, P, \xi)$ et

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

Propriété

Au cours d'une transformation quelconque incluant une réaction chimique, la variation dX de toute fonction d'état extensive $X(T, P, \xi)$ vaut

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

où

$$\Delta_r X = \left(\frac{\partial X}{\partial \xi}\right)_{T, P} = \sum_i \nu_i X_{m,i} \quad \text{est appelée grandeur de réaction}$$

$\Delta_r X$ est donc la variation de X par mole d'avancement, à T et P constantes.

Exemple

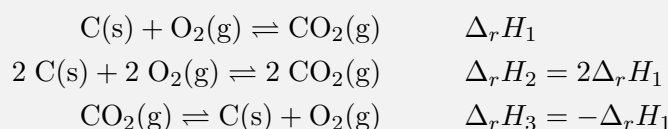
$$\Delta_r H = \sum_i \nu_i H_{m,i} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T, P} \quad \text{enthalpie de réaction}$$

Remarque

- Le signe des différentes grandeurs de réaction dépend du sens de la réaction. En effet, si l'on change le sens de la réaction, les coefficients stœchiométriques ν_i changent de signe et $\Delta_r X = \sum_i \nu_i X_{m,i}$ aussi.
- Plus généralement, si tous les coefficients stœchimétriques sont multipliés par un réel λ , les grandeurs de réaction sont aussi multipliées par λ :

$$\begin{aligned} \nu_i &\mapsto \lambda \nu_i \\ \Delta_r X &\mapsto \lambda \Delta_r X \end{aligned}$$

Ainsi on aura



b) Grandeurs standard de réaction $\Delta_r X^0$

Lorsque tous les constituants sont pris dans leurs états standard, on définit alors :

$$\Delta_r X^0 = \sum_i \nu_i X_{m,i}^0(T) \quad \text{grandeur standard de réaction}$$

Remarque

Dans la notation $\Delta_r X^0(T)$:

- * Δ_r signifie que l'on considère une variation, suite à une réaction chimique d'avancement $\xi = 1$ mole ;
- * X signifie que l'on s'intéresse à la fonction d'état extensive X ;
- * l'exposant 0 indique que la grandeur est une grandeur standard ;
- * la variable T insiste sur le fait que la grandeur ne dépend que de la température T .

IV Enthalpie standard de réaction

IV.1 Application : Lien entre $\Delta_r H^0$ et chaleur de réaction

Au cours d'une transformation infinitésimale, la variation d'enthalpie est donnée par :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \Delta_r H d\xi$$

Or on admettra⁹ que $\Delta_r H \simeq \Delta_r H^0$

Donc si la réaction chimique a lieu à T et P constantes¹⁰, la variation d'enthalpie vaut, sans autre travail que celui des forces de pression :

$$dH = \Delta_r H^0 d\xi = \delta Q \quad \text{soit} \quad \Delta H = \xi \Delta_r H^0 = Q$$

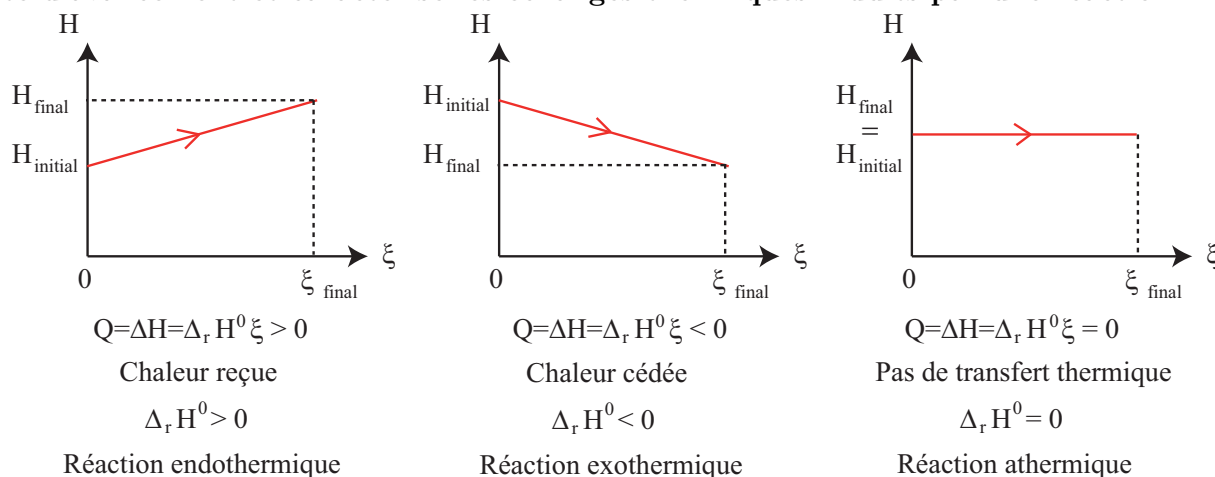
où δQ le transfert thermique reçu par le mélange réactionnel.

Propriété

En l'absence de travail utile apporté au mélange réactionnel, l'enthalpie standard de réaction est donnée par

$$\Delta_r H^0 \approx \Delta_r H = \frac{\delta Q}{d\xi} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right) \Rightarrow \Delta_r H^0 \text{ représente la pente de la courbe } H = f(\xi)$$

L'enthalpie standard de réaction représente la chaleur reçue par le mélange réactionnel par unité d'avancement et caractérise les échanges thermiques induits par une réaction :



9. Explications partielles - $H_{m,i}(T, P) \simeq H_{m,i}^0(T)$ car :

- pour un gaz parfait, d'après les lois de Joule, H ne dépend que de T
- pour une phase condensée, H ne dépend pratiquement pas de P .

Finalement, $\Delta_r H = \sum_i \nu_i H_{m,i}(T, P) \simeq \sum_i \nu_i H_{m,i}^0(T) = \Delta_r H^0$, soit : $\Delta_r H \simeq \Delta_r H^0$.

10. On peut montrer que ceci reste vrai pour une réaction monotherme-monobare, c'est à dire en contact avec un thermostat et un pressostat, de sorte que pression et température sont à l'équilibre avec le milieu extérieur à l'état initial et à l'état final.

On pourra donc, à partir des tables thermodynamiques, prévoir le caractère exothermique ou endothermique d'une réaction à T et P constants (ou monotherme-monobare), et ceci de manière quantitative.

• Application directe n°3

IV.2 Influence de la température sur $\Delta_r H^0$

a) Approximation d'Ellingham

On peut montrer, en connaissant les valeurs des capacités calorifiques, que $\Delta_r H^0$ varie peu sur une large plage de température en l'absence de changement d'état.

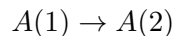
Propriété

Approximation d'Ellingham :

$$\Delta_r H^0(T) = \text{cste} \quad \text{hors des changements d'état}$$

b) Discontinuité de $\Delta_r H^0$ lors d'un changement d'état

Considérons 1 mole d'un corps pur A subissant un changement d'état, d'un état 1 à un état 2, à la pression standard P^0 :



Au cours de ce changement d'état, l'enthalpie molaire du corps A subissait une discontinuité

$$\Delta_{\varphi 1 \rightarrow \varphi 2} H^0 = H_m^0(A, 2) - H_m^0(A, 1) = \sum_i \nu_i H_m^0 = \Delta_r H^0$$

Propriété

L'enthalpie molaire standard de changement d'état du corps A correspond à l'enthalpie standard de la réaction :

$$A(1) \rightleftharpoons A(2) \quad \Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i H_{m,i}^0 = \Delta_{\varphi 1 \rightarrow \varphi 2} H^0$$

Exemples

- *Enthalpie standard de fusion (Solide \rightarrow Liquide) : $\Delta_{fus} H^0 = H_{m,\ell}^0 - H_{m,s}^0$*
- *Enthalpie standard de vaporisation (Liquide \rightarrow Vapeur) : $\Delta_{vap} H^0 = H_{m,v}^0 - H_{m,\ell}^0$*
- *Enthalpie standard de sublimation (Solide \rightarrow Vapeur) : $\Delta_{sub} H^0 = H_{m,v}^0 - H_{m,s}^0$*

IV.3 Application au calcul d'une température de flamme pour une réaction adiabatique

Considérons une transformation isobare et adiabatique d'un système siège d'une réaction chimique. Une telle transformation peut être réalisée dans une enceinte calorifugée (calorimètre).

Néanmoins, même si le réacteur n'est pas calorifugé, on peut supposer qu'aucun échange thermique n'a le temps de se faire à condition que la réaction soit suffisamment rapide.



- **Si la réaction est exothermique** le transfert thermique dégagé ne pouvant pas être transféré vers l'extérieur, la température du système va augmenter.
- **Si la réaction est endothermique** la température du système va diminuer.

On cherche à relier la variation de température à l'enthalpie de réaction. Appelons T la température initiale du calorimètre et du système chimique et T' leur température finale.

D'après le premier principe, pour une transformation isobare et adiabatique

$$\Delta H = Q = 0$$

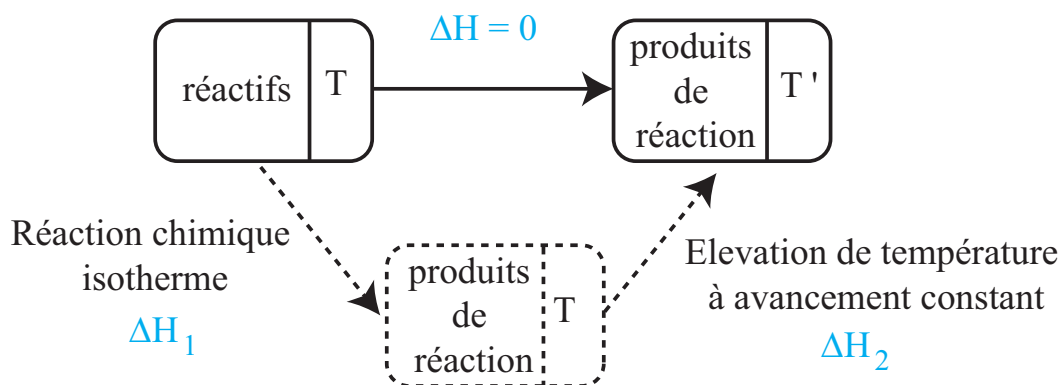
Comme H est une fonction d'état, ΔH ne dépend pas du chemin suivi, et on va supposer que la transformation se fait en deux étapes successives¹¹ :

- ★ une réaction chimique isotherme à la température T , puis
- ★ une variation de température de T à T' des constituants présents après la réaction chimique, à avancement constant.

Remarque

En pratique, la température *et* l'avancement varient simultanément :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, \xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T, \xi} \underbrace{dP}_{=0 \text{ car isobare}} + \Delta_r H d\xi$$



On a alors : $\Delta H = \Delta H_1$ (réaction chimique isotherme) + ΔH_2 (variation de température) avec :

- ★ ΔH_1 (réaction chimique isotherme) = $\Delta_r H^0(T) \times \xi_f$ où ξ_f est l'avancement final de la réaction.
- ★ ΔH_2 (variation de température) = $C_{p, \text{tot}}(T' - T)$ où $C_{p, \text{tot}}$ est la capacité thermique à pression constante du calorimètre et du système chimique¹², en supposant qu'elles ne dépendent pas de la température¹³.

Ainsi

$$\Delta H = \Delta_r H^0 \times \xi_f + C_{P \text{tot}}(T' - T) = 0$$

11. En fonction des données des capacités thermiques, on pourra envisager d'abord la réaction chimique ou d'abord l'élévation de température.

12. $C_{p, \text{tot}} = C_{p, \text{cal}} + \sum_i n_{\text{produit}_i} C_{p, m, \text{produit}_i}$ si l'élévation de température se fait à la seconde étape.

13. En pratique, les capacités thermiques dépendent faiblement de la température, mais le programme stipule de négliger cette dépendance.

Propriété

Pour une réaction chimique adiabatique et isobare, la température finale T' est appelée température de flamme adiabatique et vaut (formule à redémontrer et à adapter à chaque fois) :

$$T' = T + \frac{-\Delta_r H^0(T)\xi_f}{C_{p,\text{tot}}}$$

où

- * T est la température initiale du système ;
- * $C_{p,\text{tot}}$ est sa capacité thermique isobare ;
- * ξ_f est l'avancement final de la réaction ;
- * $\Delta_r H^0(T)$ est l'enthalpie de la réaction à la température T .

Remarque

|| Lors d'une réaction explosive ou une réaction de combustion, la réaction chimique est exothermique, de sorte que $\Delta_r H^0 < 0$ et $T' > T$.

☛ Application directe n°4

IV.4 Calorimétrie

Afin de mesurer un transfert thermique Q , on utilise un dispositif appelé **calorimètre**. Celui-ci peut fonctionner :

- à **volume constant**, dans une bombe calorimétrique, de sorte que $Q = \Delta U$ car $W = 0$.
- à **pression constante**, dans un calorimètre en contact avec l'atmosphère, de sorte que $Q = \Delta H$ car la transformation est isobare (donc aussi monobare).

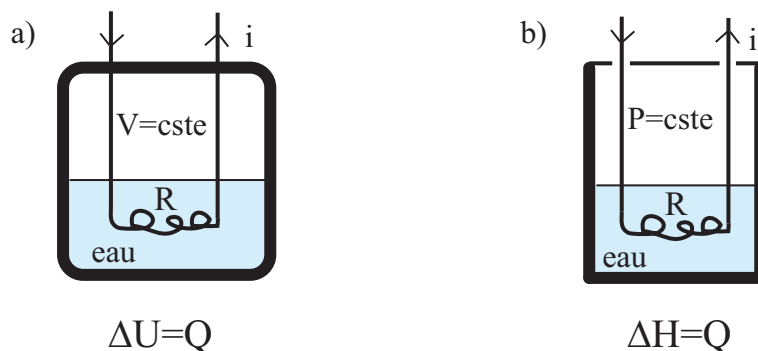


FIGURE 1 – Deux types de calorimètres : a) la bombe calorimétrique à volume constant et b) le calorimètre à pression constante.

Exemple : Prenons l'exemple d'un calorimètre à pression constante, afin de mesurer la capacité calorifique massique (ou capacité thermique massique, ou chaleur massique) de l'eau c_{eau} , grâce au dispositif de la figure b).

La transformation étant monobare, puisque l'intérieur du calorimètre est à la pression P_0 extérieure, on en déduit que

$$\Delta H = Q$$

où Q est l'énergie thermique transférée au système pendant la transformation. Celle-ci est apportée par effet Joule par la résistance et vaut $Q = Ri^2\Delta t$. De plus, l'eau et le calorimètre étant des phases condensées, on peut écrire :

$$\Delta H = m_{\text{eau}}c_{\text{eau}}\Delta T + C_{\text{cal}}\Delta T = Ri^2\Delta t$$

Si la masse d'eau introduite est connue, ainsi que la capacité thermique du calorimètre C_{cal} (c'est en général une valeur faible), et qu'on mesure la température finale du calorimètre, on peut en déduire la valeur de c_{eau} :

$$c_{eau} = \frac{1}{m_{eau}} \left[\frac{Ri^2 \Delta t}{\Delta T} - C_{cal} \right] = 4.18 \text{ kJ.kg}^{-1} . \text{K}^{-1}$$

On a ainsi accès à la propriété d'acceptance d'énergie de l'eau par transfert thermique.

Remarque

On retrouve ici la définition d'une calorie qui correspond à l'énergie massique nécessaire pour élever d'un degré un gramme d'eau, soit :

$$1 \text{ cal} = 4.18 \text{ J.g}^{-1}$$

Application directe n°5

Conclusion

Nous avons défini ici comment caractériser quantitativement les échanges énergétiques lors d'une réaction chimique, mais nous n'avons pour l'instant aucune information sur le sens d'évolution des réactions. Nous aurons besoin pour cela du second principe de la thermodynamique.

Extrait du programme officiel

Notions et contenus	Capacités exigibles
8.1. Premier principe de la thermodynamique appliqué aux transformations physico-chimiques	
État standard. Enthalpie standard de réaction. Loi de Hess. Enthalpie standard de formation, état standard de référence d'un élément.	Déterminer l'enthalpie standard de réaction à l'aide de tables de données thermodynamiques. Associer le signe de l'enthalpie standard de réaction au caractère endothermique ou exothermique de la réaction.
Effets thermiques pour une transformation monobare : <ul style="list-style-type: none"> - transfert thermique associé à la transformation chimique en réacteur monobare, isotherme ; - variation de température en réacteur adiabatique, monobare. 	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. Évaluer la température atteinte par un système siège d'une transformation chimique supposée monobare et réalisée dans un réacteur adiabatique. <u>Capacité numérique</u> : 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. Déterminer une enthalpie standard de réaction.