
TM 1 :

APPLICATION DU PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

VERSION ELEVES

I- Description d'un système physico-chimique et premier principe	2
A. Caractéristiques d'un système physico-chimique	2
1. Définitions générales: système/milieu extérieur/constituant physico-chimique	2
2. Système isolé/fermé/ ouvert	2
3. Variables extensives/intensives	2
a. Identifier si une variable est extensive ou intensive	2
b. Grandeurs intensives pertinentes en chimie	3
4. Variable d'état et fonction d'état	3
a. Variable d'état	3
b. Fonction d'état	3
c. Différentielle totale exacte d'une fonction d'état	3
5. Transformations d'un système physico-chimique	3
a. Définition	3
b. Caractéristiques d'une transformation	4
c. Coefficient stoechiométrique algébrique	4
B. Premier principe de la thermodynamique	5
1. Principe de conservation de l'énergie : $\Delta E = \Delta E_c + \Delta E_P + \Delta U$	5
2. Système au repos en thermochimie : $\Delta E = \Delta U$	5
a. Le repos macroscopique implique : $\Delta E_c = 0$ et $\Delta E_P = 0$	5
b. Premier principe pour un système isolé $\Delta E = \Delta U = 0$	5
3. Échange d'énergie avec le milieu extérieur $\Delta E = \Delta U = W + Q$	6
a. Échange d'énergie sous forme de travail W et de transfert thermique Q	6
b. Variation infinitésimale ($dU = \delta W + \delta Q$) et macroscopique ($\Delta U = W + Q$) de l'énergie interne	6
c. Travail W décomposée en travail des forces de pression et travail utile : $W = W_P + W_{utile}$	6
4. Variation de l'énergie interne à volume constant $\Delta U = Q \approx C_v \Delta T$	6
a. Différentielle de U en fonction des variables d'état T, V et n_i	7
b. Capacité thermique à volume constant C_v	7
c. C_v supposé indépendante de la température	7
d. D'après le premier principe : $\Delta U = Q$ à volume constant	7
II- Fonction Enthalpie H	7
A. Généralités	7
1. Premier principe dans le cas d'une transformation monobare : $\Delta H = Q + W'$	7
2. $\Delta H = Q$ en l'absence de travail utile	8
3. H est une fonction d'état	8
4. Différentielle de H en fonction des variables d'état T, P et n_i	9
B. Variation de l'enthalpie avec la température à pression constante	9
1. Capacité thermique (C_p) à pression constante, $dH = C_p dT$	9

2. Capacités thermiques molaire ($C_{p,m}$) et massique (c_p) à pression constante	9
3. Calcul de la variation d'enthalpie lors d'une variation de température $\Delta H = C_p \Delta T$	10
3.1. Expression	10
3.2. Capacité thermique supposée indépendante de la température :	10
C. Pour les phases condensées, $\Delta U = \Delta H = C\Delta T$	10
D. Variation de l'enthalpie avec la composition	10
1. Enthalpie molaire partielle	10
2. Théorème d'Euler	11
a. En fonction de la quantité de matière de chaque constituant	11
b. En fonction de l'avancement de la réaction	11
3. Enthalpie de réaction $\Delta_r H = \Delta H / \xi$	11
4. Généralisation sur l'opérateur de Lewis Δ_r	12
III- Enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$	12
A. État standard et enthalpie standard de réaction	12
1. État standard d'un constituant physico-chimique à la température T	12
2. Enthalpie molaire standard à la température T	13
a. Définition	13
b. Pour un mélange idéal : lien entre l'enthalpie et l'enthalpie molaire standard	13
c. Expression de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ à la température T :	13
3. Pour un mélange idéal, $\Delta_r H^\circ = \Delta_r H$	13
4. Approximation d'Ellingham : $\Delta_r H^\circ (T) = \text{constante}$	13
5. Variation d'enthalpie dans le cas d'une transformation chimique $\Delta H = \Delta_r H^\circ \xi$	14
6. Enthalpies standards de formation $\Delta_f H^\circ$	15
a. Etat standard de référence d'un élément chimique : cas général	15
b. Etat standards de référence d'un éléments chimiques : exceptions	16
c. Règles spécifiques à la réaction de formation d'une espèce chimique A	16
d. Enthalpie standard de formation : définition	16
e. Enthalpie standard de formation d'un soluté ionique (limite programme)	17
7. Énergie de liaison : enthalpie standard de dissociation	17
8. Enthalpie standard de changement d'état d'un corps pur	17
9. Enthalpie standard de d'ionisation et d'attachement électronique	18
B. Détermination d'une enthalpie standard de réaction – Loi de Hess	18
1. Calcul des enthalpies standards de réaction à partir des enthalpies standards de formation des constituants physico-chimiques	18
2. Généralisation : Loi de Hess	19
IV- Effet thermique d'une réaction chimique en réacteur monobare	20
A- Cas d'un réacteur non isolé thermiquement	20
1. Température finale du système	20
2. Calcul de l'énergie libérée par la combustion d'un kilogramme de combustible dans l'air	20
B- Cas d'un réacteur isolé thermiquement : température de flamme	21
C- Application à la mesure d'enthalpie standard de réaction	23

INTRODUCTION

- L'étude d'un ensemble macroscopique de molécules est rendue possible par la **thermodynamique**, en ne s'intéressant qu'à des grandeurs macroscopiques des systèmes étudiés, sans se préoccuper de la description des phénomènes à l'échelle moléculaire. Cette description a été abordée en physique en PCSI.
- L'objectif de ces trois premiers chapitres (*TM_1*, *TM_2* et *TM_3*) est d'élaborer, à partir des connaissances de PCSI, les outils nécessaires pour l'**application de la thermodynamique à la chimie** (mélanges de corps purs en réaction chimique).

Ce premier chapitre permet l'**étude des échanges d'énergie entre un système physico-chimique en réaction chimique et l'extérieur**. La réaction chimique va-t-elle entraîner un échauffement ou un refroidissement ? Va-t-elle transférer de l'énergie au milieu environnant ou lui en prélever ?

Quelques problématiques associées :

- Quelle quantité de sucre en poudre permet à un Homme de subvenir à ses besoins énergétiques quotidiens ?
- Vaut-il mieux se chauffer au charbon ou au gaz ?

Objectifs :

- Prévoir le sens du transfert thermique entre un système en transformation chimique et le milieu extérieur
- Évaluer la température atteinte par un système siège d'une transformation physico-chimique

I- DESCRIPTION D'UN SYSTÈME PHYSICO-CHIMIQUE ET PREMIER PRINCIPE

A. CARACTÉRISTIQUES D'UN SYSTÈME PHYSICO-CHIMIQUE

1. DÉFINITIONS GÉNÉRALES: SYSTÈME/MILIEU EXTÉRIEUR/CONSTITUANT PHYSICO-CHIMIQUE

- **Système** : Ensemble de la matière contenue dans un certain domaine de l'espace
- **Milieu extérieur au système** : Tout ce qui n'est pas à l'intérieur du système, reste de l'Univers
- **Constituant physico-chimique** : Toute entité (atome, molécule, ion, particule) présente dans le système dans un état physique défini.
Exemple : $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$, $\text{HO}^-_{(aq)}$, $\text{Na}_{(s)}$



2. SYSTÈME ISOLÉ/FERMÉ/ OUVERT

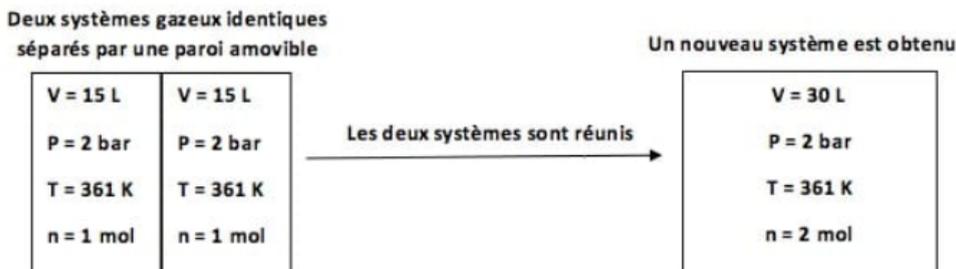
- **Système ouvert** : échange de matière et échange d'énergie avec le milieu extérieur
- **Système isolé** : Pas d'échange de matière ou d'énergie avec le système extérieur
- **Système fermé** : Pas d'échange de matière avec le système extérieur.
Dans la suite, on se limitera à l'**étude des systèmes fermés**.

3. VARIABLES EXTENSIVES/INTENSIVES

A. IDENTIFIER SI UNE VARIABLE EST EXTENSIVE OU INTENSIVE

Pour savoir si une variable est extensive ou intensive, il faut faire la réunion de deux systèmes gazeux identiques séparés par une paroi amovible pour former un nouveau système.

- Si la variable change de valeur, alors c'est une variable extensive
- Si la variable ne change pas de valeur, alors c'est une variable intensive



Exemples de variable :

- **Extensives** : masse m, quantité de matière n ou volume V
- **Intensives** : température T, pression P, fraction molaire ou massique

B. GRANDEURS INTENSIVES PERTINENTES EN CHIMIE

Grandeurs	Symbole usuel	Définition	Unité
Concentration d'un soluté A	[A]	$[A] = \frac{n_A}{V}$	mol/L (parfois en mol/m ³)
Fraction molaire de A dans une phase φ	x_A^φ	$x_A^\varphi = \frac{n_A^\varphi}{n_{tot}^\varphi}$	Sans unité (parfois un %)
Fraction massique de A dans une phase φ	w_A^φ	$w_A^\varphi = \frac{m_A^\varphi}{m_{tot}^\varphi}$	Sans unité (parfois un %)
Pression partielle d'un gaz (dans un mélange de gaz parfait)	P_i	$P_i = x_i^g \times P$ $P_i = \frac{n_i^g RT}{V}$	En pascal dans la loi des GP $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

Dans la suite du cours, on étudiera uniquement des **phases uniformes**, c'est-à-dire des domaines de l'espace où les paramètres intensifs, comme la température et la pression, ont la même valeur en tout point de l'espace.

4. VARIABLE D'ÉTAT ET FONCTION D'ÉTAT

A. VARIABLE D'ÉTAT

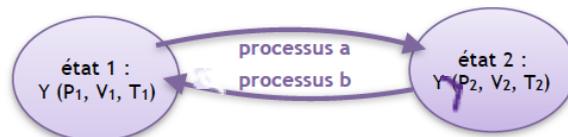
- **Variables d'état (ou paramètres d'état)** : grandeurs prises en nombre minimum pour caractériser l'état du système
Exemple : température, pression, volume, quantité de matière...

B. FONCTION D'ÉTAT

- **Fonction d'état** : une fonction qui ne dépend que des variables d'état.

La variation d'une fonction d'état ne dépend pas du chemin suivi par le système pendant la transformation mais uniquement des états d'équilibre initial et final.

Exemple : l'énergie interne U est une fonction d'état.



C. DIFFÉRENTIELLE TOTALE EXACTE D'UNE FONCTION D'ÉTAT

Il est possible de définir la **différentielle totale exacte d'une fonction d'état**, fonction de plusieurs variables indépendantes, que l'on peut voir comme une « variation infinitésimale » de cette fonction si l'on fait varier une de ses variables. Elle est égale à la somme de ses différentielles partielles par rapport à chaque variable.

Pour une fonction de deux variables $F(x,y)$: $dF = \frac{\partial F}{\partial x} \Big|_y dx + \frac{\partial F}{\partial y} \Big|_x dy$

5. TRANSFORMATIONS D'UN SYSTÈME PHYSICO-CHEMIQUE

A. DÉFINITION

- Une **transformation** est le passage du système d'un état défini initial (noté EI) à un état défini final (EF). Le système atteint un état d'équilibre lorsque T, P et la composition du système sont les mêmes en tout point du système et restent invariants au cours du temps.

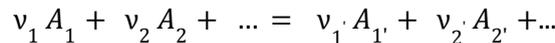
Équilibre = Équilibre thermique, mécanique et chimique**B. CARACTÉRISTIQUES D'UNE TRANSFORMATION**

La transformation peut être :

- **Isochore** : à volume constant
- **Isobare** : à pression constante
- **Monobare** : à pression extérieure constante. La pression du système peut varier au cours de la transformation mais la pression à l'état final est la même que celle à l'état initial : $p_i = p_f = p_{ext}$
- **Isotherme** : à T constante
- **Monotherme** : à T extérieur constante. La température du système peut varier au cours de la transformation mais la température à l'état final est la même que celle à l'état initial : $T_i = T_f = T_{ext}$
- **Adiabatique** : Q = 0. Ce type de transformation est rencontré dans un **réacteur calorifugé**.
- **Quasi-statique** : transformation au cours de laquelle le système passe par une suite d'états d'équilibre infiniment proches avec le milieu extérieur.
- **Réversible** : transformation quasi-statique sans phénomène dissipatif. Peut être inversée.

C. COEFFICIENT STOÉCHIOMÉTRIQUE ALGÈBRE

Une transformation chimique peut être modélisée par une **équation chimique** (ou équation-bilan) qui s'écrit de manière générale :



avec A_i les réactifs

v_i les coefficients stœchiométriques associés aux réactifs

et A_i' les produits

v_i' les coefficients stœchiométriques associés aux produits

On définit le **coefficient stœchiométrique algébrique** :

$$\bar{v}_i = \varepsilon_i v_i$$

avec $\varepsilon_i = +1$ pour un produit

$\varepsilon_i = -1$ pour un réactif

On peut alors écrire l'équation de réaction :

$$0 = \sum_i \bar{v}_i A_i$$

Pour traduire l'évolution du système chimique au cours de cette transformation, on introduit une grandeur notée ξ et appelée **avancement de la réaction** ou encore **variable de De Donder**. Cette grandeur est exprimée en mol.

$$\xi = \frac{n_i - n_i^0}{\bar{v}_i}$$

avec n_i^0 la quantité de matière initialement introduit de composé i et n_i la quantité de matière du composé i au moment où est calculé l'avancement.

De manière équivalente, il est possible d'écrire :

$$n_i = n_i^0 + \bar{v}_i \xi$$

Cette relation permet d'écrire la quantité de matière de réactif et de produit au cours de la transformation chimique. Une évolution infinitésimale de l'avancement se traduit par une variation infinitésimale des quantités de matière des réactifs et des produits selon la relation suivante :

$$dn_i = \bar{v}_i d\xi$$



Dans la suite du cours, dans un souci de clarté, on notera directement les coefficients stœchiométriques algébriques v_i (en omettant la barre).

Par défaut, dans le cours de thermochimie, coefficient stœchiométrique = coefficient stœchiométrique algébrique.

B. PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

1. PRINCIPE DE CONSERVATION DE L'ÉNERGIE : $\Delta E = \Delta E_c + \Delta E_p + \Delta U$

• **Énoncé** : Pour tout système thermodynamique, il existe une **fonction d'état extensive**, nommée **énergie** et notée E , qui est conservée lorsque le système est isolé.

Il s'agit d'un **principe de conservation de l'énergie**.

Il est utile de distinguer trois contributions à l'énergie :

- **L'énergie cinétique macroscopique** du système
- **L'énergie potentielle macroscopique** du système
- **L'énergie interne**, qui correspond à l'ensemble des énergies potentielles et cinétiques microscopiques dues aux particules constituant le système. L'énergie cinétique microscopique des particules est liée à l'agitation thermique du système tandis que l'énergie potentielle microscopique est liée aux interactions existantes entre les particules.

$$E = E_c + E_p + U$$

La variation d'énergie dans le système s'écrit donc :

$$\Delta E = \Delta E_c + \Delta E_p + \Delta U$$

2. SYSTÈME AU REPOS EN THERMOCHEMIE : $\Delta E = \Delta U$

A. *LE REPOS MACROSCOPIQUE IMPLIQUE : $\Delta E_c = 0$ ET $\Delta E_p = 0$*

En thermochimie, on considérera que le système :

- Est **au repos** : $\Delta E_c = 0$
- A une **énergie potentielle macroscopique constante** (système au repos macroscopique) : $\Delta E_p = 0$

On pourra donc se limiter à **l'étude de l'énergie interne U, qui est une fonction d'état extensive**.

La relation devient donc :

$$\Delta E = \Delta U \text{ en thermochimie}$$

B. PREMIER PRINCIPE POUR UN SYSTÈME ISOLÉ $\Delta E = \Delta U = 0$

$$\text{Pour un système isolé : } \Delta U = 0$$

3. ÉCHANGE D'ÉNERGIE AVEC LE MILIEU EXTÉRIEUR $\Delta E = \Delta U = W + Q$

A. *ÉCHANGE D'ÉNERGIE SOUS FORME DE TRAVAIL W ET DE TRANSFERT THERMIQUE Q*

• Lorsque le système n'est pas isolé, il peut **échanger de l'énergie avec le milieu extérieur** sous forme de **travail W** (notamment le travail des forces de pression) et/ou sous la forme de **transfert thermique Q** .

Pour un système fermé au repos macroscopique,

$$\Delta U = W + Q \text{ pour une transformation macroscopique (non-infinitesimale)}$$



On compte positivement le travail et le transfert thermique reçu par le système.

B. VARIATION INFINITESIMALE ($dU = \delta W + \delta Q$) ET MACROSCOPIQUE ($\Delta U = W + Q$) DE L'ÉNERGIE INTERNE

$$dU = \delta W + \delta Q \text{ pour une transformation infinitésimale}$$



Point sur les notations en thermodynamique :

- La notation d est réservée à la variation infinitésimale d'une fonction d'état (variation qui ne dépend pas du chemin suivi). Cela correspond à la notion mathématique de différentielle
- La notation δ représente la variation infinitésimale d'une grandeur qui n'est pas une fonction d'état
- La notation Δ est réservée à la variation macroscopique (non infinitésimale) d'une fonction d'état,

$$\Delta U = \int_i^f dU$$

$$\Delta U = U_f - U_i \text{ puisque sa variation ne dépend que de l'état initial et de l'état final.}$$

- La variation non infinitésimale d'une grandeur qui n'est pas fonction d'état est notée comme suit :

$$W = \int_i^f \delta W$$

$$Q = \int_i^f \delta Q$$

Ces deux grandeurs **dépendent du chemin parcouru !**

C. TRAVAIL W DÉCOMPOSÉE EN TRAVAIL DES FORCES DE PRESSION ET TRAVAIL UTILE : $W = W_p + W_{\text{utile}}$

Différents types de travaux peuvent se manifester. Le terme noté W se décompose souvent en un terme correspondant au **travail des forces de pression** noté W_p et un terme de **travail utile** W_{utile} (notamment des travaux électriques – nous y reviendrons plus tard dans l'année).

$$W = W_p + W_{\text{utile}}$$

Le travail infinitésimal des forces de pression s'écrit : $\delta W_p = - p_{\text{ext}} dV$

On a donc :

$$dU = \delta Q + \delta W' - p_{\text{ext}} dV$$

4. VARIATION DE L'ÉNERGIE INTERNE À VOLUME CONSTANT $\Delta U = Q = C_v \Delta T$

A. DIFFÉRENTIELLE DE U EN FONCTION DES VARIABLES D'ÉTAT T , V ET N_k

On considère un système décrit par les variables suivantes : la température T , le volume V et les quantités de matière des différents constituants, notées n_k .

L'énergie **interne** est une **grandeur extensive**, dépendant de ces paramètres et caractérisant le système. On peut écrire sa **différentielle** :

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{P, n_k} dT + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{T, n_k} dV + \sum_i \left. \frac{\partial U}{\partial n_i} \right|_{T, P, n_{k \neq i}} dn_i$$

B. CAPACITÉ THERMIQUE À VOLUME CONSTANT C_v

Pour une transformation :

- Isochore : à volume constant ($dV=0$)
- A composition de matière fixée ($dn_i=0$)

On définit alors la **capacité thermique à volume constant** :

$$C_v = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{V, n_k} \text{ en } J \cdot K^{-1}$$

tel que :

$$dU = C_v dT$$

C. C_v SUPPOSÉE INDÉPENDANTE DE LA TEMPÉRATURE

C_v est supposée indépendante de la température :

$$\Delta U = \int_i^f C_v dT \approx C_v \int_i^f dT \approx C_v \Delta T$$

$$\Delta U = C_v \Delta T$$

D. D'APRÈS LE PREMIER PRINCIPE : $\Delta U = Q$ À VOLUME CONSTANT

$$\delta W_p = - p_{ext} dV = 0 \text{ à volume constant}$$

Sans travail utile, $dU = \delta Q$ donc

$$\Delta U = Q, \text{ à volume constant}$$

Bilan

- **Définition à savoir** : système ouvert/fermé/isolé, variable extensive/intensive, transformations isochore, isobare, monobare, isotherme, monotherme, adiabatique, quasi-statique, réversible, variation microscopiques et macroscopiques des grandeurs d'état ou non (δ , d , Δ)
- **Coefficients stoechiométriques algébriques**: \bar{v}_i (noté aussi v_i par simplification) positif si réactif et négatif si produit.
- **Variation d'énergie** : $\Delta E = \Delta U$ en thermochimie car pas de variations macroscopiques d'énergies potentielle et cinétique ($\Delta E_p = 0$, $\Delta E_c = 0$)
- **Premier principe** : Variation macroscopique d'énergie interne lors d'une transformation $\Delta U = W + Q$
- Il s'écrit également $\int_i^f dU = \int_i^f \delta W + \int_i^f \delta Q$ soit en variation infinitésimale $dU = \delta W + \delta Q$ où Q est le transfert thermique
- Le travail W se décompose en un travail utile W' et un travail des forces de pression W_p qui peut s'écrire en variation infinitésimale $\delta W_p = - p_{ext} dV$
- On a donc $dU = \delta Q + \delta W' - p_{ext} dV$.

- A volume constant ($\Delta V=0$) et sans travail utile ($W' = 0$): $\Delta U = Q = C_v \Delta T$ avec la capacité thermique à volume constant $C_v = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{V, n_k}$ en $J \cdot K^{-1}$

Pour s'entraîner :

- Un système fermé est défini comme :
 - Un système qui n'échange ni matière ni énergie
 - Un système qui échange de la matière mais pas d'énergie
 - Un système qui échange de l'énergie mais pas de matière
 - Un système qui échange à la fois énergie et matière
- Parmi les grandeurs suivantes, laquelle est extensive ?
 - La température
 - La masse
 - La pression
 - La concentration
- Une transformation monobare est une transformation :
 - Qui s'effectue sous une pression extérieure constante
 - Qui s'effectue à pression interne constante
 - Qui s'effectue sans variation de volume
 - Qui s'effectue à température constante
- Lors d'une transformation isochore :
 - Le volume reste constant
 - La température reste constante
 - La pression reste constante
 - L'enthalpie reste constante
- Lors d'une transformation isotherme :
 - La température reste constante
 - La pression reste constante
 - Le volume reste constant
 - Aucun échange de chaleur n'a lieu
- Quelle correspondance est correcte entre notations et fonctions d'état ?
 - δW : fonction d'état indépendante du chemin
 - δQ : différentiel exact d'une grandeur d'état
 - dU : variation infinitésimale d'une grandeur d'état
 - ΔU : variation infinitésimale
- Lors d'une transformation adiabatique :
 - Le volume reste constant
 - Le système ne subit aucun transfert thermique ($\delta Q = 0$)
 - La température reste constante
 - La pression reste constante
- Dans une transformation quasi-statique :
 - Aucun travail n'est échangé
 - Le système évolue rapidement loin de l'équilibre
 - La température reste constante
 - Le système évolue lentement en passant par des états voisins d'équilibre
- Une transformation est dite réversible si :
 - Elle n'échange pas de chaleur
 - Elle ne produit aucun travail
 - Elle peut être inversée sans dissipation et reste en équilibre avec l'extérieur
 - Elle est adiabatique
- Les coefficients stœchiométriques algébriques sont :
 - Positifs pour les réactifs et négatifs pour les produits
 - Positifs pour les produits et négatifs pour les réactifs
 - Toujours positifs
 - Sans importance en thermodynamique
- En thermochimie, la variation d'énergie se réduit à $\Delta E = \Delta U$ car :
 - $\Delta E_c = 0$ et $\Delta E_p = 0$
 - $\Delta E = Q - W$
 - $\Delta E = \Delta H$
 - $\Delta H = 0$
- Le premier principe de la thermodynamique s'écrit :
 - $\Delta U = Q$
 - $\Delta U = W - Q$
 - $\Delta U = W + Q$
 - $\Delta U = W$
- Le travail des forces de pression infinitésimal s'écrit :
 - $\delta W_p = nRT dV$
 - $\delta W_p = P_{ext} dV$
 - $\delta W_p = -p dV$
 - $\delta W_p = -P_{ext} dV$
- La capacité thermique à volume constant est définie par :
 - $C_v = (\partial U / \partial T)_v$
 - $C_v = (\partial H / \partial T)_p$
 - $C_v = Q / \Delta T$ à pression constante
 - $C_v = dU / dp$
- À volume constant et sans travail utile ($W' = 0$), on a :
 - $\Delta U = 0$
 - $\Delta U = W_p = -P_{ext} \Delta V$
 - $\Delta U = Q = C_v \Delta T$
 - $\Delta U = H - Q$

II- FONCTION ENTHALPIE H

A. GÉNÉRALITÉS

1. PREMIER PRINCIPE DANS LE CAS D'UNE TRANSFORMATION MONOBARE : $\Delta H=Q+W'$

En chimie, les **transformations étudiées** sont, dans la plupart des cas, **monobares** : à l'état initial et à l'état final, le système est en équilibre mécanique avec l'atmosphère.

Dans une transformation monobare $p_i = p_f = p_{ext}$, avec p_{ext} constant. A la différence d'une transformation isobare, la pression intermédiaire peut varier au cours de la transformation.

- Premier principe dans le cas d'une transformation monobare :

$$\Delta U = \int_{\text{état initial}}^{\text{état final}} dU = \int_{\text{état initial}}^{\text{état final}} (\delta W + \delta W' + \delta Q)$$

$$\Delta U = \int_{\text{état initial}}^{\text{état final}} (-p_{ext} dV + \delta W' + \delta Q)$$

$$\Delta U = \int_{\text{état initial}}^{\text{état final}} -p_{ext} dV + \int_{\text{état initial}}^{\text{état final}} \delta W' + \int_{\text{état initial}}^{\text{état final}} \delta Q$$

$$\Delta U = \int_{\text{état initial}}^{\text{état final}} -p_{ext} dV + W' + Q$$

Or, pour une transformation monobare, $p_{ext} = \text{constante}$

$$\Delta U = -p_{ext} \int_{\text{état initial}}^{\text{état final}} dV + W' + Q$$

$$\Delta U = -p_{ext} \Delta V + W' + Q$$

$$\Delta U + p_{ext} \Delta V = W' + Q$$

$$(U_{final} - U_{initial}) + p_{ext}(V_{final} - V_{initial}) = W' + Q$$

$$(U_{final} + p_{ext} V_{final}) - (U_{initial} + p_{ext} V_{initial}) = W' + Q$$

Dans le cadre d'une transformation monobare, on a également $p_{ext} = p_{initial} = p_{final}$

$$(U + pV)_{final} - (U + pV)_{initial} = W' + Q$$

On obtient donc :

$$\Delta(U + pV) = W' + Q$$

L'enthalpie est définie comme étant $H = U + pV$

$$\Delta H = W' + Q$$

C'est à vous ! Refaire la démonstration précédente sur une feuille de brouillon

2. $\Delta H = Q$ EN L'ABSENCE DE TRAVAIL UTILE

Il est possible de définir **une fonction d'état extensive**, notée H et appelée **enthalpie** telle que : $H = U + pV$. Dans le cas d'une transformation monobare et en l'absence de travail autre que celui des forces de pression, on a alors :

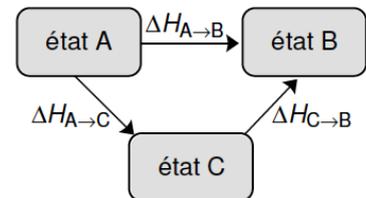
$$\Delta H = Q$$

3. H EST UNE FONCTION D'ÉTAT

• L'enthalpie est une **fonction d'état**, sa **variation ne dépend pas du chemin suivi**.

Ainsi, pour une transformation $A \rightarrow B$, il est possible d'écrire :

- $\Delta H_{A \rightarrow B} = \Delta H_{A \rightarrow C} + \Delta H_{C \rightarrow B}$
- $\Delta H_{A \rightarrow B} = - \Delta H_{B \rightarrow A}$

4. DIFFÉRENTIELLE DE H EN FONCTION DES VARIABLES D'ÉTAT T , P ET n_i

On considère un **système constitué d'une phase homogène contenant plusieurs constituants physico-chimiques**. Ce système est décrit par les variables suivantes : la température T , la pression P et les quantités de matière des différents constituants, notées n_k .

L'**enthalpie** est une **grandeur extensive**, dépendant de ces paramètres et caractérisant le système. On peut écrire sa **différentielle** :

$$dH = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_{P, n_k} dT + \left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_{T, n_k} dP + \sum_i \left. \frac{\partial H}{\partial n_i} \right|_{T, P, n_{k \neq i}} dn_i$$

B. VARIATION DE L'ENTHALPIE AVEC LA TEMPÉRATURE À PRESSION CONSTANTE

1. CAPACITÉ THERMIQUE (C_p) À PRESSION CONSTANTE, $dH = C_p dT$

Dans cette sous-partie, on considère :

- Une transformation à pression constante ($dP = 0$)
- Un système de **composition fixée** ($dn_i = 0$)

Dans ce cas, la différentielle précédente se simplifie :

$$dH = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_{P, n_k} dT$$

Définition : Capacité thermique à pression constante

$$C_p = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_{P, n_k} \text{ en } J \cdot K^{-1}$$

On a ainsi :

$$dH = C_p dT$$

2. CAPACITÉS THERMIQUES MOLAIRE ($C_{p,m}$) ET MASSIQUE (C_p) À PRESSION CONSTANTE

- **Capacité thermique molaire** $C_{p,m}$ tel que $C_p = n \times C_{p,m} \Rightarrow dH = n C_{p,m} dT$

- **Capacité thermique massique c_p** tel que $C_p = m \times c_p \Rightarrow dH = m c_p dT$

Comparaison "facile" de $C_{p, \text{métal}}$ et $C_{p, \text{eau}}$ lors du chauffage d'une casserole d'eau

Plus la capacité thermique d'un système est grande, plus il faut lui apporter ou lui enlever d'énergie thermique pour le chauffer ou le refroidir.

3. CALCUL DE LA VARIATION D'ENTHALPIE LORS D'UNE VARIATION DE TEMPÉRATURE $\Delta H = C_p \Delta T$

3.1. EXPRESSION

Pour une transformation monobare d'un système de composition fixée, on a :

$$dH = C_p dT$$

En intégrant entre la température initiale T_i et la température finale T_f :

$$\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT$$

C'est à vous ! Question :

On chauffe en parallèle avec la même puissance thermique et durant le même temps t_1 une masse équivalente de métal et d'eau.

- Qui du métal ou de l'eau sera le plus chaud au bout du temps t_1 ?
- Comparer la variation d'enthalpie reçue par le système eau avec celle reçue par le système métal.
- $c_{p, \text{eau}}$ est-il plus élevé que $c_{p, \text{métal}}$?

3.2. CAPACITÉ THERMIQUE SUPPOSÉE INDÉPENDANTE DE LA TEMPÉRATURE :

La **capacité thermique** d'un système est supposée **indépendante de la température**.

$$\Delta H_{phys} = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT \approx C_p \int_{T_i}^{T_f} dT$$

$$\Delta H_{phys} \approx C_p \Delta T$$

Dans la suite du cours, cette variation d'enthalpie sera nommée ΔH_{phys} par comparaison avec la variation d'enthalpie liée à la transformation chimique.

C. POUR LES PHASES CONDENSÉES, $\Delta U = \Delta H = C \Delta T$

Pour les phases condensées, on a $C_p(T) \approx C_v \approx C_v(T)$

Par simplification, on parle alors de capacité calorifique C pour une phase condensée.

Ainsi, pour une **phase condensée incompressible**, U et H ne dépendent que de la température. Ainsi :

$$dU = dH = CdT$$

D. VARIATION DE L'ENTHALPIE AVEC LA COMPOSITION

1. ENTHALPIE MOLAIRE PARTIELLE

Reprenons la différentielle de l'enthalpie écrite précédemment :

$$dH = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_{P, n_k} dT + \left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_{T, n_k} dP + \sum_i \left. \frac{\partial H}{\partial n_i} \right|_{T, P, n_{k \neq i}} dn_i$$

Considérons une transformation isobare, isotherme. La différentielle se simplifie :

$$dH = \sum_i \left. \frac{\partial H}{\partial n_i} \right|_{T, P, n_{k \neq i}} dn_i$$

Définition : La grandeur $\bar{H}_i = \left. \frac{\partial H}{\partial n_i} \right|_{T, P, n_{k \neq i}}$ est appelée **enthalpie molaire partielle pour le constituant i** .

Cette grandeur représente **le taux d'accroissement d'enthalpie lors de l'ajout d'une quantité de matière du constituant k** , avec la composition de tous les autres constituants constants, la pression et la température constantes.

Elle s'exprime en $J \cdot mol^{-1}$.

Remarque : Il est possible de définir la grandeur molaire partielle pour un constituant pour toute grandeur extensive.

2. THÉORÈME D'EULER

A. EN FONCTION DE LA QUANTITÉ DE MATIÈRE DE CHAQUE CONSTITUANT

• **Théorème d'Euler (admis et non démontré)**

La grandeur extensive X peut être exprimée en fonction des grandeurs molaires associées à chacun des constituants physico-chimiques du système.

Dans le cas de l'enthalpie,

$$H(T, P, n_k) = \sum_i n_i \bar{H}_i$$

B. EN FONCTION DE L'AVANCEMENT DE LA RÉACTION

• Plutôt que d'exprimer l'enthalpie en fonction de la quantité de matière de chaque constituant, il est possible d'introduire l'**avancement de la réaction** ξ .

$$H(T, P, n_k) = \sum_i (n_{i,0} + \nu_i \xi) \bar{H}_i = \sum_i n_{i,0} \bar{H}_i + \sum_i \nu_i \xi \bar{H}_i = H_0(T, P, n_k) + \xi \sum_i \nu_i \bar{H}_i$$

$$\Delta H_{chim} = \xi \sum_i \nu_i \bar{H}_i$$

3. ENTHALPIE DE RÉACTION $\Delta_r H = \Delta H / \xi$

L'enthalpie de réaction est $\Delta_r H = \sum_i \nu_i \bar{H}_i$

$$\text{Donc } \Delta H_{chim} = \xi \Delta_r H$$

La **variation d'enthalpie** au cours de la transformation chimique est donc **proportionnelle à l'avancement** de la réaction : $\Delta H_{chim} = \xi \times \Delta_r H$. Le facteur de proportionnalité est appelé **enthalpie de réaction** ($\Delta_r H$).

Définition : L'enthalpie de réaction $\Delta_r H$ est définie mathématiquement ainsi :

$$\Delta_r H = \left. \frac{\partial H}{\partial \xi} \right|_{T,P}$$

- Cette grandeur représente la **variation de l'enthalpie lorsque la transformation chimique avance d'une mole** à température et à pression constante.
- Elle s'exprime en $J \cdot mol^{-1}$.

Lien entre $\Delta_r H = \sum_i \nu_i \bar{H}_i$ et $\Delta_r H = \left. \frac{\partial H}{\partial \xi} \right|_{T,P}$

$$\Delta_r H = \left. \frac{\partial H}{\partial \xi} \right|_{T,P} = \left. \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\sum_i (n_{k,0} + \nu_i \xi) \bar{H}_i \right) \right|_{T,P} = \left. \frac{\partial}{\partial \xi} \left(H_0(T, P, n_k) + \xi \sum_i \nu_i \bar{H}_i \right) \right|_{T,P} = \sum_i \nu_i \bar{H}_i$$

4. GÉNÉRALISATION SUR L'OPÉRATEUR DE LEWIS Δ_r

Généralisation : Δ_r est l'opérateur de Lewis, qui correspond à la dérivation partielle par rapport à l'avancement d'une grandeur extensive X, à pression et température fixées. Pour toute grandeur extensive X, on pourra donc écrire :

$$\Delta_r X = \left. \frac{\partial X}{\partial \xi} \right|_{T,P} = \sum_i \nu_i \bar{X}_i$$

On a montré que pour une transformation isotherme isobare, on a : $\Delta H_{chim} = \Delta_r H \times \xi$. Si on connaît l'avancement d'une réaction, il reste alors à déterminer l'enthalpie de réaction.

Bilan

- Premier principe dans le cas d'une transformation monobare $\Delta H = Q + W'$
- H est une fonction d'état nommée enthalpie tel que $H = U + PV$
- En l'absence de travail utile $\Delta H = Q$

On note ΔH_{phys} pour une variation d'enthalpie suite à une transformation physique uniquement.

On note ΔH_{chim} pour une variation d'enthalpie suite à une transformation chimique uniquement.

- Pour P constant et en l'absence de transformations chimiques (n_k constants), $\Delta H_{phys} = C_p \Delta T$ avec

$$C_p = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_{P, n_k} \text{ en } J \cdot K^{-1}$$

- Pour les phases condensées : $C_p = C_v = C$ donc $\Delta H = \Delta U = C \Delta T$
- Théorème d'Euler : L'enthalpie peut s'écrire en fonction de la quantité de matière de chaque constituant :

$$H(T, P, n_k) = \sum_i n_i \bar{H}_i \text{ où } \bar{H}_i \text{ est l'enthalpie molaire partielle du constituant } i$$

- Dans le cas d'une réaction à T, P sontants, n_i varie et vaut $n_{i,0} + \nu_i \xi$. On peut ainsi remonter à l'expression

$$\text{de } \Delta H_{chim} = H_{final} - H_{initial} = \xi \sum_i \nu_i \overline{H}_i$$

- L'enthalpie de réaction est $\Delta_r H = \left. \frac{\partial H}{\partial \xi} \right|_{T,P}$ (Δ_r est l'opérateur de Lewis)

- Donc $\Delta_r H = \frac{\Delta H_{chim}}{\xi} = \sum_i \nu_i \overline{H}_i$

- On en déduit aussi une expression importante utilisée par la suite est : $\Delta H_{chim} = \xi \Delta_r H$

Pour s'entraîner :

Q1. L'expression générale du premier principe en régime monobare est :

- a) $\Delta U = Q + W$
- b) $\Delta H = Q + W'$
- c) $\Delta H = Q - W$
- d) $\Delta U = Q - P\Delta V$

Q2. L'enthalpie est définie comme :

- a) $H = U - PV$
- b) $H = U + PV$
- c) $H = U/T$
- d) $H = U + nRT$

Q3. En l'absence de travail utile ($W'=0$), à pression constante :

- a) $\Delta H = Q$
- b) $\Delta U = Q$
- c) $\Delta H = \Delta U$
- d) $Q = 0$

Q4. Pour une transformation physique (sans réaction chimique), on a à P constant :

- a) $\Delta H_{phys} = C_p \Delta T$
- b) $\Delta H_{phys} = C_v \Delta T$
- c) $\Delta H_{phys} = Q - W$
- d) $\Delta H_{phys} = 0$

Q5. Pour une phase condensée (solide ou liquide), la relation devient :

- a) $C_p \neq C_v$
- b) $C_p = C_v = C$
- c) $C_p = 0$
- d) $C_v = 0$

Q6. Pour une phase condensée, l'évolution de l'énergie interne et de l'enthalpie vérifie :

- a) $\Delta H \neq \Delta U$
- b) $\Delta H = \Delta U = C \Delta T$
- c) $\Delta H = Q$
- d) $\Delta U = W$

Q7. Selon le théorème d'Euler, l'enthalpie peut s'exprimer comme :

- a) $H(T,P,n_k) = \sum n_i H_i$
- b) $H(T,P,n_k) = \sum n_i \mu_i$
- c) $H(T,P,n_k) = \sum H_i / n_i$
- d) $H(T,P,n_k) = C_p T$

Q8. Lors d'une réaction chimique à T, P constants, la variation d'enthalpie chimique est :

- a) $\Delta H_{chim} = \Delta H_{phys}$
- b) $\Delta H_{chim} = \xi \sum_i \nu_i \overline{H}_i$
- c) $\Delta H_{chim} = \sum \nu_i \Delta_r H$
- d) $\Delta H_{chim} = 0$

Q9. L'enthalpie de réaction est définie comme :

- a) $\Delta_r H = \left. \partial H / \partial \xi \right|_{T,P}$
- b) $\Delta_r H = C_p \Delta T$
- c) $\Delta_r H = -\partial U / \partial \xi$
- d) $\Delta_r H = \Delta U + P\Delta V$

Q10. La relation fondamentale reliant la variation d'enthalpie chimique et l'avancement de réaction est :

- a) $\Delta H_{chim} = \Delta U + W$
- b) $\Delta H_{chim} = \xi \Delta_r H$
- c) $\Delta H_{chim} = C_p \Delta T$
- d) $\Delta H_{chim} = 0$

III- ENTHALPIE STANDARD DE RÉACTION $\Delta_r H^\circ$

A. ÉTAT STANDARD ET ENTHALPIE STANDARD DE RÉACTION

L'objectif de cette partie va être de **calculer l'enthalpie d'une réaction chimique** à partir de données thermodynamiques, qui sont regroupées dans des tables de thermodynamique. Cependant, il est impossible de tabuler l'enthalpie de réaction pour toutes les transformations chimiques, à toute température et à toute pression.... Pour simplifier, un **état standard** a été choisi **pour chaque constituant physico-chimique**.

1. ÉTAT STANDARD D'UN CONSTITUANT PHYSICO-CHIMIQUE À LA TEMPÉRATURE T



La température T doit obligatoirement être précisée !!

a. Pour un gaz parfait

Pour un gaz parfait (vérifiant l'équation $PV = nRT$) : l'état standard d'un corps gazeux parfait à la température T est le constituant

- **Pris pur**
- à la **température T**
- Sous la **pression standard** $P = P^\circ = 1,00 \text{ bar} = 1,00 \times 10^5 \text{ Pa}$

b. Pour une phase condensée

Pour une phase condensée (corps pur ou en mélange idéal) : l'état standard d'un constituant en phase condensée à la température T est le constituant:

- **Pris pur**
- A la **température T**
- Sous la **pression standard** $P = P^\circ$

c. Pour une solution aqueuse idéale

SOLVANT :

L'état standard du **solvant** à la température T est le solvant :

- **Pris pur**
- A la **température T**
- Sous la **pression standard** $P = P^\circ$

SOLUTÉ :

L'état standard d'un **soluté** à la température T est le soluté :

- **Infiniment dilué** dans le solvant
- A la **température T**
- Sous la **pression standard** $P = P^\circ$
- **A la concentration** $C = C^\circ = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$

Remarque : La notion d'état standard n'est *pas liée à la notion de stabilité*. On peut parler de l'état standard de l'eau liquide à 150°C.

2. ENTHALPIE MOLAIRE STANDARD À LA TEMPÉRATURE T

Définition : L'enthalpie molaire standard d'un constituant physico-chimique à la température T est l'enthalpie molaire d'un constituant physico-chimique pris dans son état standard à la température T. On la note parfois $H_{m,i}^\circ$ ou \overline{H}_i° .

On considère que :

$$\overline{H}_i = \overline{H}_i^\circ$$

Explications :

- Pour les gaz parfaits purs, l'enthalpie ne dépend que de T (loi de Joule) soit $\overline{H}_i(T, p) = \overline{H}_i(T, p^\circ)$ donc $\overline{H}_i = \overline{H}_i^\circ$
- Pour les phases condensées incompressibles pures, la pression n'a aucun effet donc : $\overline{H}_i = \overline{H}_i^\circ$
- Dans un mélange idéal, un constituant se comporte comme s'il était seul. Dans un mélange réel (solution ou gaz), les interactions entre constituants peuvent être "moyennés" de telle sorte qu'on peut considérer en moyenne que chaque constituant se comporte comme s'il était seul. On a donc $\overline{H}_i \approx \overline{H}_i^\circ$

3. $\Delta_r H^\circ = \Delta_r H$

Le théorème d'Euler défini pour un mélange $H(T, P, n_k) = \sum_i n_i \overline{H}_i$ peut ainsi d'écrire

$$H(T, P, n_k) = \sum_i n_i \overline{H}_{m,i}^\circ$$

On a ainsi : $\Delta_r H = \sum_i \nu_i \overline{H}_{m,i} = \sum_i \nu_i \overline{H}_{m,i}^\circ$

soit : $\Delta_r H = \Delta_r H^\circ$

$\Delta_r H^\circ$ est l'enthalpie standard de réaction à la température T. (Vu la définition de l'état standard d'un constituant physico-chimique, une **grandeur standard** et en particulier l'enthalpie standard de réaction ne dépend que de la température). Elle correspond à l'enthalpie de réaction à la température T où tous les constituants sont pris dans leur état standard.

4. POUR UNE TRANSFORMATION CHIMIQUE MONOBARE $Q = \Delta_r H^\circ \xi$

Pour une transformation monotherme monobare, on a :

$$\Delta H_{chim} = \int_0^\xi \Delta_r H(T, P, \xi) d\xi = \int_0^\xi \Delta_r H^\circ(T) d\xi = \Delta_r H^\circ(T) \int_0^\xi d\xi$$

$$\Delta H_{chim} = \Delta_r H^\circ \xi$$

La connaissance de l'**enthalpie standard de réaction à la température T** permettra donc de **remonter au transfert thermique** au cours de la transformation chimique.

$$\Delta H_{chim} = Q = \xi \times \Delta_r H = \xi \times \Delta_r H^\circ$$

5. APPROXIMATION D'ELLINGHAM : $\Delta_r H^\circ(T) = \text{CONSTANTE}$ **C'est à vous ! Observation expérimentale:**

Les enthalpies standards de réaction à 298 K et à 500K sont données ci dessous pour la réaction $C(s) + CO_2(g) \rightarrow 2 CO(g)$

- Que pouvez-vous dire ?

Approximation d'Ellingham : L'enthalpie standard de réaction est supposée **indépendante de la température**, en l'absence de changement d'état de l'un des constituants de la réaction.



Il y a discontinuité de l'enthalpie standard de réaction lorsqu'un des constituants physico-chimiques changent d'état !

C'est à vous ! Application 1 : Étudions la réaction suivante : $2 \text{H}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$. L'enthalpie standard de cette réaction à 25°C vaut $\Delta_r H^\circ = -570,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Quelle est l'énergie thermique transférée lors de la formation d'un kg d'eau liquide à 25°C, sous pression atmosphérique ?

Données : $M_{\text{eau}} = 18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

- Relation pour une transformation chimique monobare :

Faisons un tableau d'avancement pour déterminer ξ puis Q:

	$2 \text{H}_2 (\text{g})$	+	$\text{O}_2 (\text{g})$	=	$2 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$
EI	n_{i, H_2}		n_{i, O_2}		0
EF	n_{i, H_2}				

Le transfert thermique est négatif : de l'énergie est libérée vers le milieu extérieur lors de la formation de l'eau liquide.

Application 2 : Consommer 34 g de sucre couvre 6% des repères nutritionnels journaliers d'un adulte, qui s'élève en moyenne à 2550 kcal soit 10700 kJ. La dégradation du glucose au sein de l'organisme peut être modélisée par la réaction de combustion du glucose. En déduire l'enthalpie standard de cette réaction.

On donne $M_{\text{Glucose}} = 342 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

C'est à vous !

La réaction de combustion du glucose est :

Relation pour une transformation chimique monobare :

Calcul de $\Delta_r H^\circ$. Ne pas oublier que Q est négatif ici car l'énergie est libérée par le système dans lequel a lieu la combustion.

Pour connaître le transfert thermique libérée par une réaction chimique, il faut donc **connaître l'enthalpie standard de réaction**. Ces grandeurs sont inscrites dans des **tables thermodynamiques**. Cependant, il est impossible de tabuler l'enthalpie standard de réaction pour toutes les transformations chimiques....

6. ENTHALPIES STANDARDS DE FORMATION $\Delta_f H^\circ$

A. ÉTAT STANDARD DE RÉFÉRENCE D'UN ÉLÉMENT CHIMIQUE : CAS GÉNÉRAL

L'état standard de référence d'un élément chimique à une température T correspond au **corps simple**, dans l'état physique le plus stable sous lequel il se trouve à la température T, pris dans son **état standard**.



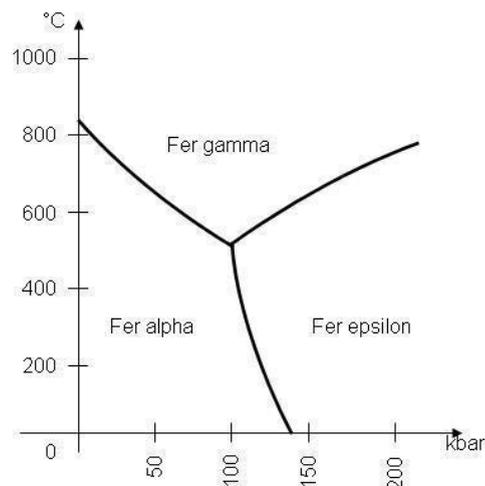
2 points essentiels dans cette définition :

- L'état standard de référence d'un élément chimique dépend essentiellement de la température
- Il s'agit d'un état de référence pour un élément chimique et non pour un constituant physico-chimique.

Remarque : Quand il existe plusieurs corps simples stables à T et P° pour le même élément chimique (notamment à l'état gazeux), on choisit celui de plus faible atomicité.

Exemples :

- Cl à 25°C : Cl₂(g) pur à 25°C sous P°
- Br à 25°C : Br₂(l) pur à 25°C sous P°
- I à 25°C : I₂(s) pur à 25°C sous P°
- Fe à 25°C : Fer alpha (s) pur à 25°C sous P°
- Fe à 1000°C : Fer gamma (s) pur à 1000°C sous P°



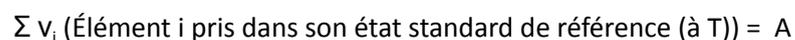
B. ÉTATS STANDARDS DE RÉFÉRENCE D'UN ÉLÉMENT CHIMIQUE : EXCEPTIONS

Exceptions :

- Pour le carbone, l'état standard de référence à toute température est le **carbone graphite**, pris pur sous P°.
- Pour l'hydrogène, l'azote, l'oxygène, le fluor et le chlore, l'état standard de référence à toute température est le **gaz parfait diatomique X₂** pris pur sous la pression standard.

C. RÈGLES SPÉCIFIQUES À LA RÉACTION DE FORMATION D'UNE ESPÈCE CHIMIQUE A

La réaction de formation de l'espèce chimique A, à la température T a pour équation :



Le coefficient stœchiométrique devant l'espèce chimique A vaut toujours 1.

Exemples :

- Réaction de formation de l'eau gazeuse $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ à $T = 373 \text{ K}$:

$$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g})$$

C'est à vous ! Questions : Écrire les réactions de formation

- Du dioxyde de carbone $\text{CO}_2(\text{g})$ à $T = 298 \text{ K}$:
- De l'oxyde de fer II solide $\text{FeO}(\text{s})$ à $T = 1200 \text{ K}$:

D. ENTHALPIE STANDARD DE FORMATION : DÉFINITION

L'enthalpie standard de formation d'un corps pur A, dans un état physique donné, à une température donnée T, notée $\Delta_f H^\circ(A, T)$ est l'enthalpie standard de la réaction de formation de A à la température T.

Conséquence importante : L'enthalpie standard de formation d'un corps simple est nulle à toute température où ce corps simple constitue l'état standard de référence de l'élément correspondant.

Par exemple : $\Delta_f H^\circ(\text{C}(\text{graphite}), 298 \text{ K}) = 0$ MAIS attention : $\Delta_f H^\circ(\text{C}(\text{diamant}), 298 \text{ K}) \neq 0$

E. ENTHALPIE STANDARD DE FORMATION D'UN SOLUTÉ IONIQUE (LIMITE PROGRAMME)

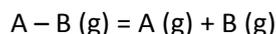
Il est plus difficile de définir l'enthalpie standard de formation d'un ion, puisqu'une solution en contient au moins deux de charges opposées, pour respecter l'électroneutralité de la matière !

Il faut donc fixer une valeur de référence pour un ion donné, pour pouvoir définir l'enthalpie standard de formation des ions.

Convention : $\Delta_f H^\circ(\text{H}^+(\text{aq}), T) = 0$ quelque soit la valeur de la température.

7. ÉNERGIE DE LIAISON : ENTHALPIE STANDARD DE DISSOCIATION

L'énergie de liaison E_{A-B} **ou** D_{A-B} , encore appelé enthalpie standard de la réaction de dissociation entre 2 atomes A et B $\Delta_{diss} H^\circ(A - B)$, est l'enthalpie standard de la réaction suivante, à $T = 0 \text{ K}$:



On remarquera que tous les constituants de cette réaction sont **en phase gaz**. Les constituants sont considérés en phase gaz pour exclure tout autre forme d'interaction et pour se concentrer sur la force de la liaison entre deux atomes.

Remarque : Dans ce cas, on confond enthalpie et énergie. En effet, les écarts entre ces deux grandeurs sont de l'ordre de quelques RT, pour des constituants en phase gaz, et sont donc souvent négligeables.

Tableau d'énergies de liaison issues de tables thermodynamiques :

<u>Liaison</u>	D_{x-y} (kJ.mol ⁻¹)	<u>Liaison</u>	D_{x-y} (kJ.mol ⁻¹)	<u>Liaison</u>	D_{x-y} (kJ.mol ⁻¹)
H-H	432	H-O	460	C-O	356
F-F	155	H-N	388	C=O	795 *
Cl-Cl	240	C-H	410	C=O	708 **
Br-Br	190	C-C	348	C-Cl	327
I-I	150	C=C	612	N=O	628
H-Cl	428	C≡C	811	O=O	494



La valeur d'une énergie de liaison peut dépendre de la molécule dans laquelle la liaison est située.

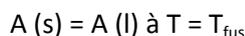
Ainsi, $D_{C=O}$ vaut 708 kJ.mol⁻¹ dans la propanone et 795 kJ.mol⁻¹ dans le dioxyde de carbone CO₂. La valeur d'enthalpie standard de dissociation qui apparaît dans les tables est souvent une valeur moyenne, déterminée à partir de nombreuses molécules.

8. ENTHALPIE STANDARD DE CHANGEMENT D'ÉTAT D'UN CORPS PUR

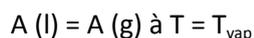
Des valeurs d'enthalpie standard de changement d'état d'un corps pur peuvent facilement être trouvées dans la littérature.

On trouve notamment :

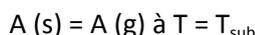
- $\Delta_{fus} H^\circ(A)$ (ou $L_{fus}(A)$) : **L'enthalpie standard de fusion d'un composé**, qui correspond à l'enthalpie standard de la réaction suivante :



- $\Delta_{vap} H^\circ(A)$ (ou $L_{vap}(A)$) : **L'enthalpie standard de vaporisation d'un composé**, qui correspond à l'enthalpie standard de la réaction suivante :



- $\Delta_{sub} H^\circ(A)$ (ou $L_{sub}(A)$) : **L'enthalpie standard de sublimation d'un composé**, qui correspond à l'enthalpie standard de la réaction suivante :

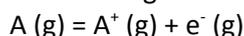


Il faut penser à prendre ce terme en compte lors de la discontinuité de l'enthalpie standard de réaction lorsqu'un constituant change d'état.

9. ENTHALPIE STANDARD DE D'IONISATION ET D'ATTACHEMENT ÉLECTRONIQUE

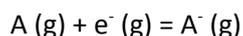
• Enthalpie standard d'ionisation

L'enthalpie standard d'ionisation, notée usuellement $\Delta_{ion} H^\circ(A)$ est l'enthalpie standard associée à la réaction d'ionisation d'une espèce chimique en son cation monochargé :



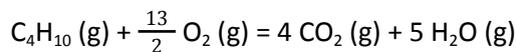
• Enthalpie standard d'attachement électronique

L'enthalpie standard d'attachement électronique, notée usuellement $\Delta_{att} H^\circ(A)$ est l'enthalpie standard associée à la réaction d'ionisation d'une espèce chimique en son anion monochargé :



L'objectif est de **construire un chemin fictif s'appuyant sur les données thermodynamiques disponibles** dans l'exercice proposé.

Exemple : Calcul de l'enthalpie standard de la réaction de combustion du butane à 298 K, à partir des données d'énergie de liaison.



- Ecrire une cycle avec un état fictif où les constituants sont des atomes seuls

- En déduire l'enthalpie standard de réaction

D'une manière générale, si une équation de réaction peut s'écrire comme combinaison linéaire de plusieurs équations de réaction, les enthalpies standards de réactions se combinent avec les mêmes coefficients.

Bilan :

- **Etat standard d'un constituant** à la température T : et **P=P°=1 bar** et (Pris pur si solvant ou s'il est seul) et (à la concentration 1 mol.L⁻¹ si soluté)
- Pour tout mélange, on considère que la relation entre les enthalpies molaire partielles d'un constituant i est : $\overline{H}_i = \overline{H}_i^\circ$. Le théorème d'Euler s'écrit : $H(T, P, n_k) = \sum_i n_i \overline{H}_{m,i}^\circ$. Ainsi, $\Delta_r H = \Delta_r H^\circ$
- A P, T constants, $\Delta H_{chim} = Q = \xi \Delta_r H^\circ$. On la considère comme vraie également pour les transformations monobares et monothermes.
- Approximation d'Ellingham : $\Delta_r H^\circ$ ne dépend pas de la température en l'absence de changement d'état.
- **Etat standard de référence d'un élément chimique** à une température T : Corps simple, dans l'état physique le plus stable sous lequel il se trouve à la température T, pris dans son état standard. (Exceptions pour C, H, O, N, F Cl)
- **Réaction de formation d'une espèce chimique A** : $\sum v_i$ (Élément i pris dans son état standard de référence (à T)) = A
- **Enthalpie standard de formation d'un corps pur A** notée $\Delta_f H^\circ(A, T)$: l'enthalpie standard de la réaction de formation de A à la température T.
- **L'énergie de liaison** notée E_{A-B} ou D_{A-B} est $\Delta_{diss} H^\circ(A - B)$. C'est l'enthalpie standard de la réaction de dissociation entre 2 atomes A et B à T = 0 K en phase gazeuse: $A - B (\text{g}) = A (\text{g}) + B (\text{g})$

- $\Delta_{fus} H^\circ(A)$ (ou $L_{fus}(A)$), $\Delta_{vap} H^\circ(A)$ (ou $L_{vap}(A)$) et $\Delta_{sub} H^\circ(A)$ (ou $L_{sub}(A)$) correspondent respectivement aux enthalpies de formation associées aux réactions de fusion, de vaporisation et de sublimation du composé A
- **Loi de Hess** : $\Delta_r H^\circ(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ_i(T)$. Elle peut être démontrée sur un chemin fictif en passant par un état fictif contenant les éléments dans leur état standard de référence Par analogie avec la loi de Hess, d'autres chemins fictifs peuvent être réalisés en utilisant les données thermodynamiques disponibles (comme les énergies de liaison par exemple).

1. L'état standard d'un soluté est défini comme :

- A) La substance pure à $P^\circ = 1$ bar et concentration $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à la température T considérée
- B) La substance pure à $P^\circ = 1$ bar et $T = 0 \text{ K}$
- C) La substance pure à $P^\circ = 1$ bar et densité $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$
- D) La substance pure à T ambiante et $P = 1 \text{ atm}$

2. Pour un constituant i dans un mélange, l'enthalpie molaire partielle H_i vérifie la relation :

- A) $H_i = H_i^\circ$
- B) $H_i = \Delta_f H^\circ_i$
- C) $H_i = Q / T$
- D) $H_i = \xi \cdot \Delta_r H^\circ$

3. Le théorème d'Euler appliqué à l'enthalpie totale H d'un mélange s'écrit :

- A) $H(T, P, n_k) = \sum n_i H_i^\circ$
- B) $H(T, P, n_k) = \sum \Delta_f H^\circ_i$
- C) $H(T, P, n_k) = Q + \xi \cdot \Delta_r H^\circ$
- D) $H(T, P, n_k) = \sum n_i \Delta_{diss} H^\circ_i$

4. Pour une transformation monobare et monotherme :

- A) $\Delta H_{chim} = \Delta_{vap} H^\circ$
- B) $\Delta H_{chim} = \Delta_f H^\circ$
- C) $\Delta H_{chim} = \Delta_{sub} H^\circ$
- D) $\Delta H_{chim} = Q = \xi \cdot \Delta_r H^\circ$

5. Approximation d'Ellingham :

- A) $\Delta_r H^\circ$ ne dépend pas de la température si pas de changement d'état
- B) $\Delta_r H^\circ$ dépend fortement de la pression
- C) $\Delta_r H^\circ = \Delta_{fus} H^\circ + \Delta_{vap} H^\circ$
- D) $\Delta_r H^\circ = 0$

6. L'état standard de référence d'un élément chimique à T est :

- A) Toute forme allotropique
- B) Corps simple gazeux à 0 K
- C) Composé pur à $P^\circ = 1$ bar
- D) Corps simple dans l'état physique le plus stable

7. L'enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ(A, T)$ correspond :

- A) À l'enthalpie associée à la réaction de formation de A à partir de ses éléments dans leur état standard
- B) À l'enthalpie associée à la réaction de dissociation de A en ses éléments constitutifs
- C) À l'enthalpie associée à la réaction de sublimation de A
- D) À l'énergie de liaison des atomes de A

8. L'énergie de liaison E_{A-B} (ou D_{A-B}) correspond à :

- A) $\Delta_{vap} H^\circ(A-B)$
- B) $\Delta_f H^\circ(A-B)$ à 298 K
- C) $\Delta_{diss} H^\circ(A-B)$, enthalpie de dissociation en phase gazeuse à 0 K
- D) $\Delta_{fus} H^\circ(A-B)$

9. Les enthalpies de fusion, de vaporisation et de sublimation sont notées respectivement :

- A) $\Delta_{fus} H^\circ$, $\Delta_{vap} H^\circ$, $\Delta_{sub} H^\circ$
- B) $\Delta_f H^\circ$, $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_{diss} H^\circ$
- C) $\Delta_{fus} H^\circ$, $\Delta_f H^\circ$, $\Delta_{vap} H^\circ$
- D) $\Delta_{sub} H^\circ$, $\Delta_{vap} H^\circ$, $\Delta_{fus} H^\circ$

10. La loi de Hess s'exprime par :

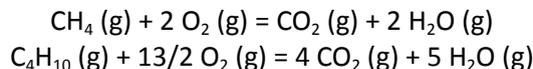
- A) $\Delta_r H^\circ = \sum E_{A-B}$
- B) $\Delta_r H^\circ = \sum \nu_i \Delta_f H^\circ_i(T)$
- C) $\Delta_r H^\circ = Q / T$
- D) $\Delta_r H^\circ = \Delta_{fus} H^\circ + \Delta_{vap} H^\circ$

IV- EFFET THERMIQUE D'UNE RÉACTION CHIMIQUE EN RÉACTEUR MONOBARE

A- CAS D'UN RÉACTEUR NON ISOLÉ THERMIQUEMENT

On considère un réacteur classique de chimie non isolé thermiquement : la transformation qui s'y déroule est **monotherme, monobare**.

Exemple : Comparaison de la combustion du méthane et du butane à 298 K



1. TEMPÉRATURE FINALE DU SYSTÈME

Ici, la transformation est monotherme donc la température finale du système est la température ambiante :

$$T_f = 298 \text{ K}$$

2. CALCUL DE L'ÉNERGIE LIBÉRÉE PAR LA COMBUSTION D'UN KILOGRAMME DE COMBUSTIBLE DANS L'AIR

Premier principe pour une transformation monobare :

$$\Delta H_{chim} = Q = \xi \times \Delta_r H^\circ$$

$$E_{libérée} = -Q = -\xi \times \Delta_r H^\circ = -\frac{m}{M} \times \Delta_r H$$

Pour le méthane, $E_{libérée} = 4,97 \times 10^4 \text{ kJ} = 49,7 \text{ MJ}$

Pour le butane, $E_{libérée} = 4,50 \times 10^4 \text{ kJ} = 45,0 \text{ MJ}$

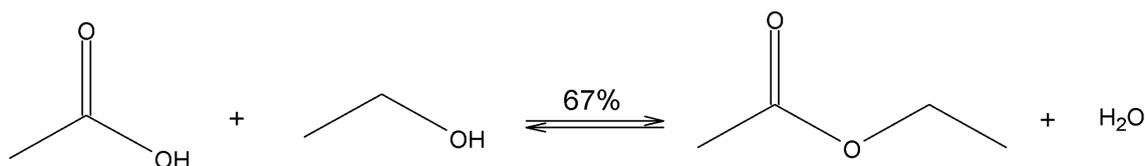
Conclusion :

- Les deux réactions libèrent bien de l'énergie vers le milieu extérieur (puisque $E_{libérée} > 0$ et $Q < 0$). On dit que cette réaction est **exothermique**.
- La combustion d'un kilo de méthane fournit plus d'énergie ! En plus, production de moins de dioxyde de carbone : carburant plus écologique.

On distingue différents types de réactions chimiques :

- Si $\Delta_r H^\circ > 0$ (alors $Q > 0$), la réaction est dite **endothermique** : la réaction consomme de l'énergie fournie par le milieu extérieur
- Si $\Delta_r H^\circ < 0$ (alors $Q < 0$), la réaction est dite **exothermique** : la réaction fournit de l'énergie au milieu extérieur.
- Si $\Delta_r H^\circ = 0$ (alors $Q = 0$), la réaction est dite **athermique**.

Exemple d'une réaction athermique : la réaction d'estérification



$$\Delta_r H_{estérification}^\circ = D_{C-O} + D_{O-H} - D_{C-O} - D_{O-H} = 0$$

Sensiblement les mêmes liaisons dans les réactifs et dans les produits donc l'enthalpie standard de réaction est nulle.

Au cours d'une estérification, aucun transfert thermique.

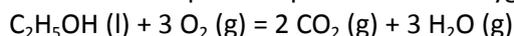
B- CAS D'UN RÉACTEUR ISOLÉ THERMIQUEMENT : TEMPÉRATURE DE FLAMME

Dans le cas où le réacteur est calorifugé (ou également si la transformation chimique est très rapide), la transformation est **monobare** et **adiabatique**.

Le **transfert thermique dû à la réaction chimique** est **cédé aux produits de la réaction** (et aux réactifs éventuellement présents), ce qui conduit à une **variation de la température du système**.

Ceci permet d'estimer la température qui peut être atteinte lors d'une combustion : on parle de **température de flamme**. Cette température est une température maximale puisqu'on néglige tout transfert thermique avec l'extérieur.

- Exemple : On étudie la combustion de l'éthanol liquide en présence de dioxygène gazeux :



A 25°C et à la pression atmosphérique, on alimente un brûleur avec 4 mol d'éthanol liquide et 100 mol d'air. On suppose cette combustion totale.

Déterminer la température de flamme du système après combustion totale de l'éthanol.

Données à 25°C :

Espèce	C ₂ H ₅ OH (l)	O ₂ (g)	CO ₂ (g)	H ₂ O (g)	N ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)	-276	0	-390	-240	0
$C_{p,m}^\circ$ (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	110,5	29,5	38,7	37,7	30,6

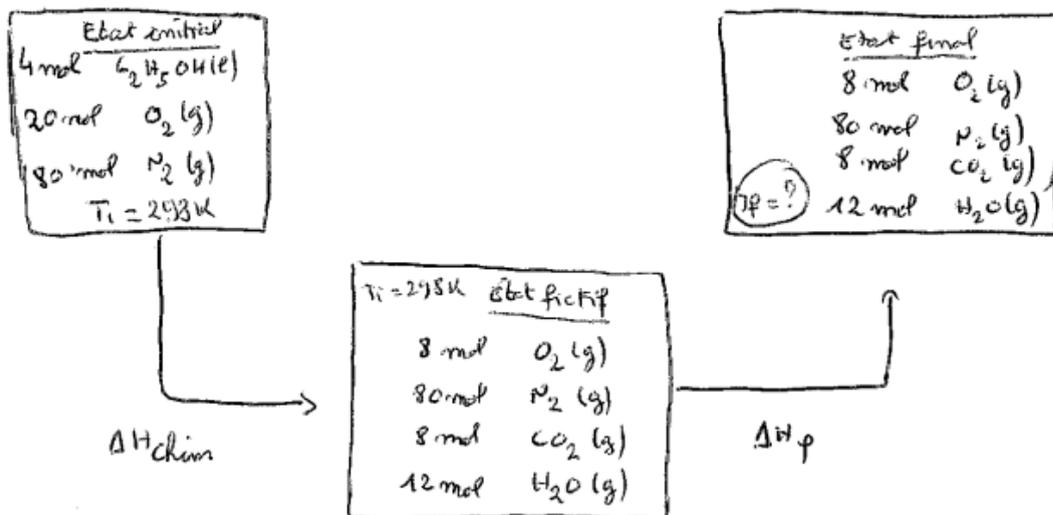
Méthode pour déterminer une température de flamme :

1. Appliquer le **premier principe de la thermodynamique** au système {mélange réactionnel}.

La transformation est monobare et adiabatique :

$$\Delta H = Q = 0$$

2. L'enthalpie est une fonction d'état : elle ne dépend pas du chemin suivi mais seulement de l'état initial et de l'état final. Il est donc possible d'imaginer un **chemin fictif** permettant de calculer plus facilement ΔH .
Écrire explicitement ce chemin fictif et faire le bilan des espèces chimiques présentes dans chaque étape de la transformation chimique (s'aider éventuellement d'un tableau d'avancement).



$$\text{Ainsi : } \Delta H = \Delta H_{chim} + \Delta H_{phys} = 0$$

3. Exprimer la **variation d'enthalpie liée à la transformation chimique** lors de la transformation monobare monotherme : $\Delta H_{chim} = \xi \Delta_r H^\circ$

Ici, $\xi = 4,0 \text{ mol}$

De plus, d'après la **loi de Hess** :

$$\Delta_r H^\circ = 3\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(g)) + 2\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(g)) - 3\Delta_f H^\circ(\text{O}_2(g)) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(l))$$

$$\Delta_r H^\circ = -1,22 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

4. Exprimer la **variation d'enthalpie liée à l'échauffement du système**

$$\Delta H_{phys} = \sum_k n_k C_{p,m,k}^\circ \Delta T = \sum_k n_k C_{p,m,k}^\circ \times (T_f - T_i)$$

On fait le bilan des espèces présentes lors de l'étape d'échauffement (sans oublier les espèces spectatrices !) en s'aidant du schéma du chemin fictif.

$$\Delta H_{phys} = \left(80 \times C_{p,m,N_2}^\circ + 8 \times C_{p,m,CO_2}^\circ + 12 \times C_{p,m,H_2O}^\circ + 8 \times C_{p,m,O_2}^\circ \right) \times (T_f - T_i)$$



Parfois, il faut prendre en compte le changement d'état d'un constituant lors de son échauffement !

5. **Exprimer la température de flamme T_f** (à redémontrer à chaque fois - ne pas essayer d'apprendre cette expression) et effectuer l'application numérique en faisant **attention aux unités** !

$$\Delta H = \Delta H_{chim} + \Delta H_{phys} = \xi \Delta_r H^\circ + \sum_k n_k C_{p,m,k}^\circ \times (T_f - T_i) = 0$$

$$T_f = T_i - \frac{\xi \Delta_r H^\circ}{\sum_k n_k C_{p,m,k}^\circ}$$

Dans cet exemple

$$T_f = T_i - \frac{\xi \times \Delta_r H^\circ}{80 \times C_{p,m,N_2}^\circ + 8 \times C_{p,m,CO_2}^\circ + 12 \times C_{p,m,H_2O}^\circ + 8 \times C_{p,m,O_2}^\circ} = 1713 \text{ K}$$

C- APPLICATION À LA MESURE D'ENTHALPIE STANDARD DE RÉACTION

Pour mesurer une enthalpie standard de réaction, il est possible de faire une expérience analogue. On réalise la réaction chimique étudiée dans un réacteur adiabatique, on mesure la température finale et on en déduit la valeur de l'enthalpie standard de réaction. Ce type d'expérience sera réalisée en TP.

Pour se faire, on utilise un calorimètre.

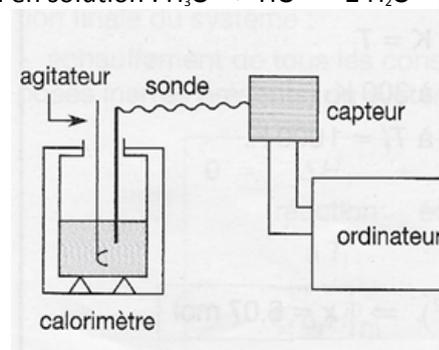
Calorimètre : Système isolé thermiquement du milieu extérieur, aux parois calorifugées.
Cet appareil permet de réaliser une **transformation en condition monobare et adiabatique**.

Exemple :

On souhaite mesurer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ à 20°C de la réaction en solution : $H_3O^+ + HO^- = 2 H_2O$

Pour cela on verse dans un calorimètre 100 mL d'acide chlorhydrique HCl 1,0 mol.L⁻¹ et y plonge une sonde mesurant la température au cours du temps. Initialement, la température du système est de 20,1°C.

On lance l'acquisition de la mesure, puis on ajoute, en agitant, 100 mL d'hydroxyde de sodium NaOH 1,0 mol.L⁻¹. La température finale du système vaut 26,4°C.



A partir de l'expérience présentée ci-dessus, déterminer $\Delta_r H^\circ$ à 20°C.

Données :

- Capacité thermique massique de l'eau : $c_p = 4180 \text{ J.kg}^{-1}.K^{-1}$
- Le calorimètre utilisé a une valeur en eau de 14,4 g (il a la même capacité thermique que 14,4 g d'eau)

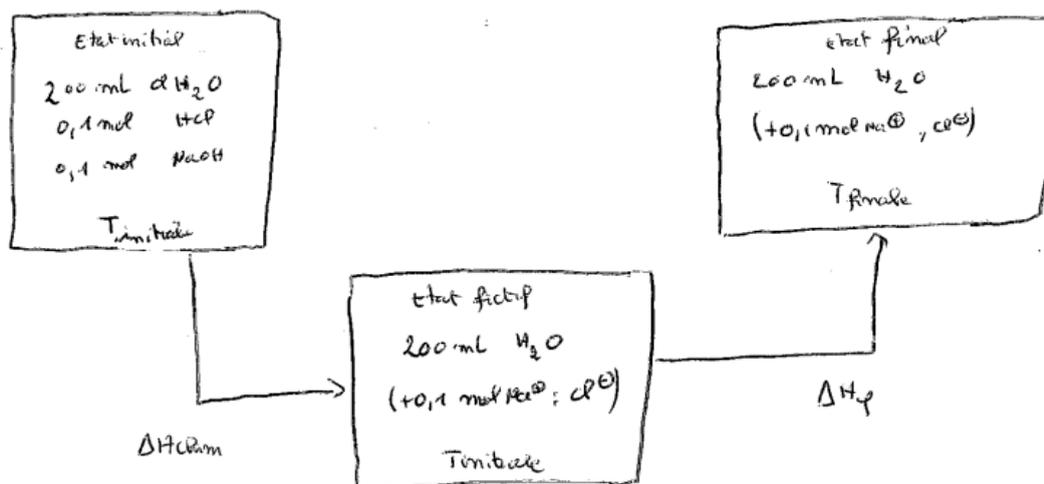
Méthode pour déterminer une enthalpie standard de réaction par calorimétrie :

1. Appliquer le **premier principe de la thermodynamique** au système {mélange réactionnel + calorimètre} :

La transformation étant monobare adiabatique :

$$\Delta H = Q = 0$$

2. L'enthalpie est une **fonction d'état**. Il est donc possible d'imaginer un **chemin fictif** permettant de calculer plus facilement ΔH . **Écrire explicitement ce chemin fictif** : on décompose toujours la **variation d'enthalpie liée à la transformation chimique** et la **variation d'enthalpie liée à l'échauffement du système** (physique).



$$\text{Ainsi : } \Delta H = \Delta H_{chim} + \Delta H_{phys} = 0$$

3. Exprimer la **variation d'enthalpie liée à la transformation chimique** :

$$\Delta H_{chim} = \xi \Delta_r H^\circ$$

4. Exprimer la **variation d'enthalpie liée à l'échauffement du système**

$$\Delta H_{phys} = (C_{p,eau} + C_{p,calo}) \Delta T = (m_{eau} + \mu) c_p \Delta T$$

5. Résoudre l'équation et **isoler l'enthalpie standard de réaction**. Faire l'application numérique en faisant **attention aux unités** !

$$\Delta H = \Delta H_{chim} + \Delta H_{phys} = \xi \Delta_r H^\circ + (m_{eau} + \mu) c_p \Delta T = 0$$

$$\Delta_r H^\circ = - \frac{(m_{eau} + \mu) c_p \Delta T}{\xi}$$

Application numérique :

$$\Delta_r H^\circ = - \frac{(0,200 + 0,0144) \times 4180 \times (26,4 - 20,1)}{0,1} = - 5,38 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

C'est à vous ! Prenez une feuille de brouillon et essayez de refaire le calcul de la température de flamme et le calcul de l'enthalpie standard de réaction.

Correction QCM :

Partie I : 1C 2B 3A 4A 5A 6C 7B 8D 9C 10B 11A 12C 13D 14A 15C

Partie II : 1B 2B 3A 4A 5B 6B 7A 8B 9A 10B

Partie III : 1A 2A 3A 4D 5A 6D 7A 8C 9A 10B