Notions et contenus	Capacités exigibles
5.1. 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 : - 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. Capacité numérique : simuler, à l'aide d'un langage de programmation, l'évolution temporelle de la température pour un système siège d'une transformation adiabatique modélisée par une seule réaction chimique dont les caractéristiques cinétiques et l'enthalpie standard de réaction sont données. **Déterminer une enthalpie standard de réaction.**

I Définitions

I.1 États standards

Les états standards d'un constituant physico-chimique sont des états particuliers choisis conventionnellement :

— on choisit la pression à sa valeur dite standard, notée P° et conventionnellement fixée à $1\,bar$, ceci quelque soit l'état physique du constituant,

— on choisit une température qui correspond un état standard particulier, il est donc nécessaire de préciser la température avec l'état standard,

— l'état standard à la température T d'un constituant gazeux, pur ou en mélange, est l'état du gaz parfait associé à la température T et à P°,

— l'état standard à la température T d'un constituant dans un état condensé (liquide ou gaz), pur ou en mélange, est l'état de ce constituant pur, dans ce même état physique, à la température T

et à P°.
L'état standard d'un constituant à la température T n'est pas nécessairement le même que l'état physique le plus stable à cette température.

I.2 État standard de référence

Par définition, **l'état standard de référence** d'un élément à la température T est l'état standard du corps simple le plus stable, dans l'état physique le plus stable, à cette température.

Les cas particuliers suivants sont à connaitre :

— pour les éléments dont le corps simple a une température d'ébullition sous 1 bar inférieure à 25°C, l'état de référence est le gaz parfait diatomique sous 1 bar, quelle que soit la température. C'est le cas des éléments hydrogène, azote, oxygène, fluor et chlore,
— pour le carbone, l'état de référence est le graphite, à toute température,
— dans les cas où il existe plusieurs corps simples stables de l'élément à l'état gazeux, l'état de référence est la forme de plus faible atomicité, présente en quantité notable à ébullition sous 1 bar.

I.3 Enthalpie standard

L'enthalpie standard est la valeur de l'enthalpie du système lorsque chacun des constituants est dans son état standard, elle est notée H°.

II Grandeurs de réaction

On considère un système fermé au sein duquel se déroule la réaction chimique suivante :

$$\sum_i \nu_i B_i = 0$$

II.1 Avancement de la réaction

Soit $n_i(t)$ la quantité de matière du constituant B_i, $n_i(t)$ s'exprime en fonction de l'avancement $\xi(t)$ par la relation

$$n_i(t) = n_i(0) + \nu_i \xi(t)$$

et de manière différentielle

$$dn_i = \nu_i d\xi$$

II.2 Définition d'une grandeur de réaction

Soit une grandeur extensive Y d'un système chimique en réaction. Y est une fonction des variables T, P et ξ (dites de "De Donder"). La différentielle de la fonction Y s'écrit alors

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

Par définition, la grandeur de réaction est la dérivée partielle de Y par rapport à ξ, T et P étant fixées

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

Interprétation : La grandeur extensive Y varie de dY lorsque le système évolue de $d\xi$ à T et P constants :

$$dY = \Delta_r Y(T, P, \xi) d\xi$$

II.3 Lien avec les grandeurs molaires

On peut aussi utiliser les variables dites de Gibbs T, P et n_i pour décrire le système. On a alors

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial Y}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP + \sum_i \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{i\neq j}} dn_i$$

soit, en faisant intervenir les grandeurs molaires partielles

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial Y}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP + \sum_i Y_{m,i}\, dn_i$$

Comme $dn_i = \nu_i d\xi$,

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial Y}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP + \sum_i Y_{m,i}\nu_i\, d\xi$$

En identifiant avec l'expression de la partie précédente, on obtient la relation entre grandeur de réaction et grandeurs molaires partielles

$$\Delta_r Y(T, P, \xi) = \sum_i \nu_i\, Y_{m,i}$$

II.4 Grandeurs standards de réaction

Lorsque les constituants sont dans leur état standard, la grandeur de réaction est égale à la grandeur standard de réaction

$$\Delta_r Y^\circ(T) = \left(\frac{\partial Y^\circ}{\partial \xi}\right)_T = \sum_i \nu_i\, Y^\circ_{m,i}$$

La grandeur standard de réaction ne dépend que de la température. En effet, chaque constituant est à l'état standard, c'est à dire pur (par convention) et sous une pression de 1 bar.

II.5 Grandeur de réaction et variation de grandeur entre deux états

Soit $Y(T, P, \xi)$ une grandeur extensive décrivant un système. Au cours d'une évolution isotherme et isobare

$$dY = \Delta_r Y d\xi$$

soit de manière intégrée entre l'état initial i et l'état final f

$$\Delta Y = Y_f - Y_i = \int_i^f \Delta_r Y d\xi$$

Il convient donc de ne pas confondre Δ et Δ_r !

III Enthalpie standard de réaction

III.1 Définition

L'enthalpie de réaction est donnée par la relation suivante :

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

L'enthalpie standard de réaction est donnée par la relation suivante :

$$\Delta_r H^\circ(T) = \left(\frac{\partial H^\circ}{\partial \xi}\right)_{T} = \sum_i \nu_i \, H^\circ_{m,i}$$

Elle s'exprime en $kJ \cdot mol^{-1}$ et ne dépend que de la température.

III.2 Enthalpie standard de formation

L'enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ(T)$ d'un corps pur est définie comme l'enthalpie standard de la réaction de formation de ce corps à partir des corps purs simples qui le constituent pris dans leur état standard de référence à la température T.

III.3 Loi de Hess

La loi de Hess permet le calcul de l'enthalpie standard de réaction à partir des enthalpies standards de formation

$$\Delta_r H^\circ(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ_i(T)$$

On peut donc en général calculer l'enthalpie libre standard de deux manières :
- avec les enthalpies libres molaires partielles,
- avec un cycle faisant intervenir les enthalpies standard de formation.

De manière plus générale, l'enthalpie standard de réaction étant une fonction d'état, on peut toujours la calculer en utilisant un cycle adapté aux données du problème.

Exemple simple On souhaite déterminer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ_1$ de la réaction suivante

$$CH_{4(g)} \; + 2\,O_{2(g)} \overset{\Delta_r H^\circ_1}{\rightarrow} CO_{2(g)} \; + \; 2\,H_2O_{(g)}$$

On peut passer par un état intermédiaire du système (fictif, ou pas ! on n'en sait rien et ça n'est pas grave !) qui contient les contituants dans leur état standard de référence

$$CH_{4(g)} \; + 2\,O_{2(g)} \overset{\Delta_r H^\circ_2}{\rightarrow} C_{(s)} \; + \; 2\,H_{2(g)} \; + \; 2\,O_{2(g)} \overset{\Delta_r H^\circ_3}{\rightarrow} CO_{2(g)} \; + \; 2\,H_2O_{(g)}$$

La première étape a pour enthalpie standard de réaction, par définition de l'enthalpie de formation

$$\Delta_r H^\circ_2 = -\Delta_f H^\circ(CH_{4(g)}) - 2\Delta_f H^\circ(O_{2(g)})$$

et la seconde étape

$$\Delta_r H^\circ_3 = \Delta_f H^\circ(CO_{2(g)}) + 2\Delta_f H^\circ(H_2O_{(g)})$$

Finalement

$$\Delta_r H_1^\circ = \Delta_r H_2^\circ + \Delta_r H_3^\circ$$

donc

$$\Delta_r H_1^\circ = -\Delta_f H^\circ(CH_{4(g)}) + \Delta_f H^\circ(CO_{2(g)}) + 2\Delta_f H^\circ(H_2O_{(g)})$$

Exemple plus compliqué On souhaite déterminer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H_1^\circ$ de la réaction suivante

$$N_2O_{4(g)} + N_2H_{4(g)} + 2\,H_{2(g)} \rightarrow N_{2(g)} + 4\,H_2O_{4(g)} \tag{1}$$

On connait les enthalpies standard de réaction à $298\,K$ des réactions suivantes :

$$NH_{3(g)} \rightarrow \frac{1}{2}N_{2(g)} + \frac{3}{2}H_{2(g)} \qquad \Delta_r H_2^\circ = 46,19\,kJ\cdot mol^{-1} \tag{2}$$

$$N_2O_{4(g)} \rightarrow NO_{2(g)} \qquad \Delta_r H_3^\circ = 58,04\,kJ\cdot mol^{-1} \tag{3}$$

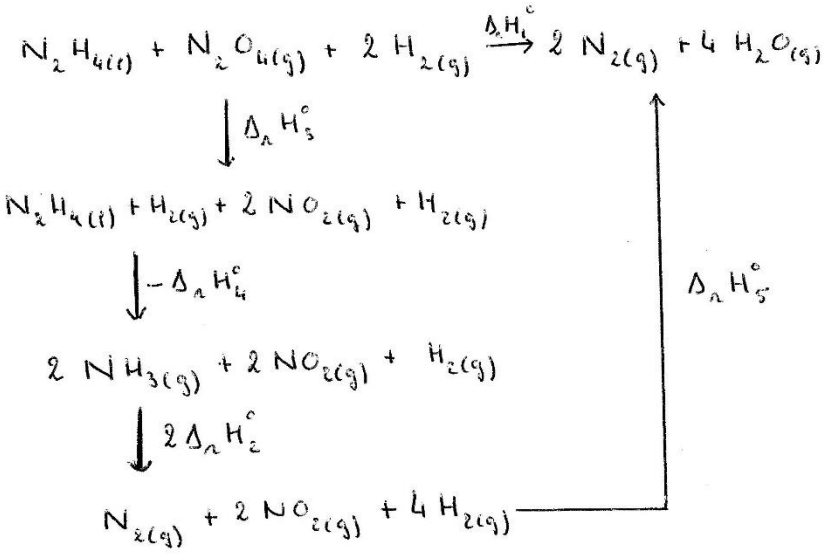
$$2\,NH_{3(g)} \rightarrow N_2H_{4(g)} + H_{2(g)} \qquad \Delta_r H_4^\circ = 142,80\,kJ\cdot mol^{-1} \tag{4}$$

$$2\,NO_{2(g)} + 4\,H_{2(g)} \rightarrow N_{2(g)} + 4\,H_2O_{(g)} \qquad \Delta_r H_5^\circ = -551,36\,kJ\cdot mol^{-1} \tag{5}$$

Il est possible d'exprimer (1) comme une combinaison linéaire des équation bilans des autres réactions

$$(1) = (3) - (4) + 2\times(2) + (5)$$

que l'on peut visualiser par un cycle



donc finalement

$$\Delta_r H_1^\circ = \Delta_r H_3^\circ - \Delta_r H_4^\circ + 2\times\Delta_r H_2^\circ + \Delta_r H_5^\circ = -543,74 kJ\cdot mol^{-1}$$

La loi de Hess n'est donc qu'une application directe de cette propriété aux réactions standard de formation, qui découle du fait que l'enthalpie est une fonction d'état.

III.4 Loi de Kirchoff et approximation d'Ellingham

La loi de Kirchoff (hors programme) donne la loi de variation de $\Delta_r H^\circ(T)$ avec la température en l'absence de changement d'état :

$$\Delta_r H^\circ(T') = \Delta_r H^\circ(T_0) + \int_{T_0}^{T'} \Delta_r C_P^\circ(T) dT$$

ou sous forme différentielle

$$\frac{d}{dT}\Delta_r H^\circ = \Delta_r C_P^\circ$$

Dans un domaine de température suffisamment restreint restreint, il est souvent possible de considérer que $\Delta_r C_P^\circ = 0$. C'est l'approximation d'Ellingham. Alors $\Delta_r H^\circ$ est indépendante de T. Dans le cadre du programme, on se placera toujours dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.

III.5 Enthalpie standard de réaction et changement d'état

Un changement d'état implique une modification de l'enthalpie standard de réaction. L'enthalpie standard de changement d'état doit être prise en compte par la méthode des cycles.

Exemple On étudie la réaction suivante

$$\frac{1}{2}\,O_{2(g)} + H_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(l)} \quad \Delta_r H^\circ$$

que l'on décompose en général en

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}\,O_{2(g)} + H_{2(g)} &\rightarrow H_2O_{(g)} \quad \Delta_r H_1^\circ \\ H_2O_{(l)} &\rightarrow H_2O_{(g)} \quad \Delta_r H_2^\circ \end{aligned}$$

On a donc $\Delta_r H^\circ = \Delta_r H_1^\circ - \Delta_r H_2^\circ$ où $\Delta_r H_2^\circ = \Delta_r H_{vap}^\circ$ qui sera donné dans l'énoncé.

IV Effets thermiques pour une transformation monobare

IV.1 Énergie thermique échangée lors d'une réaction

On admet que sous certaines conditions, et en première approximation, l'enthalpie molaire $H_{m,i}^\circ$ est indépendante de la pression et du mélange dans lequel se trouve le constituant i, ce qui implique que $\Delta_r H(T, P, \xi)$ ne dépend que de la température $\Delta_r H(T)$ et est en particulier égale à sa valeur standard $\Delta_r H^\circ(T)$.

Pour une transformation monobare, on a alors

$$\Delta H = Q_P = \int_i^f \Delta_r H^\circ(T) d\xi = \Delta_r H^\circ(T)(\xi_f - \xi_i)$$

IV.2 Transformation isotherme

Si la réaction est isotherme, alors on peut calculer les échanges thermiques avec l'extérieur. Il y a alors trois cas :

— $\Delta_r H^\circ(T) > 0$, alors $Q_P > 0$, la réaction est endothermique,
— $\Delta_r H^\circ(T) < 0$, alors $Q_P < 0$, la réaction est exothermique,
— $\Delta_r H^\circ(T) = 0$, alors $Q_P = 0$, la réaction est athermique.

IV.3 Transformation adiabatique

Dans le cas d'une transformation adiabatique, il n'y a pas de transfert thermique vers l'extérieur. On peut alors calculer la température finale du système en séparant la transformation en deux : une transformation chimique, à température constante, puis une transformation physique, comprenant éventuellement un changement d'état.

Exemple :

Application 4 : Combustion isobare du monoxyde de carbone

On s'intéresse à la combustion isobare de n_0 mol de monoxyde de carbone initialement à $T_0 = 298\,\mathrm{K}$ décrite par la réaction totale

$$2\,\mathrm{CO}_{(g)} + \mathrm{O}_{2(g)} = 2\,\mathrm{CO}_{2(g)}\,.$$

Son enthalpie de réaction vaut $\Delta_r H^\circ = -565\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$.

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

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

1 - La réaction est-elle exothermique ou endothermique ? Prévoir sans calcul si l'on observe une hausse ou une baisse de température du milieu réactionnel.

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

3 - On utilise maintenant un excès d'air tel que l'on a initialement $2n_0$ mol de dioxygène dans le réacteur. Calculer la nouvelle température de flamme et la comparer à la précédente. Expliquer.

1 Exothermique, donc hausse de température.

2 Faire un tableau d'avancement pour bien tout réexpliquer. La réaction consomme moitié moins de dioxygène que de CO, donc dans les proportions stoëchiométriques on a initialement $n_0/2$ mol de dioxygène.
Par définition des proportions stoëchiométriques, il n'y a que du CO_2 dans l'état final, d'où

$$\Delta H \underset{\substack{\uparrow\\ \text{1er P}}}{=} 0 \underset{\substack{\uparrow\\ \text{transf}}}{=} \frac{n_0}{2}\,\Delta_r H^\circ + n_0\,C^\circ_P(\mathrm{CO_2})\,(T_F - T_0) \qquad \text{d'où} \qquad T_F = T_0 - \frac{\Delta_r H^\circ}{2C^\circ_P(\mathrm{CO_2})} = 7{,}4\cdot 10^3\,\mathrm{K}$$

3 Refaire un tableau d'avancement. Les $2n_0$ mol de dioxygène s'accompagnent de $8n_0$ mol de diazote. L'énergie libérée par la réaction doit donc chauffer non seulement le CO_2 formé, mais aussi l'excès de dixoygène restant ($3n_0/2$ mol) et le diazote interte. Il vient alors

$$T'_F = T_0 - \frac{\Delta_r H^\circ}{2C^\circ_P(\mathrm{CO_2}) + 3C^\circ_P(\mathrm{O_2}) + 16C^\circ_P(\mathrm{N_2})} = 1{,}2\cdot 10^3\,\mathrm{K}$$

IV.4 Calorimétrie

Elle a pour but de déterminer expérimentalement des chaleurs de réaction. On peut aussi envisager, avec le même matériel, de déterminer des capacités thermiques (méthode des mélanges) par exemple.

Le calorimètre idéal constitue un système thermodynamique isolé, ce qui implique qu'il n'y a pas d'échange de matière ni d'énergie (travail ou chaleur) avec le milieu extérieur. Néanmoins, cela ne signifie

pas qu'il n'y a pas des transferts thermiques entre les différentes parties de l'ensemble calorimétrique (composés des objets de l'étude, accessoires et paroi du calorimètre...).

Un calorimètre impose une transformation à pression constante. En conséquence, en considérant le système constitué du calorimètre et de son contenu $\Delta H = 0$.

L'enthalpie étant une fonction d'état additive, il est possible de décomposer la variation d'enthalpie en la somme des variations d'enthalpie de ses différents constituants qui pourront alors être évaluées séparément en les exprimant notamment en fonction des températures initiale et finale des constituants. (Voir TP et TD).

Exemple On mélange dans un calorimètre $V_0 = 100,0\,mL$ d'acide chlorhydrique molaire et $V_0 = 100,0\,mL$ de soude molaire ($C = 1\,mol \cdot L^{-1}$), initialement à la température $T_0 = 22,0°\text{C}$. À l'équilibre, on relève $T_f = 28,0°\text{C}$.

En déduire, en précisant clairement les hypothèses réalisées, l'enthalpie réactionnelle de la réaction entre l'acide chlorhydrique et la soude.

Données :

— Capacité thermique du calorimètre $\Gamma = 210\,J \cdot K^{-1}$

— masse volumique de l'eau $\rho = 1,00 \cdot 10^3\,kg \cdot m^{-3}$

— capacité thermique massique de l'eau $c_e = 4,18\,J \cdot K^{-1} \cdot g^{-1}$

Réalisons un bilan enthalpique (premier principe de la thermodynamique dans le cas d'une transformation isobare) au système constitué du calorimètre et de son contenu entre le moment où le mélange est réalisé et l'équilibre.

La transformation étant isobare, $\Delta H = Q_p$, avec Q_p le transfert thermique reçu par le système.

Or, en supposant le calorimètre idéal, la transformation est adiabatique donc $Q_p = 0$ donc $\Delta H = 0$.

L'enthalpie étant une fonction d'état, sa variation est indépendante du « chemin » emprunté pour faire passer le système de l'état initial à l'état final : nous allons donc décomposer la transformation en deux étapes. Dans un premier temps, nous supposerons que se déroule la réaction, isotherme, et, dans un second temps, les transferts thermiques dus à la réaction sont reçus par les produits de celle- ci provoquant leur échauffement. L'enthalpie étant une fonction d'état, la variation totale d'enthalpie est alors la somme des variations d'enthalpie lors de deux transformations précédentes : la première correspondant à la réaction chimique sera notée ΔH_ξ et la seconde, correspondant à une transformation physique, ΔH_φ

$$\Delta H = \Delta H_\xi + \Delta H_\varphi$$

Donc d'après le bilan enthalpique

$$\Delta H_\xi + \Delta H_\varphi = 0$$

En supposant la réaction totale (réaction entre un acide fort et une base forte !) et la pression constante égale à P°, l'avancement initial étant nul, l'avancement final a pour expression C_0V_0 et donc

$$\Delta H_\xi = C_0V_0\Delta_r H^\circ$$

Par ailleurs, en supposant l'eau salée (obtenue en supposant la réaction totale, les réactifs étant placés en proportions stoechiométriques) de même masse volumique et de même capacité thermique massique que l'eau

$$\Delta H_\varphi = 2V_0\rho c_e(T_f - T_0) + \Gamma(T_f - T_0)$$

donc

$$\Delta_r H^\circ = -\frac{2V_0\rho c_e(T_f - T_0) + \Gamma(T_f - T_0)}{C_0V_0} = -63\,kJ \cdot mol^{-1}$$

Comme $\Delta_r H^\circ < 0$ la réaction est exothermique, en accord avec l'augmentation de température mesurée.