

Ch. T1

Application du 1^{er} principe de la thermodynamique aux systèmes physico-chimiques. Echanges thermiques lors d'une réaction chimique

INTRODUCTION

I. MODELISATION THERMODYNAMIQUE D'UN SYSTEME PHYSICO-CHIMIQUE (RAPPELS)

- I.1. LE SYSTEME ET SES TRANSFORMATIONS
- I.2. DESCRIPTION D'UN SYSTEME PHYSICO-CHIMIQUE
- I.3. SYSTEME PHYSICO-CHIMIQUE EN REACTION CHIMIQUE

II. LE PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

- II.1. ENONCE. FONCTION D'ETAT ENERGIE INTERNE U (RAPPELS)
- II.2. EXPRESSION MATHEMATIQUE DU PREMIER PRINCIPE (RAPPELS-
- II.3. QUELQUES TRANSFORMATIONS PARTICULIERES. FONCTION D'ETAT ENTHALPIE H (RAPPELS)
- II.4. EFFET THERMIQUE D'UNE REACTION CHIMIQUE : APPROCHE QUALITATIVE

III. GRANDEURS ET GRANDEURS STANDARD DE REACTION

- III.1. GRANDEURS MOLAIRE D'UN CORPS PUR
- III.2. GRANDEURS MOLAIRE PARTIELLES
- III.3. GRANDEURS ET GRANDEURS STANDARD DE REACTION
- III.4. VARIATION DE L'ENTHALPIE DU SYSTEME LORS D'UNE REACTION CHIMIQUE
- III.5. ETAT STANDARD. GRANDEURS STANDARD DE REACTION
- III.6. EFFET THERMIQUE D'UNE REACTION CHIMIQUE : CHALEURS DE REACTION

IV. EVALUATION EXPERIMENTALE DE $\Delta_r H^\circ$

- IV.1. TEMPERATURE DE FIN REACTION ADIABATIQUE ISOBARE
- IV.2. CALORIMETRIE

V. CALCUL DE $\Delta_r H^\circ$ A PARTIR DE VALEURS TABULEES

- V.1. ENTHALPIE STANDARD DE FORMATION. LOI DE HESS
- V.2. VALEURS TABULEES POUR QUELQUES REACTIONS ELEMENTAIRES PARTICULIERES
- V.3. APPROXIMATION D'ELLINGHAM

CONCEPTS-CLES

Système physico-chimique, 1^{er} principe de la thermodynamique, état standard, grandeurs de réaction, enthalpie standard de réaction, enthalpie standard de formation, loi de Hess, bilans thermiques.

CAPACITES EXIGIBLES

- T11 : Distinguer et justifier les caractères intensif ou extensif des variables utilisées, savoir passer des unes aux autres [I]
- T12 : Prévoir le sens et l'amplitude du transfert thermique entre un système en transformation chimique et le milieu extérieur à partir de données thermodynamiques [II-III]
- T13 : Déterminer une enthalpie standard de réaction à l'aide de données expérimentales, par calorimétrie [IV]
- T14 : Évaluer la température atteinte par un système siège d'une transformation physico-chimique supposée isobare et réalisée dans un réacteur adiabatique [IV]
- T15 : Déterminer une enthalpie standard de réaction à l'aide de données thermodynamiques (grâce à la loi de Hess) [V]

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 se déroulant à l'échelle moléculaire. Cette description a été abordée en Physique de PCSI dans le cas de systèmes fermés de corps purs en transformation physique, dans des cas simples (gaz parfaits, liquides ou solides incompressibles).

L'objectif des deux premiers chapitres de thermodynamique (T1 et T2) est d'**élaborer**, à partir des connaissances acquises en PCSI, **les outils nécessaires pour l'application de la thermodynamique à la chimie (systèmes complexes : mélanges de corps purs en réaction chimique)**. On a donc l'occasion de revoir et approfondir quelques concepts fondamentaux : variables et fonctions d'état usuelles, extensivité/intensivité, premier principe (de conservation de l'énergie) et second principe (d'évolution) de la thermodynamique en système fermé, transformations particulières...

Dans le chapitre T1, on étudiera en particulier les **échanges d'énergie entre un système physico-chimique en réaction chimique, supposé fermé, et l'extérieur**. Cette étude donne l'occasion d'introduire :

- des *expressions différentielles du premier principe de la thermodynamique* : les variables d'état d'un système en réaction chimique ne sont pas toutes constantes lors de la transformation, et ce formalisme est forcément incontournable ;
- *l'influence de la réaction chimique sur les fonctions d'état, les transferts thermiques et/ou la température* : la composition qualitative et quantitative du système évolue, ce qui a un effet concret sur les formes d'énergie du système et ses échanges énergétiques avec l'extérieur. L'expression des principes de la thermodynamique doit être adaptée pour en tenir compte.

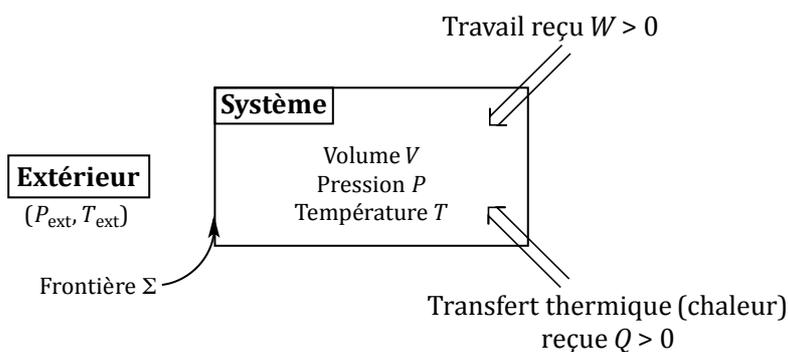
Quelques problématiques de la vie courante en questions :

- Quelle quantité de gaz de ville consomme-t-on pour faire chauffer l'eau des pâtes ?
- Vaut-il mieux se chauffer au charbon ou au gaz, économiquement parlant ?
- Quelle quantité de sucre en poudre permet à un Homme de subvenir à ses besoins énergétiques quotidiens ?

I. MODELISATION THERMODYNAMIQUE D'UN SYSTEME PHYSICO-CHIMIQUE

I.1. LE SYSTEME ET SES TRANSFORMATIONS (RAPPELS)

+ Système et extérieur :



	Système ISOLE	Système FERME	Système OUVERT
Echange possible de matière avec l'extérieur	Non	Non	Oui
Echange possible d'énergie avec l'extérieur	Non	Oui	Oui

+ Transformations et contraintes :

Transformation...	Isochore	Isobare	Isotherme	Monobare	Monotherme	Adiabatique
Contrainte le long de la transformation	$V = \text{cte}$	$P = P_{\text{ext}} = \text{cte}$	$T = T_{\text{ext}} = \text{cte}$	$P_{\text{ext}} = \text{cte}$	$T_{\text{ext}} = \text{cte}$	$Q = 0$

I.2. DESCRIPTION D'UN SYSTEME PHYSICO-CHIMIQUE (RAPPELS)

a- VARIABLES D'ETAT INTENSIVES ET EXTENSIVES

+ Un système peut être décrit, à l'échelle macroscopique, par un petit nombre de variables, appelées **variables d'état du système**, et qui sont accessibles, par mesure directe ou indirecte :

- pression P (Pa) ;
- température T (K) ;
- volume total V (m³), surface de la frontière S (m²) ;
- charge électrique q (C), densité de charge ρ (C m⁻³) ;
- quantités de matière totales de chacune des espèces A_i : n_i (mol)... [important en chimie]

+ Certaines de ces variables sont des **grandeurs intensives**, comme la température et la pression. Cela signifie qu'elles ne dépendent pas de l'extension du système, c'est-à-dire de la quantité de matière totale du système.

+ D'autres variables sont des **grandeurs extensives** : elles sont proportionnelles à la quantité de matière totale du système, toutes choses égales par ailleurs. Ce sont par exemple le volume V , les quantités de matière n_i , les masses m_i ...

On peut effectuer une partition du système en ses n phases constitutives : $\mathcal{S} = \varphi_1 \cup \varphi_2 \cup \dots \cup \varphi_n$. Pour une grandeur extensive Ψ , on peut alors écrire : $\Psi(\mathcal{S}) = \Psi(\varphi_1) + \Psi(\varphi_2) + \dots + \Psi(\varphi_n)$.

NB : on peut dériver aisément une variable intensive à partir d'une variable extensive, en prenant la densité volumique de cette variable par exemple (exemple : masse d'une phase \rightarrow masse volumique ; masse ou quantité de matière d'un soluté \rightarrow concentration massique ou concentration molaire ; etc. ...)

b- EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE LOCAL

En thermodynamique, on peut considérer deux types de situations :

- **état d'équilibre thermodynamique** : **variables d'état indépendantes du temps** (stationnaires), échanges de matière et d'énergie entre système et extérieur *annulés* (ce qui ne veut pas dire que le système soit isolé...), échanges entre les différentes parties du système également annulés. Les variables d'état sont alors **uniformes** (cf. étude des phénomènes de diffusion en Physique)¹ ;
- **états hors équilibre** : c'est la plupart du temps le cas...

Dans ces états hors équilibre, on continuera à définir les variables d'état intensives habituelles, mais seulement localement, en définissant un voisinage de taille mésoscopique en équilibre autour de chaque point ; ces variables d'état intensives sont des champs $G(M,t)$, et doivent varier suffisamment lentement dans l'espace et le temps. C'est l'**hypothèse de l'Equilibre Thermodynamique Local** (ETL), fondamentale. En pratique néanmoins, les variables intensives (T , et surtout P ...) s'homogénéisent plus ou moins rapidement dans le système.

c- NOTION DE PHASE. CONSTITUANT PHYSICO-CHIMIQUE

- **Une phase est un sous-système où les variables d'état intensives (pression, température, masse volumique...) varient continument**. Ce n'est pas exemple pas le cas au niveau d'une interface liquide/gaz (la masse volumique varie brutalement).

- **Phase homogène** : variables d'état intensives uniformes
- Phase unique : système monophasé / plusieurs phases : système polyphasé

En toute généralité, en chimie, un système n'a aucune raison de ne contenir qu'une seule phase et qu'une seule entité chimique (cas, rare, du corps pur monophasé).

- + **Constituant physico-chimique** : Espèce chimique dans un état d'agrégation donné, appartenant à une phase donnée.
- + **Système physico-chimique** : Système composé de constituants physico-chimiques.

Exemples :

¹ Du moins, uniformes par parties, en présence de parois internes. Ceci n'est vrai, *stricto sensu*, qu'en l'absence de champs de force imposés par l'extérieur (cf. sédimentation par exemple : gradient de ρ dû au champ de pesanteur)...

d- PARAMETRES INTENSIFS DE DESCRIPTION D'UNE PHASE

On peut définir la composition d'une phase φ en ses différents constituants physico-chimiques $A_i(\varphi)$ par des **paramètres intensifs de composition** qui seront souvent utilisés à la place des quantités de matière, des masses ou des volumes. Ceux les plus employés sont indiqués ci-dessous :

Grandeurs	Symbole usuel	Définition	Unité
TOUT TYPE DE PHASES			
Fraction molaire dans une phase φ	x_i^φ		adimensionnel
Fraction massique dans une phase φ	w_i^φ	$w_i^\varphi = \frac{m_i^\varphi}{m_{\text{tot}}^\varphi}$	adimensionnel
PHASE GAZEUSE			
Pression partielle d'un constituant	P_i		Pa (N m^{-2})

Loi de Dalton :

Loi des gaz parfaits (mélange idéal de gaz parfaits) :

et

Densité de la phase	d		adimensionnel
SOLUTION²			
Concentration molaire d'un soluté (ou molarité)	c_i^φ ou $[A_i(\varphi)]$		mol m^{-3} , ou plus classiquement mol L^{-1}
Concentration massique d'un soluté	c_{mi}^φ	$c_{\text{mi}}^\varphi = \frac{m_i^\varphi}{V^\varphi}$	kg m^{-3} , équivalents à des g L^{-1}
PHASE LIQUIDE OU SOLIDE			
Densité de la phase	$d_4^{20} \equiv \rho / (\text{g mL}^{-1})$	$d_4^{20} = \frac{\rho(20^\circ\text{C})}{\rho_{\text{eau}}(4^\circ\text{C})}$	adimensionnel

I.3. SYSTEME PHYSICO-CHIMIQUE EN REACTION CHIMIQUE (RAPPELS)

+ Une transformation chimique peut être modélisée mathématiquement par une **équation de réaction** mettant en jeu différents constituants physico-chimiques C_i du système :

$$0 = \sum_i \nu_i C_i$$

où les ν_i sont les **coefficients stœchiométriques algébriques** de la réaction ($\nu_i > 0$ pour un produit, $\nu_i < 0$ pour un réactant).

+ Cette équation de réaction traduit à la fois la conservation de la matière et la conservation de la charge.

Elle informe également sur l'évolution des quantités de matière n_i sous l'effet de la réaction chimique, car ces évolutions ne sont pas indépendantes entre elles.

² Les thermodynamiciens utilisent plus volontiers la molalité $b_i = n_i/m_{\text{solvant}}$, qui, contrairement aux concentrations, ne dépend pas de T ou P via V .

On définit en effet l'**avancement de la réaction (en mol)** :

$$\xi = \frac{n_i - n_i^0}{\nu_i}$$

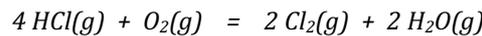
qui est **indépendant du constituant C_i** entrant en jeu dans la réaction.

Ainsi, **pour une évolution élémentaire du système fermé en réaction**, la variation élémentaire des quantités de matière n_i sera uniquement dû à la réaction chimique :

$$\forall i, n_i = n_i^0 + \nu_i \cdot \xi \quad \Rightarrow \quad \boxed{\forall i, dn_i = \nu_i \cdot d\xi}$$

+ Exercice (révisions sur le tableau d'avancement) :

On considère la synthèse du dichlore en phase gazeuse, réaction quantitative d'équation :



i/ Partant d'un mélange équimolaire de 1 mol de HCl, O_2 et Cl_2 , calculer l'avancement final de la réaction.

ii/ Même question si on part de 1 mol de HCl et de 1 mol d'air (80 % de diazote, 20 % de dioxygène).

Variables de Gibbs/ de De Dönder pour un système fermé siège d'une réaction chimique unique :

On admettra que la description d'un système physico-chimique à l'équilibre thermodynamique est complète si on se donne :

- soit le lot des **variables de Gibbs** : [p constituants]
- soit le lot des **variables de De Dönder** :

[les quantités de matière initiales étant connues, elles le sont aussi à tout instant ssi ξ est connu à tout instant]

NB1 : D'autres choix de variables sont possibles. Par exemple, pour un gaz, P , $n_{\text{tot}}^g = \sum n_i^g$, T et V sont reliés par son équation d'état, de sorte que les variables d'état $(V, T, \{n_i^g\})$ peuvent tout aussi bien être choisies. Ce n'est pas un cas particulier, car l'équation d'état n'est pas l'apanage de l'état gazeux ! Bien d'autres choix de variables sont possibles (voir chapitre T2 et suivants), mais les variables de De Dönder seront en pratique adaptées aux besoins des chimistes.

NB2 : Pour un système fermé siège de p réactions *indépendantes entre elles* (ie. aucune n'est une combinaison linéaire des autres), on définit p avancements $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_p$ pour chacune des réactions. Les variables de De Dönder sont alors $\{T, P, \xi_1, \xi_2, \dots, \xi_p\}$, et elles permettent de décrire le système de façon exhaustive.

II. LE PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

II.1. ENONCE. FONCTION D'ETAT ENERGIE INTERNE U (RAPPELS)

a- HYPOTHESES DE TRAVAIL

+ On suppose que le système \mathcal{S} étudié possède une énergie cinétique et une énergie potentielle macroscopiques constantes (**système au « repos macroscopique »**, cas le plus classique en chimie) :

$$E_{\text{cin}} = \text{cte} \quad \text{et} \quad E_{\text{pot ext}} = \text{cte}$$

+ On considèrera par la suite, sauf indication contraire, comme travail des forces non conservatives, le **seul travail des forces de pression (transformations thermomécaniques)**. On reviendra en particulier sur cette hypothèse lorsqu'on étudiera les transformations électrochimiques (piles, électrolyseurs...), dans le chapitre « Redox 1 ».

b- ENONCE DU PREMIER PRINCIPE

Premier principe de la thermodynamique :

- On postule, pour tout système \mathcal{S} , l'existence d'une forme d'énergie microscopique, appelée énergie interne et notée U , **fonction extensive ne dépendant que des variables d'état du système** : $U(P, T, \{n_i^{\varphi_i}\})$, définie à une constante additive près.

- **U est conservative :**

Lors d'une transformation quelconque subie par un système fermé au repos macroscopique, \mathcal{S} , **la variation de l'énergie interne U est uniquement due aux transferts entre \mathcal{S} et l'extérieur**. Cette variation est égale à la somme du transfert thermique vers le système à travers Σ et du travail des forces non conservatives reçu. **Il n'y a pas de création interne d'énergie.**

Autrement dit, lorsque le système n'est pas isolé, les transferts énergétiques se traduisent par une variation de l'énergie interne. Ces transferts sont de deux types : ceux que l'on peut associer à des *modes macroscopiques* de mouvement (travail de forces), et ceux associés à des *modes microscopiques et désordonnés* du mouvement (transfert thermique)³.

+ **Rappel important :**

Une fonction extensive des variables d'état du système est appelée fonction d'état. **L'énergie interne U est donc une fonction d'état.**

La propriété essentielle d'une fonction d'état est que **pour toutes les transformations du système ayant mêmes états initial et final, quel que soit le chemin de la transformation, la fonction d'état subira une variation identique**. En quelque sorte, c'est une fonction des variables d'état au sens mathématique du terme.

En particulier, **on pourra toujours imaginer une transformation réversible du système, hypothétique, permettant de passer de l'état initial à l'état final**, sur laquelle les calculs sont plus faciles à effectuer. Cette remarque sera très utile pour la suite.

+ **Remarque pour les ETL :** Si vous êtes attentifs, dans les états où l'équilibre thermodynamique n'est plus que local (variables d'état intensives définies localement, mais plus sur tout le système), l'expression du premier principe ci-dessus n'a plus de sens. U est en réalité définie extensivement :

$$U = \iiint_{\mathcal{S}} u(M) d\tau$$

où $u(M,t)$ est la densité volumique d'énergie interne. Dans ce cours de thermodynamique, on ne considèrera pas de telles complications...

³ En Physique Statistique, on associe aux transferts thermiques la variation de l'énergie interne due au changement des populations des différents niveaux d'énergie quantiques du système, qui contribue naturellement à la variation de l'entropie du système (cf. second principe) ; au contraire, les travaux sont responsables de la modification de l'énergie de ces niveaux quantiques.

II.2. EXPRESSION MATHÉMATIQUE DU PREMIER PRINCIPE (RAPPELS)

a- TRAVAIL DES FORCES DE PRESSION

+ Transformation élémentaire (démonstration en PCSI) :

Considérant un élément de surface de la frontière, $d\Sigma$, il est soumis à la force $d\vec{F}_p = -P_{\text{ext}} d\Sigma \vec{n}_{\text{ext}}$. Pendant la transformation, cet élément de frontière se déplace de $d\vec{l}$. Le travail élémentaire de la force est donc :

$$\delta W_p = -P_{\text{ext}} d\Sigma \vec{n}_{\text{ext}} \cdot d\vec{l} = -P_{\text{ext}} d\tau$$

En intégrant sur toute la frontière :

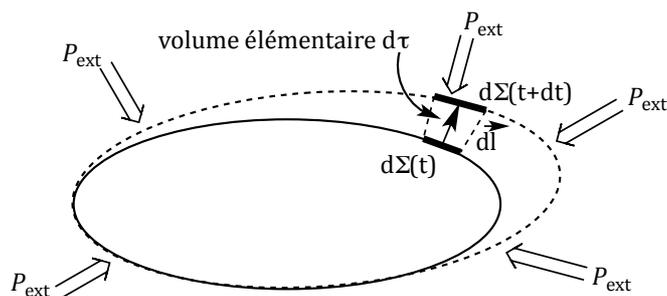
$$\delta W_p = -P_{\text{ext}} dV$$

[travail élémentaire des forces de pression pendant l'expansion dV du système]

+ Cas fréquent des **transformations monobares** :

$$W_p = \int -P_{\text{ext}} dV \stackrel{\text{def}}{=} -P_{\text{ext}} \int dV \Rightarrow$$

$$W_p = -P_{\text{ext}} \Delta V$$



où $d\tau$ est le volume balayé par $d\Sigma$ pendant la transformation.

b- EXPRESSIONS DU PREMIER PRINCIPE

Expression mathématique du premier principe pour une transformation thermomécanique :

+ Transformation élémentaire :

+ Transformation finie :

Cas particulier d'une transformation monobare ($P_{\text{ext}} = \text{cte}$) :

II.3. QUELQUES TRANSFORMATIONS PARTICULIÈRES (RAPPELS)

a- SYSTEME ISOLE

Conservation de l'énergie en l'absence de transferts énergétiques :

$$U = \text{cte}$$

b- TRANSFORMATION ISOCHORE

Pour une **transformation isochore** :

c- TRANSFORMATION ISOBARE. FONCTION D'ÉTAT ENTHALPIE H

Les transformations isobares sont plus classiques en chimie que les transformations isochores.

Fonction d'état enthalpie H : L'enthalpie du système $\$$: $H(P, T, \{n_i^{\varphi_i}\})$, est définie comme fonction d'état extensive à partir de l'énergie interne U :

$$H = U + P V$$

Pour une **transformation isobare** :

En effet :

II.4. EFFET THERMIQUE D'UNE REACTION CHIMIQUE : APPROCHE QUALITATIVE

Prenons l'exemple d'une réaction chimique, menée dans des **conditions isobares** (par exemple la combustion du gaz d'une cuisinière). Lors de cette réaction, les quantités de matière des différents constituants physico-chimiques varie *via* l'avancement ξ . Considérons deux cas extrêmes (les cas intermédiaires sont tous envisageables).

- Cas 1 : on impose au système de garder une température constante

- Cas 2 : le système évolue sans transfert thermique avec l'extérieur (transformation adiabatique)

Le paragraphe suivant se concentre donc sur la modélisation de l'effet d'une réaction sur la variation des fonctions d'état U et H.

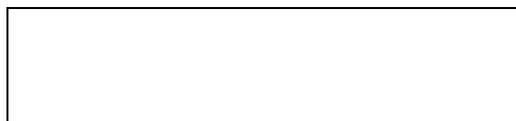
III. GRANDEURS ET GRANDEURS STANDARD DE REACTION

III.1. GRANDEURS MOLAIRES D'UN CORPS PUR

NB : Par convention d'écriture, **les grandeurs relatives à un corps pur sont signalées par ***.

+ On considère une quantité de matière n d'un corps pur A dans une phase φ donnée. A chaque grandeur extensive X^* (volume, masse, énergie interne, enthalpie...), on associe une grandeur molaire X_m^* . Par extensivité :

$$X^* \propto n \text{ soit } X^*(T, P, n) = n \times X_m^*(T, P, \#) :$$



Par extensivité, la grandeur molaire associée au corps pur A(φ) est indépendante de n : $X_m^*(P, T)$

+ **Exemples** : - le volume molaire d'un gaz parfait ne dépend pas de sa nature. Il vaut : $V_m^*(P, T) = RT/P$

- le volume molaire d'un solide dépend peu de T , mais encore moins de P . Néanmoins, on doit toujours préciser ces deux variables (on la donne souvent à 1 atm et 25 °C : « conditions ambiantes de température et pression »).

+ **Exercice d'entraînement** : *Le volume molaire du plomb solide dans les conditions ambiantes est de $18,3 \text{ mL mol}^{-1}$. Commenter cette valeur en relation avec celle des gaz parfaits. On donne $R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ [$V_m^* \ll V_m^{*,GP} \approx 24,4 \text{ L mol}^{-1}$].*

III.2. GRANDEURS MOLAIRES PARTIELLES

a- EXEMPLE DU VOLUME MOLAIRE PARTIEL

+ Situation 1 : On considère $n = 1000$ mol d'eau pure à $T_1 = 298$ K et $P_1 = 1$ bar. Son volume est, par extensivité : $V(T_1, P_1, n) =$

Avec $V_m^*(T_1, P_1) \approx 1,8 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1}$ on obtient : $V(T_1, P_1, n) \approx 18 \text{ L}$.

Si $n' = 1$ mol d'eau pure est ajoutée au volume précédent, le volume obtenu est $V(T_1, P_1, n + n') = V_m^*(T_1, P_1) \cdot (n + n')$; le volume a donc varié de la quantité : $\Delta V = V_m^*(T_1, P_1) \cdot n' \approx 18 \text{ mL}$.

+ Situation 2 : Un mélange est constitué de $n_{\text{EtOH}} = 900$ mol d'éthanol + $n_{\text{H}_2\text{O}} = 100$ mol d'eau. On pourrait penser que le volume varie de la même quantité que précédemment lorsqu'on y ajoute $n' = 1$ mol d'eau pure... Expérimentalement :

+ La raison pour laquelle l'accroissement du volume est différent est que *le volume occupé par un nombre donné de molécules d'eau (n') est différent selon qu'elles sont entourées d'autres molécules d'eau (situation 1), ou, majoritairement, de molécules d'éthanol (situation 2) : les interactions intermoléculaires en jeu sont différentes dans les deux cas.*

La notion de volume molaire n'est plus opérationnelle dans le cas d'un mélange.

Le volume occupé par une mole d'eau dans le mélange de composition donnée est appelé volume molaire partiel de l'eau dans ce mélange. Le volume molaire partiel **dépend de la composition du mélange constitué**, et n'est pas égal au volume molaire de l'eau pure.

On note $\overline{V}_{m,i}(T, P, \{n_1, n_2, \dots, n_q\})$ le volume partiel d'un constituant C_i dans un mélange de n_1 mol du constituant $C_1 + n_2$ mol de $C_2 + \dots + n_q$ mol de C_q .

Le volume molaire partiel correspond également du **taux d'accroissement du volume en fonction de la quantité de matière du constituant C_i , à composition fixée**. Mathématiquement :

Volume partiel d'un constituant dans un mélange :

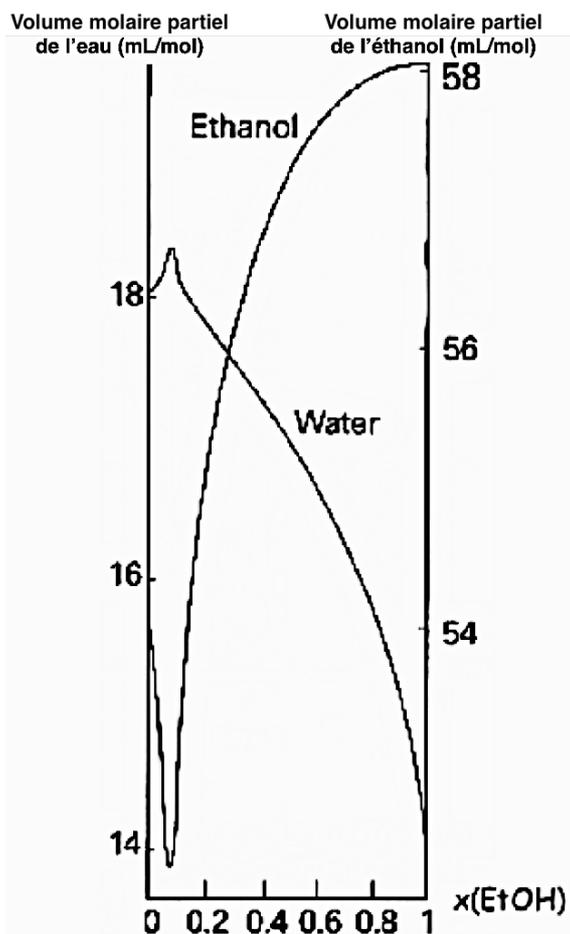
Le volume molaire partiel du constituant C_i dans un mélange de composition $\{n_1, n_2, \dots, n_q\}$ est la dérivée partielle du volume par rapport à la quantité de matière de C_i :

$$\overline{V}_{m,i}(T, P, \{n_1, n_2, \dots, n_q\}) =$$

+ Ci-après, on a représenté le volume molaire partiel de l'eau et de l'éthanol en fonction de la composition d'un mélange eau-éthanol à 298 K et sous 1 bar. On (re)trouve :

- pour $x_{\text{EtOH}} = 0$ ($x_{\text{H}_2\text{O}} = 1$) : $V_m^*(\text{H}_2\text{O}) \approx 18,0 \text{ mL mol}^{-1}$

- pour $x_{\text{EtOH}} = 1$: $V_m^*(\text{EtOH}) \approx 58,0 \text{ mL mol}^{-1}$



Exercice de cours : On considère un mélange de 800 mol d'eau et de 1200 mol d'éthanol.

a) Quelle est la variation de volume générée par l'addition de 0,100 mol d'eau ?

b) par l'addition de 1,30 L d'éthanol pur ?

b- GENERALISATION : GRANDEUR MOLAIRE PARTIELLE

Grandeur molaire partielle :

+ On considère un mélange de q constituants C_i ($i \in \llbracket 1; q \rrbracket$), et une grandeur extensive X du système. **On associe à X une grandeur molaire partielle relative au constituant C_i :**

Cette grandeur molaire partielle dépend à la fois de T , de P , et de la composition du système.

+ Ainsi, l'accroissement de la grandeur X , sous l'effet d'une variation de pression, de température ou des diverses quantités de matière, est :

On peut ainsi définir les grandeurs molaires partielles de V , U , H , etc. ...

c- EXTENSIVITE : THEOREME D'EULER

Pour n mol d'un corps pur simple monophasé, l'extensivité d'une grandeur X se traduit par la relation : $X = n \cdot X_m^*$. Le théorème d'Euler généralise cette relation pour les mélanges :

Théorème d'Euler : propriété d'extensivité en mélange

A T et P fixées, pour toute grandeur extensive X du système de composition $\{n_1, n_2, \dots, n_q\}$ en les constituants C_1, \dots, C_q :

La démonstration, totalement hors programme, est repoussée en annexe.

+ **Exemple** : On peut appliquer cette relation à l'enthalpie du système. On obtient, pour un mélange de n_1 mol d'eau d'eau et de $n_2 = n - n_1$ d'éthanol :

d- MELANGES IDEAUX

Considérons un mélange de deux constituants A_1 et A_2 d'une même phase. Au niveau microscopique, A_1 est à la fois entouré d'autres espèces A_1 , comme dans un corps pur, mais aussi d'espèces A_2 . Deux types d'interaction impliquent donc A_1 , et elles ont une nature et une intensité a priori différente entre elles :

La déviation entre les grandeurs molaires X_{m1}^* de A_1 (cas du corps pur) et les grandeurs molaires partielles correspondantes $\overline{X_{m1}}$ dans le cas d'un mélange a pour origine cette variation dans les interactions intermoléculaires, en particulier.

Nous pouvons très bien imaginer, cependant, un cas où les interactions sont quasiment comparables et, à la limite, tout à fait équivalentes, auquel cas les grandeurs molaires partielles se confondraient avec les grandeurs molaires des corps purs (influence de la fraction molaire des autres constituants du mélange annulée). Ces mélanges sont qualifiés d'« idéaux » :

Mélanges idéaux :

Les mélanges idéaux sont des **mélanges où les différents constituants de la phase ont des structures chimiques proches**, ce qui implique que les interactions C_i/C_i et C_i/C_j ($i \neq j$) sont comparables en nature et en intensité.

On admet alors que :
$$\overline{H_{m,i}}(T, P, \{n_i\}) = H_{m,i}^*(T, P) \Rightarrow H_{id}^\varphi(T, P, \{n_i\}) = \sum_{i \in \varphi} n_i \cdot H_{m,i}^*$$

Exemples : benzène / méthylbenzène (toluène) ; propan-1-ol / propan-2-ol ; dioxygène / diazote ; or / argent...

NB : Les solutions ne peuvent en aucun cas être qualifiées de mélanges idéaux. En effet, les molécules de soluté sont principalement entourées de molécules de solvant, de sorte que les interactions intermoléculaires qu'elles subissent sont principalement des interactions soluté/solvant. Les grandeurs molaires partielles des solutés sont donc, sauf cas très particulier, très différentes des grandeurs molaires du soluté pur...

Munis de ces outils, nous pouvons désormais tenter d'exprimer la variation de la grandeur extensive X lors d'une transformation physico-chimique.

III.3. GRANDEURS DE REACTION

a- DEFINITION

On raisonne sur une transformation élémentaire, affectant les variables d'état T , P et $\{n_i\}$ dont dépend la grandeur extensive X relative au système $\$$ (enthalpie, énergie interne, volume...). L'expression obtenue pourra être intégrée si l'on considère une transformation finie. On s'intéressera particulièrement à l'enthalpie H .

+ Exprimons la différentielle de la grandeur extensive $X(T, P, \{n_i\})$ du système en réaction dans les variables de Gibbs. On sait que :

$$dX(T, P, n_1, \dots, n_q) = \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{P, n_j} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial P}\right)_{T, n_j} dP + \sum_i \left(\frac{\partial X}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i = \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{P, n_j} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial P}\right)_{T, n_j} dP +$$

Les grandeurs molaires partielles apparaissent naturellement dans cette expression.

+ Or, **les dn_i sont reliés entre eux car ils trouvent leur origine dans la réaction chimique :**

En variables de De Dönder :

Grandeur de réaction :

+ Exemples : - **enthalpie de réaction** : (unité :)

- énergie interne de réaction : $\Delta_r U = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{P, T} = \sum_i \nu_i \overline{U}_{m,i}$ (unité : J mol⁻¹)

- volume de réaction : $\Delta_r V = \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{P, T} = \sum_i \nu_i \overline{V}_{m,i}$ (unité : m³ mol⁻¹)

♣ Pour une transformation chimique donnée, on peut écrire une infinité d'équations de réaction. Par exemple, pour la synthèse de l'eau : $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{H}_2\text{O}$ (r1) et $\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$ (r2).

La valeur de la grandeur de réaction dépend de l'écriture de l'équation de réaction !

Ici par exemple : $\Delta_{r1} X =$

♣ Point notation : $\Delta_r \neq \Delta$

- $\Delta X = X(T_2, P_2, \xi_2) - X(T_1, P_1, \xi_1)$ représente la variation de la grandeur X entre deux états 1 et 2 du système.
- Δ_r est l'opérateur « dérivée partielle par rapport à l'avancement ξ de la réaction » (opérateur de LEWIS), et $\Delta_r X$ est défini dans chaque état du système (T, P, ξ) . $\Delta_r X$, grandeur molaire, n'a pas non plus la même unité que X !

Graphiquement, si on considère une réaction isotherme et isobare :

b- CAS DES CORPS PURS ET DES MELANGES IDEAUX

Pour les réactions chimiques mettant en jeu des corps purs dans leur phase, ou des constituants φ - χ en mélanges *idéaux* en phase solide, liquide ou gazeuse (cas des GP) : $\bar{X}_{i,m} = X_m^*(i)(P, T)$

En effet, on a vu que les grandeurs molaires partielles s'égalisent avec les grandeurs molaires dans ces cas précis.

III.4. VARIATION DE L'ENTHALPIE DU SYSTEME LORS D'UNE REACTION CHIMIQUE

On souhaiterait exprimer, à l'aide de la grandeur de réaction $\Delta_r H(T, P, \xi)$, la **variation de l'enthalpie quand on passe de $\xi = \xi^0$ à $\xi = \xi^f$** (états initial et final d'équilibre thermomécanique) : $(\Delta H)_{0 \rightarrow f}$ dans le cas d'une **réaction monobare (pression P_1) et monotherme (température T_1)**.

Pour cela, comme l'enthalpie est une fonction d'état, on choisit la réaction isotherme et isobare associée : on peut calculer $(\Delta H)_{0 \rightarrow f}$ à P_1 et T_1 constants, auquel cas :

Ce raisonnement s'étend à toute grandeur extensive du système (comme l'énergie interne).

Variation d'une grandeur extensive X lors d'une réaction monobare et monotherme :

III.5. ETAT STANDARD. GRANDEURS STANDARD DE REACTION

Avant d'aller plus loin, soulevons un problème essentiel : **il est difficile d'évaluer $\Delta_r H$ directement**, car il serait nécessaire d'avoir accès aux enthalpies molaires partielles des différents constituants dans une multitudes de conditions $(T, P, \{n_i\})$. Il sera toujours utile de se ramener à un **système fictif où les constituants physico-chimiques se trouvent dans un état appelé état standard**, pour lequel les valeurs des grandeurs molaires essentielles sont tabulées.

a- ETAT STANDARD (°)

+ Pression standard :

+ Température :

+ Etat physique standard : il dépend de l'état physique du constituant φ - χ considéré, mais aussi du rôle qu'il joue dans sa phase, dans le cas des solutions où un constituant très majoritaire joue le rôle de solvant des autres constituants, qui sont alors des solutés d'une solution (liquide ou solide).

Etat physique	Nature du constituant φ - χ	Etat standard associé
Phase gazeuse	Gaz	sous la pression $P^\circ = 1$ bar et la température T
Phase liquide ou solide (phase condensée)	Liquide/solide en mélange	sous la pression $P^\circ = 1$ bar et la température T
	Solvant d'une solution	
	Soluté d'une solution	sous la pression $P^\circ = 1$ bar et la température T

+ L'état standard est-il toujours un état réalisable ?

Tous les états standard mentionnés sont potentiellement fictifs, de sorte que les grandeurs molaires standard associées ne peuvent pas être mesurées expérimentalement, et doivent être extrapolées, pour être tabulées (HP).

- **L'état standard d'un gaz est fictif :**

- **L'état standard d'un liquide ou solide en mélange peut être fictif :**

- **L'état standard d'un soluté en solution est clairement fictif !**

b- GRANDEUR STANDARD DE REACTION

Grandeur standard de réaction :

+ On appelle grandeur standard de la réaction $0 = \sum_i \nu_i C_i$, et on note $\Delta_r X^\circ$ la valeur de la grandeur de réaction $\Delta_r X$ en prenant tous les constituants dans leur état standard à la température T :

Toutes les grandeurs molaires standard sont prises sur l'état standard des constituants C_i .

+ **Une grandeur standard de réaction ne dépend ni de P , ni de ξ :** $\Delta_r X^\circ = \Delta_r X^\circ(T)$.

En effet, l'état standard d'un constituant ne dépend ni de P , ni de ξ ! C'est là tout l'intérêt des grandeurs standard de réaction...

III.6. EFFET THERMIQUE D'UNE REACTION CHIMIQUE : CHALEUR DE REACTION

Dans ce paragraphe, on montre comment les effets thermiques d'une réaction peuvent être estimés à partir des grandeurs standard de réaction, et notamment à partir de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$.

a- CHALEUR DE REACTION

On appelle chaleur de réaction le transfert thermique Q échangé par un système lors d'une réaction chimique.

On rappelle qu'un transfert thermique Q reçu par le système à partir de l'extérieur est positif.

On peut évaluer cette chaleur de réaction dans le cas d'une **réaction isotherme et isobare**.

Alors :

Exercices d'entraînement (maison) :

a/ Montrer que **ce résultat est conservé si on considère simplement des réactions monothermes et monobares où l'état initial et l'état final sont des états d'équilibre thermomécanique** (cas souvent plus proche de la réalité pour les réactions un peu « violentes »). [utiliser les propriétés d'une fonction d'état]

b/ De la même manière, pour une réaction monotherme et isochore la chaleur de réaction à volume constant est $Q_V = \Delta U$. Pour quelle raison n'est-elle pas exactement égale à $\int_{\xi_i}^{\xi_f} \Delta_r U \, d\xi$, bien qu'elle puisse être approximé par ce terme ?

b- APPROXIMATION DE L'ETAT STANDARD

+ On peut néanmoins toujours simplifier le calcul des chaleurs de réaction à pression constante. On admet que :

Evaluation d'une chaleur de réaction :

Dans TOUS LES CAS, soit de façon exacte, soit de façon approchée, **on confondra l'enthalpie de réaction** (grandeur qui dépend de T, P et de l'avancement en cours de réaction) et **l'enthalpie standard de réaction** (grandeur qui ne dépend que de T) :

de sorte que :

pour une **réaction monobare et monotherme entre deux états d'équilibre thermomécanique**.

L'égalité est stricte dans le cas où l'on considère uniquement des réactions mettant en jeu des corps purs dans leur phase ou des mélanges idéaux, en phase liquide ou solide, si la pression n'est trop éloignée de $P^\circ = 1$ bar. Elle est seulement approchée dans le cas où la réaction met en jeu des mélanges idéaux, ou des mélanges et des gaz à haute ou basse pression (grande influence de la pression dans cet état), ou des solutions (les grandeurs molaires partielles des solutés n'ont alors aucune relation directe avec les grandeurs molaires standard du corps pur).

- + On rappelle : - qu'une réaction pour laquelle $\Delta_r H^\circ > 0$ ($Q_p > 0$: transfert thermique reçu) est ;
 - qu'une réaction pour laquelle $\Delta_r H^\circ < 0$ ($Q_p < 0$: transfert thermique cédé) est ;
 - qu'une réaction pour laquelle $\Delta_r H^\circ = 0$ ($Q_p = 0$: pas de transfert thermique) est .

T12

Exercice de cours : Calculer l'enthalpie standard de la réaction de combustion quantitative de 1,0 g graphite, pour laquelle la chaleur libérée à pression et température ambiantes est de 7,8 kcal (1 cal = 4,18 J). On donne : $M(C) = 12,0$ g mol⁻¹.

On retiendra qu'une enthalpie standard de réaction a pour ordre de grandeur 10² kJ mol⁻¹.

IV. EVALUATION EXPERIMENTALE DE $\Delta_R H^\circ$

IV.1. TEMPERATURE DE FIN DE REACTION ADIABATIQUE ISOBARE

+ Les transferts thermiques sont généralement lents, et **il n'est pas rare de rencontrer des réactions chimiques qui se déroulent bien plus rapidement que les transferts thermiques.**

Approximation adiabatique :

Dans de telles situations, l'« énergie » libérée par une réaction exothermique sert à réchauffer les composés présents dans le réacteur (inversement pour les réactions endothermiques). On peut alors calculer la température atteinte par le système en fin de réaction, connaissant la variation d'avancement (« température de flamme »).

Hypothèse : On se place dans le cadre de réactions

T14 + *Exemple de cours* : Réaction de combustion de l'acétylène à pression ambiante

On considère la réaction : $C_2H_2(g) + 5/2 O_2(g) = 2 CO_2(g) + H_2O(g)$ [$\Delta_r H^\circ = -1300$ kJ mol⁻¹ à 298 K]

Les réactants ont été introduits, à $T^0 = 298$ K, dans les proportions stœchiométriques (1 mol d'acétylène). Le dioxygène est amené par de l'air composé à 80 % de N₂ et 20 % de O₂. La réaction est supposée quantitative et très rapide.

On cherche à calculer la température finale du système, T^f : la réaction n'est pas isotherme mais supposée adiabatique.

Données : Les capacités thermiques standard sont supposées constantes sur le domaine de températures exploré.

Constituant	CO ₂ (g)	H ₂ O(l)	H ₂ O(g)	N ₂ (g)
$C_{p,m}^\circ / J K^{-1} mol^{-1}$	37,1	75,5	33,6	30,0

* La différentielle de H à P constante s'écrit :

$$\Delta H = \int_{T=T^0, \xi=\xi^0}^{T=T^f, \xi=\xi^f} dH(T, \xi)$$

* Schématiquement :

Cette expression est difficile à intégrer sur le chemin réel ! Heureusement, H étant une fonction d'état, on peut calculer ΔH sur un chemin fictif entre les états initial et final :

Phase 1 : Déroulement de la réaction à $T = T^0 = \text{cte}$; on obtient un état intermédiaire fictif où l'avancement est l'avancement final de la réaction, avec les constituants à la température T^0 .

Phase 2 : Réchauffement du système jusqu'à sa température finale T^f .

IV.2. CALORIMETRIE

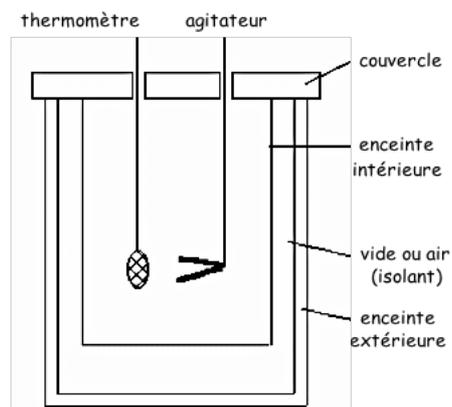
+ L'enthalpie standard d'une réaction peut être déterminée par **calorimétrie**, dans un réacteur aux **parois calorifugées**, permettant une évolution **adiabatique** et **isobare**.

+ Le dispositif expérimental est schématisé ci-contre.

+ L'expérience se déroule en deux étapes :

Phase 1 : On détermine la capacité thermique C_{cal} du calorimètre (*voir cours de physique de PCSI et TP de calorimétrie*) ;

Phase 2 : A $t = 0$, les réactifs sont introduits dans le calorimètre, en équilibre à $T = T^0$. On suit l'évolution de la température jusqu'à l'établissement de l'équilibre thermique final à $T = T^f$.



Connaissant T^f , T^0 , C_{cal} et la capacité thermique des différents produits de la réaction, **on peut alors accéder**, par le même type de calcul que pour la température de fin de réaction, **à l'enthalpie standard de la réaction, supposée unique et totale.**

+ *Exemple de cours* : Hydrogénation de la propanone

T13

L'hydrogénation industrielle de la propanone en l'alcool secondaire est effectuée sur catalyseur à base de nickel, dans des réacteurs à pression constante. On souhaite déterminer son enthalpie standard de réaction par calorimétrie.

Pour cela, on introduit dans un réacteur, sous une pression totale de 50 bar et à 298 K, 500 mg (8,52 mmol) de nickel spongieux, puis de la propanone (liquide) et du dihydrogène (gaz) en quantités identiques (40,0 mol). Après réaction, la température se stabilise à 428 K, avant de rediminuer lentement. Le propan-2-ol et la propanone restent liquides sous ces pressions.

Une étude parallèle a montré que la réaction n'était pas quantitative à cette température : son taux d'avancement à l'équilibre est de $\tau = 30,2\%$.

Une autre étude préalable a permis de déterminer la capacité thermique du calorimètre : $C_{\text{cal}} = 235 \text{ J K}^{-1}$.

On donne un extrait du Handbook (on suppose que les capacités thermiques, ici données à 298 K, ne varient pas trop avec T) :

Molecular Formula	Name	Crystal				Liquid				Gas			
		$\Delta_f H^\circ$ kJ/mol	$\Delta_f G^\circ$ kJ/mol	S° J/mol K	C_p J/mol K	$\Delta_f H^\circ$ kJ/mol	$\Delta_f G^\circ$ kJ/mol	S° J/mol K	C_p J/mol K	$\Delta_f H^\circ$ kJ/mol	$\Delta_f G^\circ$ kJ/mol	S° J/mol K	C_p J/mol K
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	Propanal					-215.6				-185.6		304.5	80.7
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	Acetone					-248.4		199.8	126.3	-217.1	-152.7	295.3	74.5
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	1-Propanol					-302.6		193.6	143.9	-255.1		322.6	85.6
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	2-Propanol					-318.1		181.1	156.5	-272.6		309.2	89.3
H_2	Hydrogen									0.0		130.7	28.8
Ni	Nickel	0.0		29.9	26.1					429.7	384.5	182.2	23.4

V. CALCUL DE $\Delta_R H^\circ$ A PARTIR DE VALEURS TABULEES

V.1. ENTHALPIE STANDARD DE FORMATION. LOI DE HESS

En explorant la section thermochimie du Handbook[®] de Chimie, on peut trouver diverses enthalpies standard de réaction tabulées, toutes à 25 °C (298,15 K) : des enthalpies standard de réactions de combustion (obtenues par calorimétrie), et diverses autres dont de « mystérieux » $\Delta_f H^\circ$, relatives non à des réactions, mais à des constituants physico-chimiques, comme le montre l'extrait suivant :

Molecular Formula	Name	Crystal				Liquid				Gas			
		$\Delta_f H^\circ$ kJ/mol	$\Delta_f G^\circ$ kJ/mol	S° J/mol K	C_p J/mol K	$\Delta_f H^\circ$ kJ/mol	$\Delta_f G^\circ$ kJ/mol	S° J/mol K	C_p J/mol K	$\Delta_f H^\circ$ kJ/mol	$\Delta_f G^\circ$ kJ/mol	S° J/mol K	C_p J/mol K
Br ₄ Si	Tetrabromosilane					-457.3	-443.9	277.8		-415.5	-431.8	377.9	97.1
Br ₄ Sn	Tin(IV) bromide	-377.4	-350.2	264.4						-314.6	-331.4	411.9	103.4
Br ₄ Te	Tellurium tetrabromide	-190.4											
Br ₄ Ti	Titanium(IV) bromide	-616.7	-589.5	243.5	131.5					-549.4	-568.2	398.4	100.8

On introduit ici la **notion d'enthalpie standard de formation des constituants physico-chimiques, $\Delta_f H^\circ$, dont la donnée est suffisante pour accéder à toutes les enthalpies standard de réaction à 25 °C** mettant en jeu ces constituants, grâce à l'exploitation de « cycles thermodynamiques ».

a- ÉTAT STANDARD DE REFERENCE

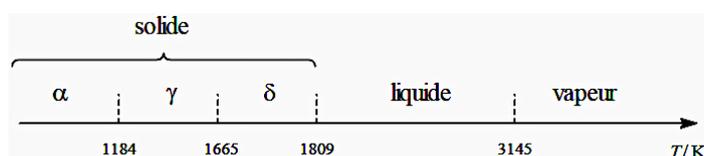
♥ Etat standard de référence (ESR) d'un élément chimique à la température T ♥

Exceptions (raisons historiques ou pratiques) :

- *A toute température, l'ESR des éléments H, N, O, F et Cl sont les gaz parfaits diatomiques H₂(g), N₂(g), O₂(g), F₂(g) et Cl₂(g), même s'ils dérogent à la règle précédente (ce qui est le cas à basse température par exemple, où ces molécules sont stables à l'état condensé).*

- *A toute température, l'ESR de l'élément C est le carbone graphite, C(gr) (et non le diamant).*

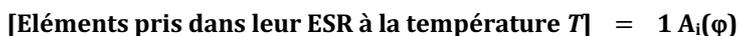
Exemples : On a indiqué ci-dessous les états thermodynamiquement les plus stables du fer selon la température T . Ils représentent (sous pression standard) les ESR du fer Fe à ces différentes températures (α , γ et δ représentent différentes formes solides cristallines du fer) :



b- ENTHALPIE STANDARD DE FORMATION

♥ Réaction standard de formation d'un constituant physico-chimique à la température T ♥

La réaction de formation du constituant physico-chimique $A_i(\varphi)$ est la réaction d'équation :



Autrement dit, il s'agit de la

Remarque : Bien noter que la réaction est écrite pour la formation d'**UNE MOLE** de constituant physico-chimique...

Exemples : - réaction de formation de FeO(s) à 300 K :

- réaction de formation de FeO(s) à 1700 K :

- réaction de formation de FeCl₃(g) à 4000 K :

- réaction de formation de CO(l) [instable] à 298 K :

- réaction de formation de N₂(l) [instable] à 273 K :

- réaction de formation de CaCO₃(s) à 298 K :

En particulier, rien n'empêche d'envisager des réactions totalement fictives !

Enthalpie standard de formation d'un constituant physico-chimique à la température T :

- On note $\Delta_f H^\circ(A_i(\varphi), T)$ l'enthalpie de la réaction de formation du constituant physico-chimique $A_i(\varphi)$ à la température T .

- Par propriété :

Exemples : - $\Delta_f H^\circ(\text{Fe}(\alpha)(s), 300 \text{ K}) =$

- $\Delta_f H^\circ(\text{Fe}(\alpha)(s), 1300 \text{ K})$

c- LOI DE HESS

Les $\Delta_f H^\circ$ de très nombreux composés sont tabulées à $T_1 = 298 \text{ K}$. Comment en déduire des enthalpies standard de réactions à la même température (puis, à partir de la loi de Kirchoff, des $\Delta_r H^\circ$ à différentes températures) ?

Pour cela, on peut établir le théorème suivant :

Loi de Hess :

La démonstration s'appuie sur l'utilisation d'un cycle thermodynamique. Un exemple sera traité au V.2/.

Corollaire : La réaction (r) : $0 = \sum_i \nu_i A_i(\varphi)$ est la combinaison linéaire des réactions de formation des $A_i(\varphi)$. Ainsi :

Corollaire de la loi de Hess (ou « loi de Hess ») :

Si (r) : $0 = \sum_i \nu_i A_i(\varphi)$ alors :

+ Exemple : A l'aide des données ci-dessous, calculer l'enthalpie standard de la réaction suivante à 298 K.

T13

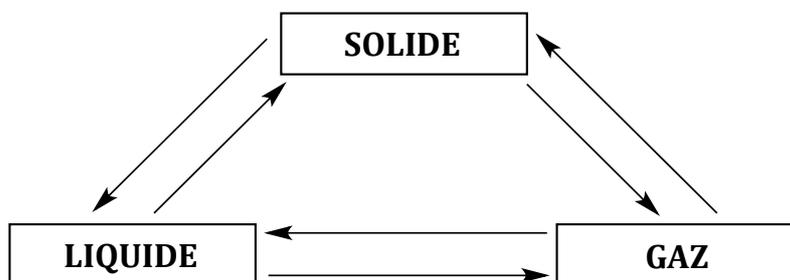


Composé	H ₂ O(g)	C(gr)	CO(g)	H ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ (298 \text{ K}) (\text{kJ mol}^{-1})$	-241,8		-110,5	

NB : Evidemment, expérimentalement, on mesure très rarement des enthalpies standard de formation. La loi de Hess permet en revanche, de proche en proche, de les déterminer à l'aide d'enthalpies standard d'autres réactions bien réelles cette fois-ci (travail inverse à celui effectué précédemment) : cf. TP.

V.2. VALEURS TABULEES POUR QUELQUES REACTIONS ELEMENTAIRES PARTICULIERES

- réactions de changement d'état (exigible) :



- réactions d'ionisation :

Pour un atome ou un ion E, la réaction d'ionisation s'écrit : $E(g) \rightarrow E^+(g) + e^-(g, \infty)$ []

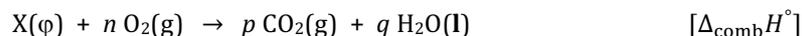
- réactions d'attachement électronique :

Il s'agit de la réaction inverse : $E(g) + e^-(g, \infty) \rightarrow E^-(g)$ [$\Delta_{att} H^\circ$]

- réaction de dissociation de liaison (exigible) :

♣ Attention, les valeurs tabulées sont des moyennes d'enthalpies de dissociation de liaisons dans différentes molécules, d'où des déviations qui peuvent être importantes, notamment dans le cas de molécules conjuguées (mésomérie). Elles ne peuvent être employées que pour trouver des ordres de grandeur d'enthalpies de réaction (voir exemple ci-dessous).

- **réaction de combustion de X(φ) :**



T13 + Exemple d'utilisation de la loi de Hess :

On considère la réaction de combustion du propène, gazeux à 298 K : $\Delta_{\text{comb}}H^\circ = -2,0580 \times 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$ (valeur tabulée)

a/ Ecrire l'équation de cette réaction.

b/ Calculer l'enthalpie standard de dissociation de la liaison double C=C (valeur tabulée : 620 kJ mol^{-1})

On donne :

- enthalpies standard de dissociation en kJ mol^{-1} (298 K) : 346 (C—C), 411 (C—H), 494 (O=O), 459 (O—H), 799 (C=O)
- pour l'eau : $\Delta_{\text{vap}}H^\circ = 44,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ à 298 K

V.3. APPROXIMATION D'ELLINGHAM

+ Les valeurs de $\Delta_r H^\circ$ sont généralement tabulées pour une température de 298 K (25 °C). Lorsqu'on étudie des réactions à des températures plus élevées ou plus faibles, on s'attend à ce que la valeur de l'enthalpie standard de réaction varie.

Loi de Kirchoff pour l'enthalpie standard de réaction (notions hors programme) :

En dehors de tout changement d'état :

$$\frac{d(\Delta_r H^\circ)}{dT} = \Delta_r C_P^\circ(T) \approx \sum_i \nu_i \cdot C_{P,m}^\circ(i)$$

où $C_{P,m}^\circ(i)$ est la capacité thermique molaire isobare du constituant C_i , souvent prise constante sur l'intervalle de température exploré. Ainsi :

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

Exemple : On considère la réaction de combustion du méthane à 500 K :



$$\text{En J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} : \quad C_{P,m}^\circ(\text{CH}_4(\text{g})) = 35,7 \quad C_{P,m}^\circ(\text{O}_2(\text{g})) = 29,3 \quad C_{P,m}^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = 33,6 \quad C_{P,m}^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) = 37,1$$

$$\text{Ainsi :} \quad \Delta_r C_P^\circ = 2 C_{P,m}^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) + C_{P,m}^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) - 2 C_{P,m}^\circ(\text{O}_2(\text{g})) - C_{P,m}^\circ(\text{CH}_4(\text{g})) \approx 10 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Approximation d'Ellingham (au programme !) :

L'ESSENTIEL EN TREIZE QUESTIONS...

1. Quelle est la caractéristique d'une transformation : isotherme ? monobare ? isochore ?
2. Dans un système siège d'une unique réaction chimique $0 = \sum_i \nu_i C_i$, comment définit-on l'avancement ξ de cette réaction ? Pour un avancement élémentaire $d\xi$, quelle est la variation des quantités de matières n_i des divers constituants physico-chimiques C_i ?
3. Pour une transformation finie, comment s'exprime, concernant la variation des fonctions d'état U et H , le premier principe : pour une transformation isochore ? pour une transformation isobare ? Savez-vous démontrer ces expressions ?
4. Quels sont les états standard d'un gaz, d'un liquide et d'un solide, purs ou en mélange dans leurs phases ? d'un soluté et du solvant d'une solution ?
5. Comment peut-on définir l'enthalpie de réaction d'un système siège d'une réaction chimique ? Comment peut-on exprimer la différentielle de l'enthalpie $H(T, P, \xi)$ d'un tel système, en évolution monotherme et monobare, entre deux états d'équilibre thermomécanique (équilibre thermomécanique : $P = P_{\text{ext}}$ et $T = T_{\text{ext}}$) ?
6. Comment définit-on la chaleur de réaction ? Comment peut-on l'évaluer approximativement entre l'état initial et l'état final d'une réaction monotherme et monobare, dont on connaît l'enthalpie standard de réaction ?
7. Comment peut-on évaluer la température de fin de réaction d'une réaction isobare en réacteur adiabatique, dont on connaît l'enthalpie standard de réaction (un cycle thermodynamique est attendu) ?
8. Comment peut-on évaluer l'enthalpie standard d'une réaction par calorimétrie (un cycle thermodynamique est attendu) ?
9. Quelle est la différence entre état standard et état standard de référence d'un élément chimique, à T donnée ?
10. Qu'est-ce que l'enthalpie standard de formation d'un constituant physico-chimique à une température donnée ?
11. Comment peut-on évaluer l'enthalpie standard d'une réaction à partir d'enthalpies standard de formation, à T donnée ?
12. Qu'est-ce qu'une enthalpie standard de dissociation de liaison ? Comment peut-on évaluer l'enthalpie standard d'une réaction à partir d'enthalpies standard de dissociation de liaisons, à 298 K ?
13. Concernant l'enthalpie standard de réaction, qu'appelle-t-on approximation d'Ellingham ?

ANNEXE 1 : démonstration du théorème d'Euler

Considérons un mélange de q constituants physico-chimiques C_i , de quantités de matière respectives n_i . Les fractions molaires correspondantes sont les $x_i = n_i/n_{\text{tot}}$. On se place à P et T fixées, et **on souhaite calculer la valeur de la grandeur extensive X de ce mélange, en fonction des grandeurs partielles $\bar{X}_{m,i}$ et des quantités de matière n_i .**

Pour cela, on considère que l'on construit le mélange par additions successives de quantités élémentaires dn de ce mélange. Chaque addition élémentaire apporte, par extensivité de X , une contribution dX à la valeur finale de cette grandeur. Lors de la construction du mélange, la composition des mélanges intermédiaires est constante et égale à celle du mélange final. On peut donc écrire :

$$dX_{T,P} = \sum_i \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} dn_i = \sum_i \bar{X}_{m,i}(T,P) \cdot dn_i \quad \text{avec} \quad dn_i = x_i \cdot dn \quad \text{soit} \quad dX_{T,P} = \left(\sum_i (x_i \cdot \bar{X}_{m,i}(T,P)) \right) \cdot dn$$

$$\text{Donc : } X(T,P, \{n_i\}) = \int_0^{n_{\text{tot}}} dX_{T,P} = \left(\sum_i (x_i \cdot \bar{X}_{m,i}(T,P)) \right) \cdot \int_0^{n_{\text{tot}}} dn \quad \text{soit : } X(T,P, \{n_i\}) = n_{\text{tot}} \cdot \sum_i (x_i \cdot \bar{X}_{m,i}(T,P)) = \sum_i (n_i \cdot \bar{X}_{m,i}(T,P))$$

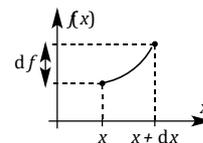
ANNEXE 2 : Eléments de calcul différentiel à l'attention de physiciens

On considère une fonction f dépendant de n variables (x_1, x_2, \dots, x_n) . L'énergie interne d'un corps pur en est un exemple concret : $U(P, T, n)$.

De quelle quantité df varie f , si x_i varie d'une petite quantité dx_i : notion de différentielle

- Pour une fonction d'une seule variable : $df = f(x + dx) - f(x) = f'(x) dx$
- Pour une fonction de n variables :

$$f(x_1, \dots, x_i + dx_i, \dots, x_n) - f(x_1, \dots, x_i, \dots, x_n) = \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right) dx_i$$

**Expression générale de la différentielle d'une fonction de n variables :**

$$df = f(x_1 + dx_1, \dots, x_i + dx_i, \dots, x_n + dx_n) - f(x_1, \dots, x_i, \dots, x_n) = \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_j}\right) dx_j$$

Opérations sur les différentielles

- $d(f + g) = df + dg$
- $d(f \times g) = f dg + g df$

Théorème de Schwarz

Pour une fonction f de n variables de classe C^2 , la propriété suivante est vérifiée :

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\partial f}{\partial x_j}\right) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right) = \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j}$$

Conséquence du théorème de Schwarz (exemple d'une fonction de deux variables) :

Si $df = A dx + B dy$, on a : $A = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y$ et $B = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x$

Alors : $\frac{\partial A}{\partial y} = \frac{\partial B}{\partial x}$

Preuve : $\frac{\partial A}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right) = \frac{\partial B}{\partial x}$

ANNEXE 3 : Notations différentielles, un nœud inextricable ?

- La différentielle d'une fonction mathématique f est notée df . La notation dX est donc réservée à une fonction d'état, et aux variables d'état (qui sont aussi des fonctions d'état !).

- A l'opposé, la notation δY représente une variation infinitésimale d'une grandeur qui n'est pas une fonction d'état. C'est le cas du travail et du transfert thermique, qui dépendent en particulier de variables extérieures, et pas seulement des variables d'état...

En effet, considérons deux transformations élémentaires du système, dont les variables d'état varient de (x_1, x_2, \dots) à $(x_1 + dx_1, x_2 + dx_2, \dots)$, via deux chemins différents, A et B. La variation dX d'une fonction d'état ne dépendra que de l'état initial et de l'état final (des x_i et des dx_i), ce qui s'exprime sous la forme :

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial x_1}\right) dx_1 + \left(\frac{\partial X}{\partial x_2}\right) dx_2 + \dots$$

mais en aucun cas du chemin pris par le système pour aller de l'état initial à l'état final.

C'est le cas de l'énergie interne ! En revanche, pour les différents chemins pris, ni le travail élémentaire, ni le transfert thermique élémentaire n'a de raison d'être identique, bien que leur somme le soit :

$$\left(\delta W \uparrow_1^2\right)_A + \left(\delta Q \uparrow_1^2\right)_A = \left(dX \uparrow_1^2\right)_A = dX \uparrow_1^2 = \left(dX \uparrow_1^2\right)_B = \left(\delta W \uparrow_1^2\right)_B + \left(\delta Q \uparrow_1^2\right)_B$$

mais, a priori : $\left(\delta W \uparrow_1^2\right)_A \neq \left(\delta W \uparrow_1^2\right)_B$ et $\left(\delta Q \uparrow_1^2\right)_A \neq \left(\delta Q \uparrow_1^2\right)_B$

- De même, pour les transformations finies, on réserve la notation ΔX aux fonctions d'état.