

Chapitre T1

APPLICATION DU PREMIER PRINCIPE AUX TRANSFORMATIONS CHIMIQUES

Programme officiel

| Notions et contenus | Capacités exigibles |
|---|--|
| État standard. Enthalpie standard de réaction. Loi de HESS État standard de référence d'un élément, enthalpie standard de formation. Enthalpie standard de dissociation de liaison. | Déterminer une enthalpie standard de réaction à l'aide de données thermodynamiques. |
| Effets thermiques lors d'une transformation monobare : <ul style="list-style-type: none">• transfert thermique associé à la transformation chimique monobare monotherme ;• variation de température lors d'une transformation monobare et adiabatique. | Prévoir le sens et calculer la valeur du transfert thermique entre un système, siège d'une transformation physico-chimique monobare et monotherme, et le milieu extérieur. Évaluer la température atteinte par un système siège d'une transformation physico-chimique, monobare et adiabatique. Capacité numérique : tracer, 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. |

Pré-requis :

- ▷ Évolution d'un système siège d'une transformation chimique (PCSI)
- ▷ Description d'un système thermodynamique (Physique - PCSI)

Aux concours ces dernières années :

 *À l'écrit* : épisodiquement, calcul de la température finale d'un système. Cependant le chapitre pose de nombreuses bases pour les autres chapitres de thermodynamique.

* 2023 : une question à Centrale.

* X-ENS 2018, CCINP 2017, Mines-Ponts 2016...

 *À l'oral* : Plutôt rarement.

Plan du cours

| | |
|---|-----------|
| Introduction | 3 |
| I. Premier principe de la thermodynamique | 3 |
| I.1 Énoncé du premier principe | 3 |
| I.2 Termes de transferts | 4 |
| I.2.a Transfert thermique δQ | 4 |
| I.2.b Travaux δW | 5 |
| I.3 Fonction enthalpie | 7 |
| I.4 Variation de U et H avec la température | 9 |
| I.4.a Variation de U avec la température et capacité thermique à volume constant | 9 |
| I.4.b Variation de H avec la température et capacité thermique à pression constante | 10 |
| I.4.c Cas des phases condensée | 11 |
| I.5 Variation de l'enthalpie avec la composition du système | 11 |
| I.5.a Enthalpie standard de réaction | 11 |
| I.5.b Chaleur de réaction | 13 |
| I.6 Cas particulier : changement d'état du corps pur | 14 |
| II. Bilan d'enthalpie dans un système siège d'une transformation | 15 |
| II.1 Objectif et décomposition du problème | 15 |
| II.2 Étude de la partie chimique de la transformation | 17 |
| II.3 Étude de la partie physique de la transformation | 18 |
| III. Calculs d'enthalpie standard de réaction | 18 |
| III.1 Utilisation des enthalpies standard de formation | 19 |
| III.2 Utilisation d'autres grandeurs tabulées | 22 |
| III.2.a Enthalpie standard de dissociation d'une liaison | 22 |
| III.3 Enthalpies standard des réactions d'ionisation | 23 |
| III.4 Enthalpies standard de combustion | 25 |
| IV. Effets thermiques en réacteur monobare | 26 |
| IV.1 Détermination d'une température finale | 26 |
| IV.2 Détermination d'une enthalpie standard de réaction | 27 |
| IV.3 Évolution de la température et tracé en Python | 28 |
| Synthèse | 32 |

Introduction

De nombreuses transformations chimiques s'accompagnent d'un **transfert thermique**. L'exemple le plus classique est la **combustion** dont les applications sont multiples : chauffage domestique, moteur à explosion, etc.

Ce chapitre utilise le **premier principe de la thermodynamique** – vu dans le cours de physique de PCSI – pour étudier les effets thermiques associés à une transformation chimique.

I. Premier principe de la thermodynamique

I.1 Énoncé du premier principe

Premier principe de la thermodynamique

La variation d'énergie totale d'un système thermodynamique est due à des échanges de travaux et des transferts thermiques avec le milieu extérieur.

$$d\mathcal{E} = d\mathcal{E}_C + d\mathcal{E}_{\text{pot}} + dU = \delta W + \delta Q$$

Où :

- δU représente la variation infinitésimale d'**énergie interne** du système ;
- δW représente les **travaux** (mécaniques, électriques, ...) échangés au cours de la transformation ;
- δQ représente les **transferts thermiques** échangés au cours de la transformation.

Si le système est au repos macroscopique ^a, on a alors :

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

a. Très, très souvent le cas en chimie...

Le premier principe peut bien sûr s'exprimer en « global » :

$$\Delta U = W + Q$$

Conséquence

Au sein d'un système **isolé**, il n'y a aucun échange d'énergie avec l'extérieur (donc $\delta Q = \delta W = 0$). Ainsi, la conséquence du premier principe pour un tel système est la **conservation de l'énergie interne**.

$$\Delta U^{\text{isolé}} = 0$$

L'énergie interne représente l'énergie « cachée » à l'intérieur de la matière. Elle contient deux termes :

- l'**énergie cinétique** des particules;
 - l'**énergie potentielle** d'interaction entre les particules.
-

Le premier principe fait apparaître **deux modes de transfert d'énergie** interne d'un système : les transferts thermiques Q et les travaux W .

🗨 **Remarque** : Il est important de noter la différence entre les notations « d » et « δ » : si d fait référence à une différence entre deux états thermodynamiques (proches l'un de l'autre), δ fait référence à un **terme de transfert**. Ainsi, en aucun cas il n'est permis d'écrire ΔQ ou ΔW .

Important

Le premier principe de la thermodynamique est un principe de **conservation** de l'énergie.

1.2 Termes de transferts

1.2.a Transfert thermique δQ

Le transfert thermique correspond à un transfert désordonné d'énergie à l'échelle microscopique (autrement dit, de l'agitation thermique).

Il existe trois modes de transferts thermiques :

- la **conduction** : due à des mouvements **microscopiques** de la matière. L'agitation microscopique est transmise de proche en proche lors de chocs entre entités.
- la **convection** : due à des mouvements **macroscopiques** de la matière.
- le **rayonnement** : les corps chauds émettent des photons transférant de l'énergie aux corps qui les absorbent.

Définition : transformation adiabatique

On appelle **transformation adiabatique** une transformation qui se déroule **sans transfert thermique**.

$$Q_{\text{adia}} = 0$$

Une transformation est considérée adiabatique lorsque :

- le système est **calorifugé**;
- la transformation est suffisamment **rapide** pour que les transferts thermiques n'aient pas le temps de se réaliser.

Important

⚠ ATTENTION : il ne faut pas confondre **transformation adiabatique** et **transformation isotherme** ! Une transformation adiabatique n'est pas nécessairement isotherme et inversement.

Exemples :

- L'eau qui bout à 100 °C dans une casserole : **isotherme** mais **non adiabatique**.
- Une réaction exothermique (qui dégage un transfert thermique au système) dans un calorimètre : adiabatique non **isotherme**.

1.2.b Travaux δW

Les travaux δW sont les **travaux des forces** qui agissent sur le système : ils correspondent à un transfert ordonné d'énergie dû à un **mouvement d'ensemble de particules**.

Exemples :

- Un gaz sur lequel appuie un piston : $W_{\text{méca}} > 0$ (système : gaz).
- Un moteur qui fait tourner une roue : $W_{\text{méca}} < 0$ (système : moteur).
- Une pile qui débite un courant : $W_{\text{élec}} < 0$ (système : pile).
- Une batterie de voiture en charge : $W_{\text{élec}} > 0$ (système : batterie).

Définition : travail des forces de pression

Dans le cas général, le **travail des forces de pression** s'écrit :

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

et

$$W_p = - \int_{V_i}^{V_f} p_{\text{ext}} dV$$

Ce cas général peut se décliner en plusieurs cas particuliers.

Transformation isobare : pression constante.

.....
.....

Transformation monobare : pression extérieure constante.

.....
.....

Transformation isochore : volume constant.

.....
.....

Transformation réversible : pression définie à chaque instant.

.....
.....

Conclusion : expression du travail des forces pressantes

| transformation | expression de δW |
|----------------|-------------------------------------|
| isobare | $W_p = -p_0 (V_f - V_i)$ |
| monobare | $W_p = -p_{\text{ext}} (V_f - V_i)$ |
| isochore | $W_p = 0$ |
| réversible | $W_p = - \int_{V_i}^{V_f} p dV$ |

Il existe d'autres formes de travaux que ceux des forces de pressions. C'est la raison pour laquelle la somme des travaux est souvent exprimée comme une somme de deux termes.

.....
.....
.....

Par exemple, si le système étudié est une pile, connectée à un générateur de tension $E_{\text{géné}}$ débitant dans la pile une charge élémentaire dq , le travail électrique vaut :

$$\delta W_{\text{élec}} = E_{\text{géné}} dq$$

Cette expression sera surtout rencontrée dans le cours d'électrochimie.

1.3 Fonction enthalpie

Considérons une évolution monobare d'un système physicochimique entre un état A et un état B , c'est-à-dire que $p_{\text{ext}} = p_A = p_B$. Le premier principe de la thermodynamique donne :

.....
On suppose que le travail ne provient que des forces de pression. Il s'écrit :

.....
Le premier principe donne alors, en tenant compte de l'égalité des pressions :

.....
Donc le terme de transfert thermique s'écrit :

.....
En posant $H = U + pV$, nous avons une nouvelle expression du premier principe de la thermodynamique.

Définition : fonction enthalpie

On introduit une **fonction d'état extensive**, l'*enthalpie*, qui s'exprime comme :

$$H = U + pV$$

où p représente la pression, U l'énergie interne et V le volume du système.

Unité : J

Conséquence : premier principe en évolution monobare

Le premier principe pour une **transformation monobare** dont la **pression initiale est égale à la pression finale** s'écrit en fonction de l'enthalpie comme :

$$\boxed{dH = \delta Q + \delta W'} \quad \text{transformation infinitésimale}$$

$$\boxed{\Delta H = Q + W'} \quad \text{transformation finie}$$

W' représente les **autres travaux que ceux des forces de pression**.

☛ **Remarque** : cette relation est aussi valable pour une transformation **isobare** qui est un cas particulier de transformation monobare.

La fonction enthalpie est une fonction d'état extensive qui est créée **artificiellement** pour se ramener à une expression simple du premier principe lors d'une transformation monobare ou isobare. L'enthalpie peut être vue comme une énergie interne dans laquelle on aurait « caché » le travail des forces de pression.

☛ **Remarque** : Dans le cas classique où les travaux sont uniquement dus à la pression, le premier principe s'écrit alors :

$$dH = Q$$

Important

Cette relation est fautive si la transformation est monobare et que p_i et p_f ne sont pas égales à p_{ext} . Autrement dit, elle est fautive si les états initial et final ne sont pas à l'**équilibre de pression avec l'extérieur**.

Puisque l'enthalpie est une **fonction d'état**, sa variation **ne dépend pas du chemin suivi**. Pour une transformation $A \rightarrow B$, on a :

.....
.....

I.4 Variation de U et H avec la température

I.4.a Variation de U avec la température et capacité thermique à volume constant

La fonction d'état **énergie interne** U s'exprime naturellement en fonction de la température T et du volume V .

Il est donc possible d'écrire la différentielle de U de la façon suivante :

.....
.....

Définition : capacité thermique à volume constant

La **capacité thermique à volume constant**, notée C_V correspond à la variation de l'énergie interne par unité de température à volume fixé.

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V$$

Unité : $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$

C'est la **quantité d'énergie thermique** qu'il faut **apporter de manière isochore** au système pour **élever sa température** d'un kelvin.

De la capacité thermique à volume constant C_V peuvent être déduites deux grandeurs intensives :

- la capacité thermique **molaire**
à volume constant :

$$C_{V,m} = \frac{C_V}{n} \quad (\text{en } \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$$

- la capacité thermique **massique**
à volume constant :

$$c_V = \frac{C_V}{m} \quad (\text{en } \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1})$$

Conséquence

Dans le cas d'une transformation **isochore** :

$$dU = C_V dT$$

Si C_V est indépendante de la température T :

$$\Delta U = C_V \Delta T = Q_V + W'$$

Les capacités thermiques dépendent de T . Cependant, sur une plage de température restreinte (et si aucun changement d'état n'intervient), on considère souvent qu'elles en dépendent peu. De plus, elles dépendent encore moins de la pression p . Leurs valeurs sont toujours prises sous 1 bar.

I.4.b Variation de H avec la température et capacité thermique à pression constante

La fonction d'état **enthalpie** H s'exprime naturellement en fonction de la température T et de la pression p .

Il est donc possible d'écrire la différentielle de H de la façon suivante :

.....
.....

Définition : capacité thermique à pression constante

La **capacité thermique à pression constante** correspond à la variation de l'enthalpie par unité de température à pression fixée.

$$C_P = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p$$

Unité : $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$

C'est la **quantité d'énergie thermique** qu'il faut **apporter de manière isobare** au système pour **élever sa température** d'un kelvin.

! **Remarque** : on parle parfois également de **capacité calorifique**.

De la capacité thermique à volume constant C_P peuvent être déduites deux grandeurs intensives :

- la capacité thermique **molaire**
à pression constante :

$$c_{P,m} = \frac{C_P}{n} \quad (\text{en } \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$$

- la capacité thermique **massique**
à pression constante :

$$c_P = \frac{C_P}{m} \quad (\text{en } \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1})$$

Conséquence

Dans le cas d'une transformation **isobare** :

$$\mathbf{dH = C_p dT}$$

Si C_p est indépendante de la température T :

$$\mathbf{\Delta H = C_p \Delta T = Q_p + W'}$$

I.4.c Cas des phases condensée

Les phases condensées (liquides et solides) sont :

- **peu dilatables** (V indépendant de T) et très peu compressible (V indépendant de p). Ainsi, l'énergie interne U dépend peu du volume :

.....

.....

- **peu sensibles à la pression** tant qu'elle reste modérée. Ainsi, l'enthalpie H dépend peu de la pression :

.....

.....

Conséquence

Pour une phase condensée, U et H ne dépendant que de T , on a :

$$\mathbf{C_V = C_p = C \quad \text{donc} \quad \mathbf{dU = dH = CdT}}$$

Si C est indépendante de T :

$$\mathbf{\Delta U = \Delta H = C \Delta T = Q + W'}$$

I.5 Variation de l'enthalpie avec la composition du système

I.5.a Enthalpie standard de réaction

Si le système est fermé et qu'il contient des espèces chimiques réactives, alors sa composition peut varier au cours de la transformation. Prenons le cas où une réaction chimique unique décrit

la transformation, ou les ν_i sont les coefficients stoechiométriques algébriques ($\nu_i > 0$ si A_i est un produit et $\nu_i < 0$ si A_i est un réactif) :

$$0 = \sum_i \nu_i A_i$$

L'enthalpie H dépend alors de :

- la pression p ;
- la température T ;
- la **composition du système**, décrite soit par la donnée de toutes les quantités de matière n_i , soit plus simplement par l'avancement ξ de la réaction.

Sa différentielle s'écrit donc :

.....
.....

Définition : enthalpie de réaction

L'**enthalpie de réaction** est définie comme la **dérivée partielle de l'enthalpie par rapport à l'avancement** ξ de la réaction, à température T et pression p fixées.

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

Unité : $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

🗨 **Remarque** : $\Delta_r H$ est une grandeur **intensive**. L'indice « r » fait référence au mot « réaction » car $\Delta_r H$ quantifie l'évolution de H lorsque la réaction avance de $d\xi$.

Important

Ne pas confondre $\Delta_r H$ et ΔH qui n'ont ni la même unité, ni le même sens physique!

- ΔH , en J, caractérise une **différence entre deux états** d'équilibre.
- $\Delta_r H$, en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, caractérise une **réaction chimique**.

.....
.....

Conséquence

Si T et p sont constantes au cours de la transformation, on peut écrire :

$$\boxed{dH = \Delta_r H d\xi} \quad \text{et} \quad \boxed{\Delta H = \int_0^\xi \Delta_r H d\xi}$$

Dans le cas où l'espèce est prise dans son état physique considéré par à $p = p^\circ = 1 \text{ bar}$, on dit que cette espèce se trouve dans son **état standard**. L'enthalpie de réaction devient l'**enthalpie standard de réaction** et ne dépend plus que de la température. Cette notion sera développée davantage au sein du chapitre T2.

Propriété : approximation sur $\Delta_r H$

Dans ce chapitre, on admet que :

$$\boxed{\Delta_r H(T, p, \xi) \approx \Delta_r H^\circ(T)}$$

où $\Delta_r H^\circ$ est l'**enthalpie standard de réaction** : c'est l'enthalpie de réaction d'une transformation où les réactifs et produits sont **tous dans leur état standard**.

1.5.b Chaleur de réaction

Considérons une transformation **chimique** supposée **isotherme** et **isobare**. Appliquons le premier principe :

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

La valeur de $\Delta_r H$ permet donc d'accéder au transfert thermique développé lors de la transformation chimique appelé abusivement **chaleur de réaction**. Trois cas sont alors possibles.

| signe de Q_χ | transformation | exemples |
|-------------------|----------------|---|
| $Q_\chi < 0$ | exothermique | $\text{HO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} = 2\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$ |
| $Q_\chi = 0$ | athermique | estérification, acétalisation |
| $Q_\chi > 0$ | endothermique | $\text{NaCl}_{(\text{s})} = \text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ |

Au vu de l'approximation effectuée sur $\Delta_r H$, il suffit donc de relier le signe de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ au caractère **endothermique** ou **exothermique** de la transformation.

Conséquence

| signe de Q_χ | transformation | signe de $\Delta_r H^\circ$ |
|-------------------|----------------|-----------------------------|
| $Q_\chi < 0$ | exothermique | $\Delta_r H^\circ < 0$ |
| $Q_\chi = 0$ | athermique | $\Delta_r H^\circ = 0$ |
| $Q_\chi > 0$ | endothermique | $\Delta_r H^\circ > 0$ |

Les grandeurs standard, comme l'enthalpie standard de réaction, ne dépendent **que de la température**. Cependant, dans le cadre du cours de PC, les études seront toujours dans le cadre de l'approximation d'ELLINGHAM.

Propriété : approximation d'Ellingham

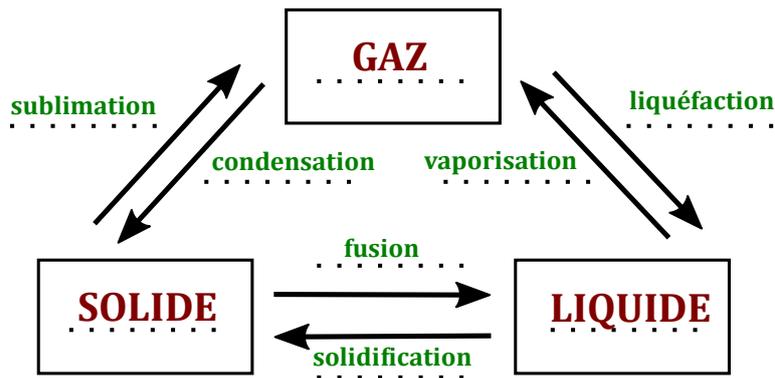
L'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ est **indépendante de la température** :

- sur une plage de températures **modérément larges** ;
- s'il n'y a **pas de changement d'état** d'un des réactifs ou produits sur cette plage de température.

1.6 Cas particulier : changement d'état du corps pur

Pour procéder à un changement d'état, le système reçoit algébriquement un transfert thermique appelé **chaleur latente de changement d'état** ou bien **enthalpie de changement d'état**.

Le schéma suivant, au programme de cinquième, résume tous les noms des changements d'état. Il serait vraiment dommage de ne pas les connaître sur le bout des doigts et de se tromper le jour de l'oral par exemple...



Le signe de l'enthalpie de changement d'état est :

- **positif** pour la fusion, la vaporisation et la sublimation (énergie **reçue** par le système) ;
- **négatif** pour la condensation, la liquéfaction et la solidification (énergie **cédée** par le système).

Définition

La *chaleur latente de changement d'état* (notée $L_{\text{changement}}$) ou *enthalpie de changement d'état* (notée $\Delta_{\text{changement}}H$) est l'énergie qu'il faut **fournir algébriquement** pour faire passer une mole de corps pur d'un état physique à un autre.

! **Remarque** : cette grandeur est souvent donnée en unité de masse.

Conséquence

$$L_{\text{vap}} = \Delta_{\text{vap}}H = -\Delta_{\text{liq}}H = -L_{\text{liq}}$$

$$L_{\text{fus}} = \Delta_{\text{fus}}H = -\Delta_{\text{sol}}H = -L_{\text{sol}}$$

$$L_{\text{sub}} = \Delta_{\text{sub}}H = -\Delta_{\text{cond}}H = -L_{\text{cond}}$$

II. Bilan d'enthalpie dans un système siège d'une transformation

II.1 Objectif et décomposition du problème

Le but de cette partie est de chercher à déterminer la température maximale qu'un système peut atteindre. Prenons l'exemple du chalumeau à acétylène. Dans ce cas, le système évolue au contact de l'atmosphère (à la pression supposée standard) et est le siège de la combustion de l'acétylène $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$ en présence de dioxygène.

Hypothèses :

- **Système fermé** : les variations de quantités de matière des espèces sont uniquement dues à une (ou plusieurs) transformation(s) chimique(s).
- $W' = 0$: les travaux sont dus uniquement aux **forces de pression**.
- **Évolution monobare avec équilibre de pression à l'état initial et final** : c'est le cas classique des réacteurs chimiques en équilibre avec l'atmosphère de pression constante.

La réaction de combustion s'écrit :

.....
 La transformation est supposée **totale** et les réactifs introduits en proportions stœchiométriques.

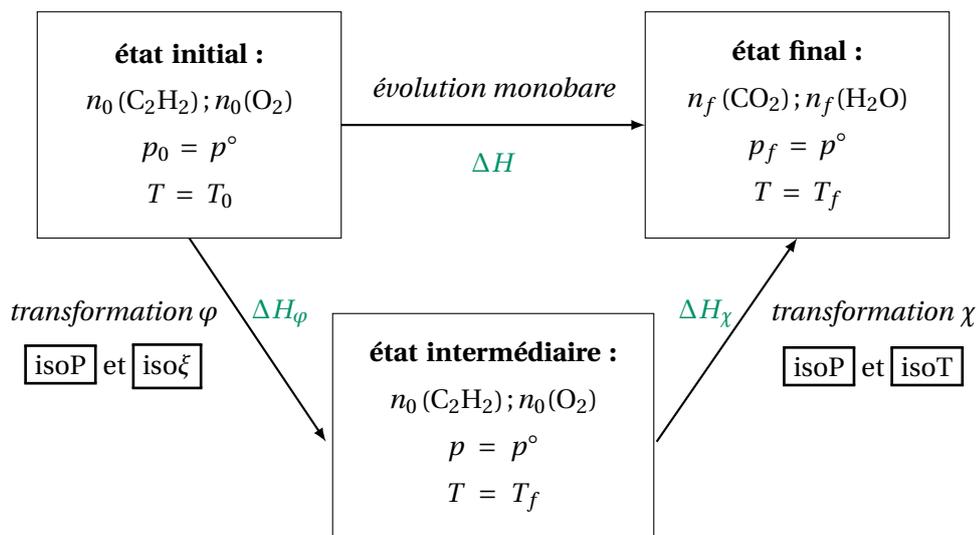
Important

L'enthalpie étant une **fonction d'état**, sa variation entre un état initial et un état final **ne dépend pas du chemin suivi**.

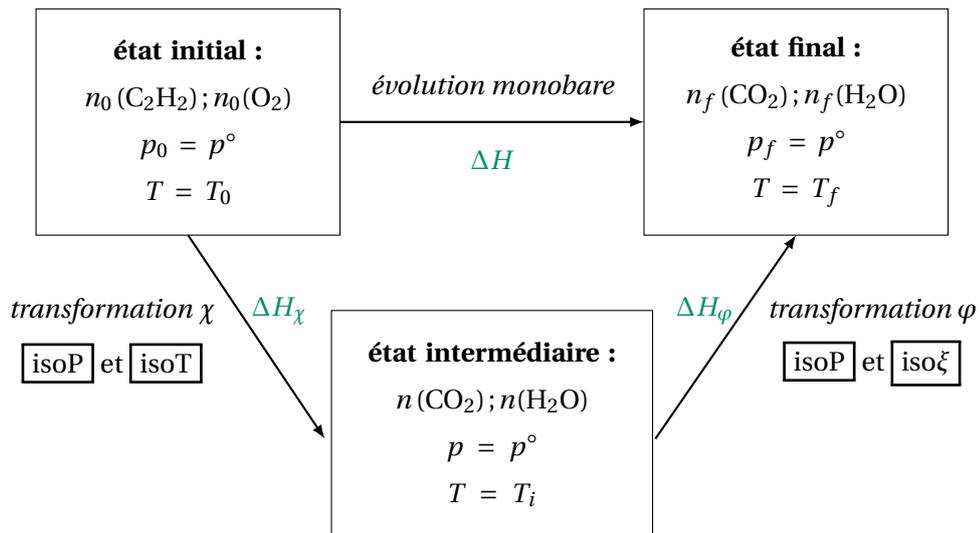
Il est donc possible de séparer la transformation en plusieurs parties, comme cela nous arrange.

Deux chemins sont possibles :

- **Chemin n° 1** : transformation physique puis transformation chimique.



- **Chemin n° 2** : transformation chimique puis transformation physique.



Conséquence

L'enthalpie H étant une **fonction d'état**, sa variation ΔH ne dépend pas du chemin suivi. Il est donc d'usage de **séparer son expression** entre :

- une **partie chimique** ΔH_χ ;
- une **partie physique** ΔH_φ .

$$\Delta H = \Delta H_\chi + \Delta H_\varphi = 0$$

Par hypothèse, la transformation est supposée adiabatique et sans travaux. Il vient donc :

.....

II.2 Étude de la partie chimique de la transformation

Exprimons la différentielle de l'enthalpie de l'étape chimique $dH(T, p, \xi)$, supposée **isotherme** et **isobare** :

.....

Ainsi, la variation d'enthalpie pour cette étape s'écrit :

.....

Conclusion : expression de ΔH_χ

Si le système est siège d'une réaction chimique d'avancement final ξ_f et d'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$, la variation d'enthalpie s'écrit :

$$\Delta H_\chi = \xi_f \Delta_r H^\circ$$

II.3 Étude de la partie physique de la transformation

On est ramené à exprimer la variation d'enthalpie lors de l'**échauffement isobare** de l'ensemble des espèces physico-chimiques du système (déjà vu en physique de PCSI).

Conclusion : expression de ΔH_φ

Si N espèces de capacité thermique molaire $c_{p,m,i}$ sont présentes dans le système subissant l'échauffement isobare, il vient :

$$dH_\varphi = \underbrace{\sum_i n_i c_{p,m,i}}_{C_p} dT \Rightarrow \Delta H_\varphi = C_p (T_f - T_i)$$

Dans un majorité de cas, les capacités thermiques sont supposées indépendantes de la température. Si ce n'est pas le cas, l'intégration doit être effectuée en conséquence.

Application 1 : calculs de ΔH_φ

➤ Déterminer la variation d'enthalpie lorsque 1 mol de diazote et 0,5 mol de dioxygène sont portés de 25 à 1500 °C dans le cas où les capacités thermiques molaires valent $c_{p,m,O_2(g)} = 29,0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et $c_{p,m,N_2(g)} = 28,8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

.....

.....

.....

.....

.....

III. Calculs d'enthalpie standard de réaction

Dans la pratique, les enthalpies standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ ne se calculent pas à partir des enthalpies molaires standard des corps purs $H_{m,i}^\circ$, car ces dernières sont définies à une constante additive près (comme toutes les énergies).

On va donc utiliser une enthalpie de réaction particulière appelée enthalpie standard de formation $\Delta_f H_i^\circ$ qui est relative à une espèce physico-chimique en particulier. Des tables thermodynamiques en référencent une grande partie.

III.1 Utilisation des enthalpies standard de formation

Définition : enthalpie standard de formation

L'**enthalpie standard de formation** $\Delta_f H_i^\circ$ dans un état physique d'une espèce est l'**enthalpie standard de la réaction de formation** d'une mole de ce constituant pris dans le même état physique à **partir des éléments qui le constituent** pris dans leur **état standard de référence**.

Les valeurs des enthalpies standard de formation sont très généralement de l'ordre de la centaine de $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

🗨 **Remarque** : parler de l'enthalpie standard de formation du « fer » n'a aucun sens puisque l'on ignore dans quel état physique il se trouve. Il faut parler, par exemple, de l'enthalpie standard de formation du fer liquide.

Important : élément VS atome

Un **élément** est l'ensemble des atomes possédant le même nombre de proton (même Z), le nombre de neutrons pouvant varier. C'est la donnée de Z .

un atome est défini par : A et Z

un élément est défini par : Z

Définition : ESR

L'**état standard de référence** d'un **élément** à une température T est l'état d'agrégation le plus stable de cet élément à la température T et à la pression standard $p^\circ = 1 \text{ bar}$.

Exemples : Donner l'état standard de référence des éléments ci-dessous dans les conditions de température données.

| élément | ESR |
|----------------|-----|
| chlore à 25 °C | |
| brome à 25 °C | |
| iode à 25 °C | |
| fer à 25 °C | |
| fer à 3000 °C | |

Il existe des exceptions.

- pour les **corps simples** dont la température d'ébullition (sous p°) est inférieure à 25 °C, l'état standard de référence de l'élément est le corps simple gazeux à toutes les températures.
 - * pour l'oxygène O : c'est $O_{2(g)}$ $\forall T$;
 - * pour l'azote N : c'est $N_{2(g)}$ $\forall T$;
 - * pour l'hydrogène H : c'est $H_{2(g)}$ $\forall T$.
- pour le carbone, c'est le graphite à toutes les températures.

Application 2 : réactions de formation

✎ Écrire les équations de formation des constituants suivants :

- | | |
|-----------------------------|------------------------------------|
| 1. $CO_{2(g)}$ à 25 °C. | 4. $C_{(\text{diamant})}$ à 25 °C. |
| 2. $Fe(OH)_{3(s)}$ à 25 °C. | 5. $O_{2(g)}$ à 25 °C. |
| 3. $HBr_{(aq)}$ à 25 °C. | |

.....

.....

.....

.....

.....

Conséquence

L'**enthalpie standard de formation** de certains corps simples est **nulle**. C'est le cas lorsque le corps simple considéré est l'**état standard de référence** de l'élément qui le constitue.

De façon générale, c'est la loi de HESS qui relie l'enthalpie standard de réaction d'une réaction à d'autres réactions avec lesquelles elle a un lien. Dans l'exemple d'une combinaison linéaire de réaction, tout comme cela avait été vu dans le cas d'une constante thermodynamique d'équilibre en PCSI, une relation s'applique pour $\Delta_r H^\circ$.

Propriété : loi de Hess

Soit une réaction \mathcal{R} , combinaison linéaire de réactions \mathcal{R}_k telle que :

$$\mathcal{R} = \sum_k \alpha_k \mathcal{R}_k$$

L'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ de \mathcal{R} s'écrit en fonction des enthalpies de réactions des réactions \mathcal{R}_k :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_k \alpha_k \Delta_r H_k^\circ$$

La loi de HESS permet de déterminer l'enthalpie standard d'une réaction à partir des enthalpies standard de formation des réactifs et des produits. Cela peut-être décrit par le cycle thermodynamique suivant :

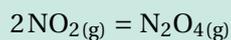
Propriété

Pour la réaction $0 = \sum_i \nu_i A_i$, la loi de HESS donne :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ$$

Application 3 : enthalpie standard de réaction via des enthalpies de formation

➤ Déterminer l'enthalpie standard de la réaction suivante :



Données :

| espèce | $\text{NO}_2(\text{g})$ | $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ |
|--|-------------------------|----------------------------------|
| $\Delta_f H_i^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | 33,8 | 9,7 |

.....
.....
.....

III.2 Utilisation d'autres grandeurs tabulées

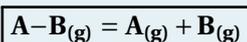
Certaines réactions historiques et classiques ont des enthalpies standard tabulées. En théorie, les énoncés des sujets redonnent les définitions de ces grandeurs.

III.2.a Enthalpie standard de dissociation d'une liaison

Définition : énergie de liaison

L'**énergie de la liaison A-B** est l'énergie nécessaire pour rompre la liaison A-B de façon **homolytique**. Elle est notée D_{A-B} .

Autrement dit, c'est l'énergie nécessaire pour réaliser la réaction modélisée par :



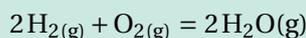
🗨 **Remarque** : Cette grandeur est toujours **positive** car le système est moins stable quand les atomes sont séparés que quand ils sont liés par une liaison covalente. Il faut donc apporter de l'énergie au système pour que la liaison se brise.

Dans la pratique, on considère que l'énergie de liaison est **approximativement égale à l'enthalpie standard de la réaction de dissociation** et elle est notée $\Delta_{\text{diss}} H_{A-B}^{\circ}$:

$$\boxed{\Delta_{\text{diss}} H_{A-B}^{\circ} = \Delta_r H^{\circ} (A-B(g) = A(g) + B(g)) \approx D_{A-B}}$$

📝 Application 4 : enthalpie standard de réaction via des enthalpies de dissociation

🔗 Déterminer l'enthalpie standard de la réaction suivante :



En déduire l'enthalpie de formation de l'eau.

Données :

- $\Delta_{\text{diss}} H_{\text{H-H}}^{\circ} = 432 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- $\Delta_{\text{diss}} H_{\text{O-H}}^{\circ} = 460 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- $\Delta_{\text{diss}} H_{\text{O=O}}^{\circ} = 494 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

.....

.....

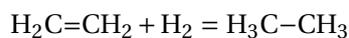
.....

.....

.....

.....

⚠ Attention, dans un exemple comme la réaction suivante :



il faut casser une liaison C=C puis former une liaison C-C et ne surtout pas se dire que seule une liaison C-C est cassée pour passer des réactifs aux produits. En effet, les deux liaisons n'ont pas la même énergie (la liaison σ est plus forte que la liaison π). C'est une erreur classique.

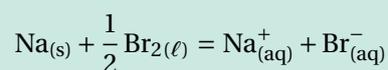
III.3 Enthalpies standard des réactions d'ionisation

Il existe deux type de réactions d'ionisation :

| réaction | enthalpie standard de réaction | remarques |
|-----------------------------------|---|---|
| $A_{(g)} = A_{(g)}^+ + e_{(g)}^-$ | enthalpie standard d'ionisation $\Delta_{\text{ion}} H_A^\circ$ | On trouve dans les tables la valeur de l'énergie d'ionisation (noté EI) qui correspond à l'énergie à fournir pour former $A_{(g)}^+$ à partir de $A_{(g)}$. On considère que $\Delta_{\text{ion}} H_A^\circ = EI_A$. |
| $A_{(g)} + e_{(g)}^- = A_{(g)}^-$ | enthalpie standard d'attachement électronique $\Delta_{\text{att}} H_A^\circ$ | On trouve souvent dans les tables la valeur de l'affinité électronique (notée AE) qui est l'énergie dégagée (algébriquement) lors du gain d'un électron par un atome à l'état gazeux. On considère que $\Delta_{\text{att}} H_A^\circ = -AE(A)$. |

Application 5 : enthalpie standard de réaction via des enthalpies d'ionisation

➤ Déterminer l'enthalpie standard de la réaction suivante :



Données :

- $\Delta_{\text{diss}} H_{\text{Br-Br}}^\circ = 193 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $EI_{\text{Na}} = 5,1 \text{ eV}$
- $\Delta_{\text{att}} H_{\text{Br}}^\circ = -328 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $\Delta_{\text{sub}} H_{\text{Na}}^\circ = 109 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $\Delta_{\text{vap}} H_{\text{Br}_2}^\circ = 31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $\Delta_{\text{aq}} H_{\text{Na}^+}^\circ = -409 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
($\text{Na}_{(g)}^+ = \text{Na}_{(\text{aq})}^+$)
- $\Delta_{\text{aq}} H_{\text{Br}^-}^\circ = -347 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
($\text{Br}_{(g)}^- = \text{Br}_{(\text{aq})}^-$)

.....

.....

.....

.....

.....

III.4 Enthalpies standard de combustion

La combustion est la réaction qui transforme une espèce chimique carbonée en $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$ (généralement liquide) et $\text{CO}_2(\text{g})$ à partir de dioxygène $\text{O}_2(\text{g})$.

Exemple : Écrire la réaction de combustion équilibrée de l'acroléine liquide (prop-2-éнал).

Définition : enthalpie standard de combustion

L'**enthalpie standard de combustion**, notée $\Delta_{\text{comb}}H^\circ$ est l'enthalpie standard d'une **réaction de combustion**, c'est-à-dire l'oxydation quantitative d'une espèce chimique par du dioxygène conduisant à du dioxyde de carbone et de l'eau (généralement supposée liquide).

Application 6 : enthalpie standard de combustion

✎ Calculer l'enthalpie standard de formation de l'acroléine liquide (prop-2-éнал) à 25 °C à partir des données.

Données :

- $\Delta_f H^\circ_{\text{CO}_2(\text{g})} = -392,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $\Delta_{\text{comb}} H^\circ_{\text{acroléine}_{(\ell)}} = -1629 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $\Delta_f H^\circ_{\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}} = -285,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

.....

.....

.....

.....

IV. Effets thermiques en réacteur monobare

Pour rappel, les expressions des variations d'enthalpies pour les étapes physique et chimique sont les suivantes :

| étape chimique | étape physique |
|---|---|
| $\Delta H_\chi = \int_0^\xi \Delta_r H d\xi \approx \Delta_r H^\circ \xi$ | $\Delta H_\phi = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT$ |
| $\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ$ | $C_p = \sum_i n_i c_{p,m,i}$ |

△ Dans l'expression de $\Delta_r H^\circ$ on utilise les expressions des **coefficients stœchiométriques** (algébriques) ν_i des espèces tandis que dans le calculs de C_p , ce sont les **quantités de matières** des espèces (toujours positives).

IV.1 Détermination d'une température finale

✍ Application 7 : température finale d'une transformation

Un chalumeau est alimenté à 25 °C par un mélange d'acétylène et d'air (de sorte à ce que l'hydrocarbure et le dioxygène soient en proportions stœchiométriques).

L'enthalpie standard de combustion de l'acétylène gazeux vaut $\Delta_{\text{comb}} H^\circ = -1254 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 25 °C. On suppose la transformation totale et que de l'eau gazeuse est formée.

| espèce | CO _{2(g)} | H ₂ O _(g) | O _{2(g)} | C ₂ H _{2(g)} | N _{2(g)} |
|--|--------------------|---------------------------------|-------------------|----------------------------------|-------------------|
| $c_{p,m}^\circ / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ | 32,2 | 34,4 | 28,0 | 43,9 | 30,7 |

✎ Calculer la température maximale de la flamme de ce chalumeau.

Erreur classique

Les enthalpies standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ sont bien souvent en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ alors que les capacités thermiques molaires à pression constantes $c_{p,m,i}^\circ$ sont bien souvent en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Il faut penser à convertir.

IV.2 Détermination d'une enthalpie standard de réaction

Application 8 : enthalpie standard de réaction via la température

Dans un calorimètre de masse en eau $m_{\text{cal}} = 15 \text{ g}$, on place un volume $V_0 = 50,0 \text{ mL}$ d'une solution de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 à $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. À l'instant initial, on ajoute une pointe de spatule de chlorure de fer III qui n'a pour but que de catalyser la réaction de dismutation de l'eau oxygénée.

La température initiale de l'eau est de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ et la température finale vaut $58,3 \text{ }^\circ\text{C}$.

Données : $c_{\text{eau}} = 4,18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

➤ Déterminer l'enthalpie standard de la réaction de dismutation.

IV.3 Évolution de la température et tracé en Python

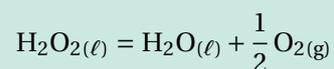
La capacité numérique au programme propose l'utilisation d'outils à la fois cinétiques et thermodynamiques.

Capacité numérique au programme

- ☞ Tracer l'évolution temporelle de la température pour un système siège d'une transformation adiabatique modélisée par une seule réaction chimique.

📄 Application 9 : température au cours du temps lors d'une réaction

Reprenons l'exemple de la dismutation du peroxyde d'hydrogène :



On place une quantité de matière $n_0 = 1$ mol de peroxyde d'hydrogène dans une masse $m_{\text{eau}} = 1$ kg d'eau à la température initiale $T_0 = 298$ K dans un calorimètre de capacité thermique supposée nulle. Un volume négligeable de catalyseur (chlorure ferreux) est ajouté de sorte à déclencher la dismutation.

Cette réaction présente un ordre 1 par rapport à H_2O_2 .

- ☞ Tracer l'évolution de la température en fonction du temps.

Données :

- $c_{\text{eau}} = 4,18 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $\mathcal{E}_a = 72,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $A = 1,3 \cdot 10^{11} \text{ min}^{-1}$ (facteur pré-exponentiel).

Le but est donc d'obtenir une courbe $T = f(t)$ au cours du temps. Pour une réaction chimique d'ordre 1, l'équation cinétique s'établit avec la méthode vue en PCSI :

.....
.....
.....

La constante de vitesse est reliée à la température grâce à la relation d'ARRHÉNIUS :

.....

On se place dans le cadre des hypothèses suivante :

- $\Delta_r H \approx \Delta_r H^\circ$;
- transformation monobare ;
- système calorifugé ($\delta Q = 0$) ;
- quantité d'eau produite par la transformation chimique négligeable devant celle du solvant.

Le cycle thermodynamique suivant décrit la situation.

⚠ Ici, on ne fait pas un cycle entre l'état initial et l'état final, mais entre l'état initial et l'état quelconque de la date t .

D'après le premier principe de la thermodynamique :

.....
.....

Ainsi, l'équation thermodynamique s'écrit :

.....
.....

D'où le système d'équations différentielles suivant :

.....
.....

Le code Python commence par la donnée des différentes grandeurs impliquées :

```
1 # Données relatives au problème
2 R = 8.314 #J/mol/K
3 n0 = 1 #mol
4 Delta_rH0 = -94.6e3 #J/mol
5 Ea = 72.4e3 #J/mol/K
6 A = 1.3e11 #min-1
7 T0 = 298 #K
8 Ceau = 4.18 #J/g/K
9 meau = 1000 #g
```

Vient ensuite la définition de la constante de vitesse k grâce à la relation d'ARRÉNHIUS :

```
10 # fonction constante de vitesse k(T)
11 def k(T):
12     return A*np.exp(-Ea/(R*T))
```

Pour une réaction d'ordre 1, le temps de demi-réaction vaut $\tau_{1/2} = \ln(2)/k$. À 298 K, on a ainsi $t_{1/2} \approx 26$ min. On choisit donc un pas de temps de $dt = 0,1$ min.

```
13 # Pas de temps
14 dt = 0.1 # min
```

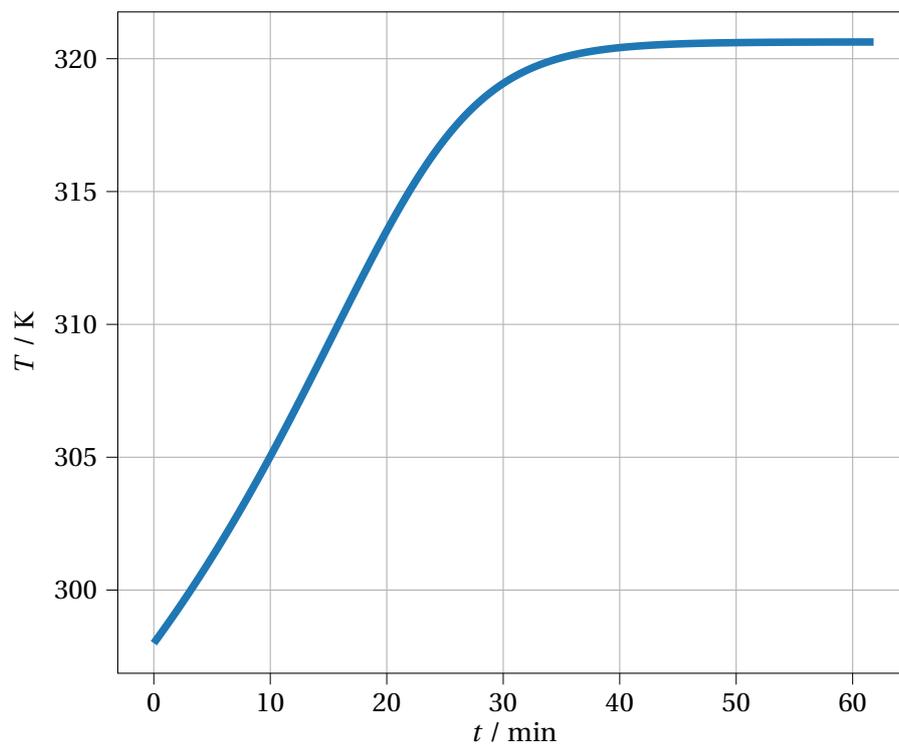
La méthode d'EULER est ensuite mise en œuvre :

```
15 # Méthode d'Euler
16 t_i = 0 # min instant initial
17 T_i = 298 # K température initiale
18 xi_i = 0 # mol avancement initial
19
20 ls_t = [t_i] # liste des instants
21 ls_T = [T_i] # liste des températures
22 ls_xi = [xi_i] # liste des avancements
23
24 xi = xi_i # initialisation de xi
25 t = t_i # initialisation de t
26 T = T_i # initialisation de T
27
28 while xi < 0.99999*n0 :
29     t = t + dt
30     ls_t.append(t)
31     dxi = k(T)*(n0-xi)*dt
```

```
32 xi = xi + dxi
33 ls_xi.append(xi)
34 dT = -dxi*Delta_rH0/(Ceau*meau)
35 T = T + dT
36 ls_T.append(T)
```

Il reste à tracer l'évolution de la température en fonction du temps :

```
37 plt.plot(ls_t,ls_T)
38 plt.xlabel('t/min')
39 plt.ylabel('T/K')
40 plt.show()
```



SYNTHÈSE

Les « savoirs »

- ☞ Donner l'énoncé du premier principe (avec des mots!).
- ☞ Quelle est la conséquence du premier principe pour un système isolé .
- ☞ Définir une transformation adiabatique.
- ☞ Exprimer le travail des forces de pression dans le cas général (version infinitésimale et version globale).
- ☞ Exprimer le travail des forces de pression dans le cas des transformations suivantes : isobare, monobare, isochore et réversible.
- ☞ Définir de la fonction enthalpie.
- ☞ Expression du premier principe pour une transformation monobare (hypothèses + expression).
- ☞ Définir la capacité thermique à volume constant (avec des mots et une expression mathématique).
- ☞ Définir la capacité thermique à pression constante (avec des mots et une expression mathématique).
- ☞ Cas des transformations isochore et isobare : donner le lien entre les fonctions d'état adéquates et les capacités thermiques.
- ☞ Cas des phases condensées : donner le lien entre les fonctions d'état et les capacités thermiques.
- ☞ Définition de l'enthalpie de réaction (avec des mots et une expression mathématique). Donner la conséquence dans le cas d'une transformation à température et pression constantes.
- ☞ Énoncer l'approximation sur l'enthalpie de réaction.
- ☞ Quel est le lien entre le signe de l'enthalpie standard de réaction et le caractère thermique de la réaction (3 cas envisageables)?
- ☞ Énoncer l'approximation d'ELLIGHAM.
- ☞ Donner les noms des six changements d'état (rappels de cinquième).
- ☞ Définir (avec des mots) la chaleur latente de changement d'état.
- ☞ Exprimer de la variation d'enthalpie de l'étape chimique d'une transformation.
- ☞ Exprimer de la variation d'enthalpie de l'étape physique d'une transformation.
- ☞ Définir l'enthalpie standard de formation d'une espèce chimique. Cas de nullité.
- ☞ Quelle est la différence entre un élément et un atome?

Les « savoirs »

- ☞ Définir l'état standard de référence d'un élément.
- ☞ Donner l'expression de la loi de HESS dans le **cas général**.
- ☞ Donner l'expression de la loi de HESS à l'aide des enthalpies standard de formation.
- ☞ Définir l'enthalpie standard de dissociation d'une liaison (avec des mots).
- ☞ Définir l'enthalpie standard de combustion d'une espèce (avec des mots).

Les « savoir-faire »

- ⚡ Premier principe de la thermodynamique : expression (avec des mots et une expression), passage du local au global, cas du système isolé, définition de l'énergie interne.
- ⚡ Travail des forces de pression : expression dans le cas général puis conséquence selon le type de transformation.
- ⚡ Cas d'une transformation monobare : établir l'expression de l'enthalpie pour amener à l'expression du premier principe.
- ⚡ Variation des fonctions U et H avec la température : écriture des différentielles, expression des capacités thermiques, cas particuliers. Cas des phases condensées : expression du premier principe.
- ⚡ Variation de H avec la composition du système : enthalpie de réaction, cas d'une transformation à T et p constantes, approximation sur $\Delta_r H$, lien entre la chaleur de réaction et le signe de $\Delta_r H^\circ$ (démonstration).
- ⚡ Principe général de la décomposition d'un système siège d'une transformation physique et d'une transformation chimique.
- ⚡ Détermination d'une enthalpie standard de réaction à partir d'autres données thermodynamiques.
- ⚡ Détermination d'une température de flamme.