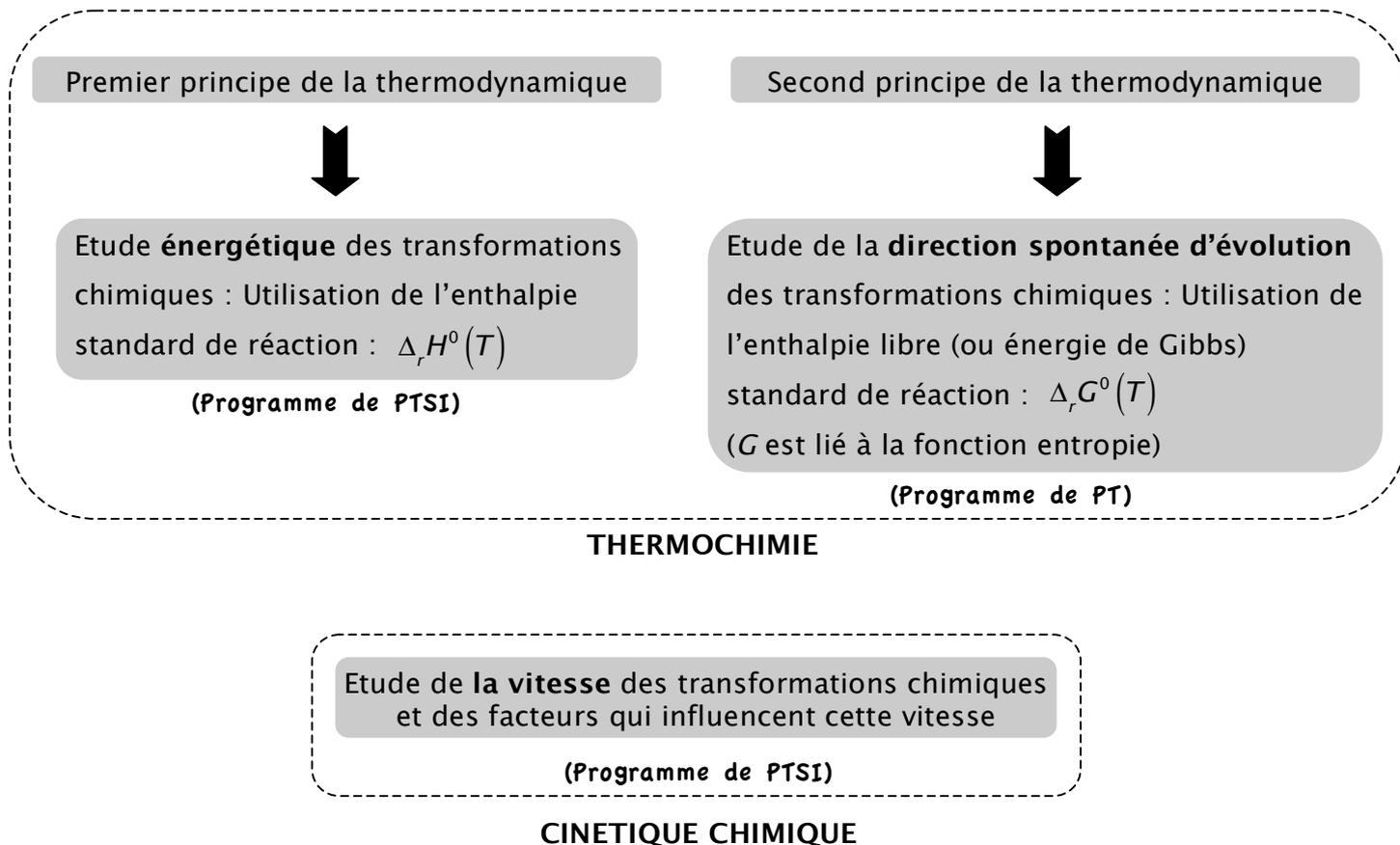


APPLICATION DU PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE A L'ETUDE DES TRANSFORMATIONS CHIMIQUES : GRANDEURS STANDARDS DE REACTION

I - Etude des transformations chimiques : Articulation du programme



Dans ce chapitre et le suivant, nous allons nous intéresser aux échanges d'énergie associés aux transformations (on dit aussi réaction) chimiques. Pour cela nous allons utiliser le premier principe de la thermodynamique et en particulier la fonction enthalpie libre sous une forme adaptée à l'étude des transformations chimiques. L'étude du sens d'évolution d'une transformation chimique, grâce au deuxième principe de la thermodynamique, est l'objet du programme de chimie de la classe de PT. Ce sera l'occasion de justifier les résultats utilisés sur les constantes d'équilibres thermodynamiques.

Comme vous le savez déjà, la production et l'utilisation de l'énergie jouent un rôle central dans notre société. Cette production d'énergie a souvent pour origine des transformations chimiques d'où l'importance d'étudier la thermochimie, en tant que science, mais aussi pour ses applications industrielles et technologiques.

Dans ce cours, nous allons surtout nous intéresser à la **fonction énergétique enthalpie**. En effet, nous avons appris, dans le cours de thermodynamique, qu'au cours d'une transformation **monobare**, la chaleur échangée entre le système et son environnement est égale à la variation d'enthalpie du système $Q = \Delta H$. Les transformations chimiques que nous allons étudier sont souvent monobare car elles ont lieu au contact de l'atmosphère qui impose une pression constante au système dans son état initial d'équilibre et dans son état final d'équilibre.

II - ETAT STANDARD

Le nombre de transformations chimiques possibles est immense et il est inimaginable de toutes les étudier expérimentalement. Heureusement cela n'est pas indispensable. Il suffit d'étudier un nombre restreint de transformations chimiques (qui sont tabulées), dites **standards**, et d'utiliser les lois de la thermochimie pour obtenir les informations énergétiques souhaitées sur une transformation chimique donnée.

Nous allons donc définir dans cette partie ce que l'on appelle les états standards.

2.1 Pression standard

Pour tout état physique d'un constituant, l'état standard correspond à $P^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$, c'est la **pression standard**.

Rappel : Un constituant (on dit aussi un constituant chimique ou une espèce chimique) est un corps pur (simple ou composé) caractérisé par une formule chimique définie.

2.2 Température

Il n'y a pas de température standard. Pour un constituant à une température T , son état standard se rapporte à $P^0 = 10^5 \text{ Pa}$ et à cette même température T .

Il n'y a pas un état standard mais des états standards à chaque température T .

Les tables sont souvent données à $25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$.

2.3 Etat physique standard (dépend de l'état physique)

a) Constituant à l'état gazeux

- Pour un gaz pur, pression P , température T .
- Pour un mélange de gaz, pression partielle P_i , température T .

L'état standard correspond à ce constituant pur sous $P^0 = 10^5 \text{ Pa}$, à la même température T et se comportant comme un gaz parfait.

Cet état peut être réel ou hypothétique.

b) Constituant en phase condensée (liquide ou solide)

On regarde un mélange ou pas, dans les conditions (P, T) .

L'état standard correspond à ce constituant pur sous $P^0 = 10^5$ Pa, à la même température T et dans le même état physique, liquide ou solide.

Cet état est souvent réel car la pression a peu d'influence sur les phases condensées.

c) Constituant en solution aqueuse

Il y a deux cas, le solvant et le soluté.

Pour le **solvant** (en général l'eau pour nous), l'état standard correspond au corps pur à l'état liquide sous $P^0 = 10^5$ Pa et à la même température T .

Le soluté correspond à l'espèce dissoute dans le solvant en large excès ; à l'origine cette espèce peut être sous forme liquide, gazeuse ou solide.

Pour le soluté, l'état standard correspond à l'état hypothétique de ce soluté à la concentration $C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ sous $P^0 = 10^5$ Pa, les interactions entre particules solutés étant nulles, comme à dilution infinie.

2.5 Etat standard de référence d'un élément

On regarde un élément chimique ($Fe, Cl...$). Ce dernier peut donner divers corps simples et dans divers états physiques. Il est donc possible de définir plusieurs états standards pour une même température. On va distinguer un état standard particulier dit état standard de référence.

L'état standard de référence d'un élément à la température T est l'état standard de son état d'agrégation correspondant à la phase thermodynamique la plus stable à la température T .

Exemples :

- Fer à 25°C : Fer α noté Fe_α . C'est la variété cristalline stable à 25°C et sous P^0 .
- Fer à 100°C : Fer β noté Fe_β . C'est la variété cristalline stable à 100°C et sous P^0 .
- Brome : Dibrome liquide $Br_{2(l)}$ à 25°C sous P^0 .

Cas particuliers:

- Pour H, N, O, Cl , l'état de référence, est pour toute température, le gaz parfait diatomique H_2, N_2, O_2, Cl_2 .
- Quand pour le même élément à l'état gazeux, il existe plusieurs corps simples (O_3, O_2), l'état de référence est le corps simple de plus faible atomicité. Pour l'oxygène on prend O_2 .
- Pour le carbone, l'état de référence est toujours le graphite pour toute température.

III - GRANDEURS DU SYSTEME

Lorsque l'on travaille avec un corps pur unique, les chimistes travaillent avec les **grandeurs molaires** (comme l'enthalpie molaire). Quand on étudie des transformations chimiques, plusieurs corps purs sont en présence, il est donc nécessaire de travailler avec les **grandeurs molaires partielles**.

3.1 Corps purs : grandeurs molaires

a) Définitions

Nous considérons un corps pur dans une seule phase. Pour le décrire, nous allons utiliser les variables (T, P, n) avec n le nombre de moles du corps pur. Ces variables sont appelées les **variables de Gibbs**. L'enthalpie étant une fonction extensive, on peut écrire :

$$H(T, P, n) = n H_m^*(T, P)$$

→ $H(T, P, n)$ = enthalpie du système.

→ $H_m^*(T, P)$ = enthalpie molaire, grandeur intensive (enthalpie pour une mole), ne dépend plus du nombre de moles.

→ notation m = molaire.

→ notation $*$ = corps pur.

L'enthalpie molaire peut être calculé à partir de la connaissance de l'enthalpie par :

$$H_m^*(T, P) = \left(\frac{\partial H}{\partial n} \right)_{T, P}$$

L'enthalpie est la grandeur molaire que nous allons le plus utiliser mais il existe aussi d'autres grandeurs molaires partielles :

• $V_m^*(T, P) = \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{T, P}$ = volume molaire partielle: $V(T, P, n) = n V_m^*(T, P)$

Pour un gaz parfait $\left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{T, P} = \frac{RT}{P}$

• $U_m^*(T, P) = \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{T, P}$ = énergie interne molaire partielle: $U(T, P, n) = n U_m^*(T, P)$

b) Grandeurs molaires standards

Lorsque la pression est égale à la pression standard $P = P^0 = 1 \text{ bar}$, on définit alors les grandeurs molaires standards en particulier **l'enthalpie molaire standard**:

$$H_m^*(T, P = P^0 = 1 \text{ bar}) = H_m^{*0}(T)$$

Il faut noter que :

- L'enthalpie molaire standard ne dépend plus que de la température puisque la pression est fixée et vaut la pression standard.
- Pour une phase condensée, la pression a peu d'influence donc $H_m^*(T, P) \approx H_m^{*0}(T)$ quelque soit la pression.
- On peut aussi définir le volume molaire standard $V_m^{*0}(T)$ et l'énergie interne molaire partielle $U_m^{*0}(T)$.

Les enthalpies molaires standards ont un rôle très important comme nous allons le voir au fur et à mesure dans ce cours.

c) lien entre l'enthalpie molaire standard et l'énergie interne molaire standard

- Cas des gaz parfaits :

Comme $H = U + PV$ (par définition) alors $H = U + nRT$ ce qui donne :

$$H_m^{*0}(T) = U_m^{*0}(T) + RT$$

Il suffit donc de tabuler une seule grandeur, en chimie, il s'agit en générale de $H_m^{*0}(T)$

- Cas des phases condensées:

On a déjà noté que $H \approx U$, le terme PV est négligeable devant U donc :

$$H_m^{*0}(T) \approx U_m^{*0}(T)$$

3.2 Cas des mélanges: grandeurs molaires partielles

a) Définitions

- Pour un corps pur (A_i), on vient de voir que : $H(T, P, n) = n H_m^*(T, P)$.
- Pour un mélange de corps purs (A_1, A_2, \dots, A_n), on pourrait croire que :

$$H(T, P, n_1, n_2, n_3, \dots) = n_1 H_{m,1}^*(T, P) + n_2 H_{m,2}^*(T, P) + n_3 H_{m,3}^*(T, P) + \dots$$

mais cela n'est pas correcte. En effet à l'échelle moléculaire, les interactions entre constituants identiques $A_i \Leftrightarrow A_i$ sont différentes des interactions entre constituants différents $A_i \Leftrightarrow A_j$. Pour prendre en compte cela, il faut introduire les grandeurs molaires partielles et en particulier **l'enthalpie molaire partielle** :

$$H_{m,i}(T, P, x_i) = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \text{enthalpie molaire partielle du constituant } A_i$$

$$\underbrace{H(T, P, n_1, n_2, \dots)}_{\text{grandeur extensive}} = \sum_i n_i \underbrace{H_{m,i}(T, P, x_i)}_{\text{grandeur intensive}} \text{ relation connue sous le nom d'identité d'Euler}$$

Remarques :

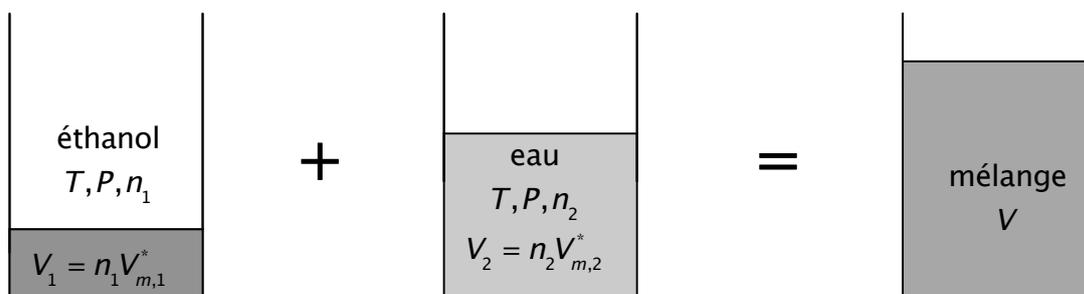
- Il ne faut pas confondre l'enthalpie molaire $\left(\frac{\partial H}{\partial n} \right)_{T, P}$ et l'enthalpie molaire partielle $\left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$.
- L'enthalpie molaire partielle dépend des variables (T, P, x_i) ou (T, P, n_i) mais on préfère plutôt employer la fraction molaire $x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i = n_{\text{tot}}}$.

- On peut définir de même l'énergie molaire partielle $\left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$ et le volume molaire partielle $\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$.

- Lorsque l'on est à pression standard, on a l'enthalpie molaire partielle standard $H_{m,i}^0(T, x_i) = \left(\frac{\partial H^0}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$ qui ne dépend plus que de (T, x_i) car la pression est fixée et vaut la pression standard.

Exemple :

- Mélange eau-éthanol



$$V = n_1 V_{m,1}(T, P, x_1) + n_2 V_{m,2}(T, P, x_2) = n_1 \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2} + n_2 \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1} < V_1 + V_2 = n_1 V_{m,1}^*(T, P) + n_2 V_{m,2}^*(T, P)$$

La contraction du volume est le fait des interactions intenses entre l'eau et l'éthanol.

Si le mélange était idéal, $V = V_1 + V_2$ soit $V_{m,i}(T, P, x_i) = V_{m,i}^*(T, P)$. Le volume molaire et le volume molaire partiel de chaque constituant seraient identiques. Cela serait possible si les interactions eau \Leftrightarrow eau étaient identiques aux interactions éthanol \Leftrightarrow éthanol et aux interactions eau \Leftrightarrow éthanol (ce qui n'est pas le cas). Ce serait vrai si les constituants avaient des structures chimiques très proches.

- Mélange de gaz parfait

Un mélange de gaz parfait est toujours idéal car il n'y a pas d'interactions entre les molécules d'un gaz parfait. On peut toujours écrire $V = \sum_i n_i V_{m,i}^*(T, P)$ c'est-à-dire $V_{m,i}(T, P, x_i) = V_{m,i}^*(T, P)$.

c) Intérêt des grandeurs molaires standards : approximations classiques des mélanges idéaux

Dans ce cours de chimie, nous ferons les approximations classiques suivantes :

- Les **gaz seront parfaits** (pas d'interactions entre les molécules), les mélanges de gaz seront toujours idéal, on pourra donc assimiler les enthalpies molaires partielles aux enthalpies molaires du corps pur correspondant :

$$H_{m,i}(T, P, x_i) \approx H_{m,i}^*(T, P)$$

De plus, pour un gaz parfait, l'enthalpie ne dépend que de la température, la pression n'a pas d'influence donc :

$$H_{m,i}(T, P, x_i) \approx H_{m,i}^*(T, P) \approx H_{m,i}^{*0}(T) = \text{enthalpie molaire standard du constituant } A_i$$

- Pour les **phases condensées, les mélanges seront supposés idéaux** (interactions identiques entre toutes les molécules), on pourra encore une fois assimiler les enthalpies molaires partielles aux enthalpies molaires du corps pur correspondant :

$$H_{m,i}(T, P, x_i) \approx H_{m,i}^*(T, P)$$

De plus, la pression ayant peu d'influence sur une phase condensée :

$$H_{m,i}(T, P, x_i) \approx H_{m,i}^*(T, P) \approx H_{m,i}^{*0}(T) = \text{enthalpie molaire standard du constituant } A_i$$

On voit là tout l'intérêt des grandeurs molaires standards. Ainsi pour **des mélanges idéaux**, l'enthalpie du système peut s'écrire :

$$H(T, P, n_1, n_2, n_3, \dots) \approx H^0(T, n_1, n_2, n_3, \dots) \approx \sum_i n_i H_{m,i}^{*0}(T) \quad \text{pour des mélanges idéaux}$$

où $H^0(T, n_1, n_2, n_3, \dots)$ est l'enthalpie standard du système quand $P = P^0 = 1 \text{ bar}$.

On peut faire la même chose pour l'énergie interne.

IV - GRANDEURS DE REACTION

On s'intéresse dans ce cours à un système qui va subir une transformation chimique. Cette dernière est modélisée par l'équation de réaction $0 = \sum_i \nu_i A_i$ avec $\nu_i < 0$ si A_i est un réactif et $\nu_i > 0$ si A_i est produit.

4.1 Enthalpie de réaction

L'enthalpie H du système est une grandeur extensive qui dépend de (T, P, n_1, n_2, \dots) , les variables de Gibbs. Il est plus simple, et c'est équivalent, de travailler avec **les variables de De Donder** (T, P, ξ) où ξ est l'avancement de la réaction en mol. En effet, nous savons déjà que la connaissance de ξ , à un instant, permet d'accéder à la connaissance de tout les n_i à cet instant. Par intégration de

$\frac{dn_i}{\nu_i} = d\xi$, $n_i = n_{i,0} + \nu_i \xi$ ce qui permet d'écrire :

$$H(T, P, n_1, n_2, n_3, \dots) = \sum_i n_i H_{m,i}(T, P, x_i) = \sum_i (n_{i,0} + \nu_i \xi) \times H_{m,i}(T, P, x_i).$$

H est donc une fonction affine de l'avancement.

Dans le cas de mélanges idéaux :

$$H(T, P, n_1, n_2, n_3, \dots) \approx \sum_i (n_{i,0} + \nu_i \xi) \times H_{m,i}^*(T).$$

Comme $H = H(T, P, n_1, n_2, \dots)$ où $H = H(T, P, \xi)$, une variation élémentaire dH (infinitésimale) de H au cours de la transformation s'écrit, comme nous le savons (cf cours de thermodynamique):

$$dH(T, P, n_1, n_2, \dots) = \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq n_i} dn_i + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT,$$

où plus simplement avec les variables de De Donder :

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

La dérivée partielle $\left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, P}$ est tellement utilisée en chimie qu'on lui donne un nom particulier, on

l'appelle **l'enthalpie de réaction** que l'on note :

$$\Delta_r H(T, P, \xi) = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \text{enthalpie de réaction}$$

Le symbole Δ_r est appelé opérateur de Lewis. L'indice r signifie réaction.

$\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j \neq n_i}$ correspond à l'enthalpie molaire partielle notée $H_{m,i}$. En identifiant les deux façons

d'écrire dH , et en sachant que $\frac{dn_i}{v_i} = d\xi$, $\Delta_r H \stackrel{\text{Définition}}{=} \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,P} \stackrel{\text{Identification}}{=} \sum_i v_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j \neq n_i} = \sum_i v_i H_{m,i}$. On

retiendra la relation importante suivante qui relie l'enthalpie molaire partielle à l'enthalpie de réaction :

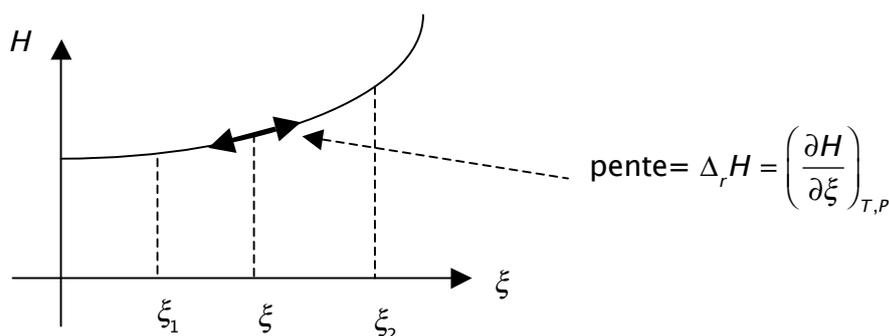
$$\Delta_r H(T,P,\xi) = \sum_i v_i H_{m,i}(T,P,x_i)$$

En chimie, les transformations ont souvent lieu à pression et température constante dans ce cas :

$$dH(T,P,\xi) = \Delta_r H \times d\xi \quad \text{pour une transformation chimique à } P \text{ et } T \text{ constantes}$$

On constate donc que $\Delta_r H$ représente la variation d'enthalpie par unité d'avancement d'une transformation chimique à pression et à températures constantes. Dans ce cas, par intégration

$$\Delta H = H(\xi_2) - H(\xi_1) = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \Delta_r H \times d\xi.$$



Remarques :

- $\Delta_r H$ est une grandeur intensive.
- $\Delta_r H$ est associée à l'écriture d'une réaction.
- $\Delta_r H$ s'exprime en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$.

4.2 Enthalpie standard de réaction

L'enthalpie standard de réaction est associée à la réaction chimique standard $0 = \sum_i v_i A_i^0$:

La réaction standard chimique est une réaction isotherme à T , dans laquelle les réactifs sont pris isolément dans leur état standard (pur, sous P^0 dans l'état physique adéquat) à T , et donnent, selon la stoechiométrie de la réaction, les produits isolés dans leur état standard à T .

La réaction standard n'a pas de réalité chimique, il s'agit avant tout d'un outil commode. On associe à cette réaction l'enthalpie standard de réaction :

$$\Delta_r H^0(T, \xi) = \left(\frac{\partial H^0}{\partial \xi} \right)_T = \sum_i \nu_i H_{m,i}^0(T, x_i) = \text{enthalpie standard de réaction}$$

La variable pression n'apparaît plus puisqu'elle est fixée à 1 bar.

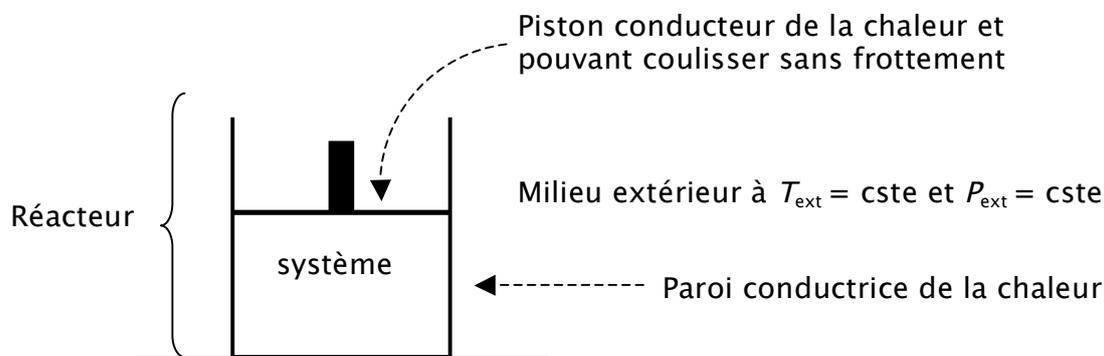
Dans le cas des mélanges idéaux, ceux qui vont nous intéresser, on pourra écrire :

$$\Delta_r H(T, P, \xi) \underset{\substack{\cong \\ \text{pas d'influence de la pression}}}{=} \Delta_r H^0(T) \underset{\substack{\cong \\ \text{Interaction identique entre tous les constituants} \\ \text{grandeur molaire=grandeur molaire partielle}}}{=} \sum_i \nu_i H_{m,i}^{*0}(T)$$

$\Delta_r H^0$ ne dépend plus de ξ mais seulement de T pour des mélanges idéaux. Pour des mélanges non idéaux $\Delta_r H^0$ dépend de ξ et de T . Nous voyons une fois de plus l'intérêt des enthalpies molaires standards.

V - APPLICATIONS

5.1 Effet thermique d'une transformation chimique en réacteur monotherme et monobare



A l'instant initial, on met dans le réacteur n_1 mol de A_1 , n_2 mol de A_2 etc... Le système est le siège d'une transformation chimique modélisée par l'équation de réaction $0 = \sum_i \nu_i A_i$.

Etat initial : $\xi_i = 0$, $T_i = T_{\text{ext}}$, $P_i = P_{\text{ext}}$, V_i . Il y a équilibre thermique et mécanique du système avec l'extérieur.

Etat final : ξ_f , $T_f = T_{\text{ext}}$, $P_f = P_{\text{ext}}$, V_f . Il y a équilibre thermique et mécanique du système avec l'extérieur.

Pendant la transformation, la température et la pression du système ne sont pas forcément définies.

Application du premier principe (utilisation de la fonction enthalpie):

La transformation étant monobare, $\Delta H = H_f - H_i = Q$, la chaleur échangée entre le système et le milieu extérieur.

$$dH(T, P, \xi) = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, P} d\xi + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T, \xi} dP + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, \xi} dT . \text{ Pour calculer } \Delta H, \text{ on peut choisir un chemin fictif}$$

isotherme et isobare car l'enthalpie étant une fonction d'état, sa variation est indépendante du chemin suivi. Dans ce cas, $dH(T, P, \xi) = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, P} d\xi = \Delta_r H \times d\xi$. Par intégration entre l'état initial et l'état

final $\Delta H = \int_{\xi_i}^{\xi_f} \Delta_r H \times d\xi = Q$. Cette intégrale est facile à calculer dans le cas des mélanges idéaux car

$$\Delta_r H(T, P, \xi) \approx \Delta_r H^0(T) \text{ donne facilement } \Delta H \approx \Delta_r H^0 \times \int_{\xi_i}^{\xi_f} d\xi = \Delta_r H^0 \times (\xi_f - \xi_i).$$

On retiendra le résultat suivant :

Au cours d'une transformation chimique se déroulant de manière **monobare** et **monotherme**, entre deux états d'équilibre thermique et mécanique, le transfert thermique Q entre le système et le milieu extérieur est une fonction affine de l'avancement de la réaction, **pour un mélange idéal** :

$$Q = \Delta H \approx \Delta_r H^0 \times \int_{\xi_i}^{\xi_f} d\xi = \Delta_r H^0 \times (\xi_f - \xi_i)$$

On voit le rôle important jouant par l'enthalpie standard de réaction dans l'évaluation des transferts thermiques pour les transformations chimiques.

Remarques :

• Comme $\xi_f - \xi_i > 0$:

→ $Q > 0$ la réaction est **endothermique** donc $\Delta_r H^0 > 0$.

→ $Q < 0$ la réaction est **exothermique** donc $\Delta_r H^0 < 0$.

• Si la transformation est monotherme et isochore, $V_i = V_f$, on travaille avec la fonction énergie interne et de façon similaire on obtient $Q = \Delta U \approx \Delta_r U^0 \times \int_{\xi_i}^{\xi_f} d\xi = \Delta_r U^0 \times (\xi_f - \xi_i)$.

5.2 Température de flamme adiabatique

Ce cas sera traité en séance de travaux dirigés. La température de flamme est la température maximale atteinte par un système qui subit une transformation chimique dans un réacteur adiabatique sous pression constante.