

Cours II : Thermodynamique des systèmes chimiques

Nous allons, dans ce cours, nous intéresser aux échanges d'énergie associés aux transformations (on dit aussi réaction) chimiques et leur appliquer les règles et principes de la thermodynamique. Le but est de pouvoir prévoir les transferts de chaleur ayant lieu au cours des réactions chimiques et dans un deuxième temps d'étudier le sens d'évolution d'une transformation chimique.

En effet, 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.

1 Grandeurs standard

1.1 État standard et grandeurs molaires standard d'un constituant

1.1.1 Etat standard

Pour pouvoir étudier les différentes transformations chimiques, il suffit de rapporter tout constituant physico-chimique à un état particulier (que l'on retrouve dans des tables de données thermodynamiques), dit **standard**.

Définition :

L'**état standard** d'un constituant à la température T est l'état hypothétique de ce constituant à la température T et sous la pression $P^0 = 1$ bar dans le même état physique.

Pour un constituant en phase gazeuse : gaz parfait pur sous P^0 et T .

Pour un constituant en phase condensée : constituant en phase solide ou liquide sous P^0 et T

Remarque :

L'état standard ne dépend que de la température, il n'y a pas un état standard mais des états standards à chaque température T .

On parle d'état hypothétique car : d'une part le constituant pur peut ne pas exister à l'état gaz, solide ou liquide sous la pression P^0 à la température T .

Exemple :

- Vapeur d'eau présente dans l'air à 20°C

L'état standard est $\text{H}_2\text{O}_{(\text{gaz parfait})}$ sous la pression P^0 à la température de 293 K. Cet état est bien hypothétique car à cette température l'eau est liquide sous la pression P^0 .

- Dioxygène présent dans l'air à 20°C

L'état standard est $\text{O}_{2(\text{gaz parfait})}$ sous la pression P^0 à la température de 293 K. Cet état est bien réel.

- Mélange eau-méthanol liquide à 20°C

L'état standard est le méthanol liquide pur sous la pression P^0 à la température de 298 K.

- Eau sous forme de glace à 50°C

L'état standard est l'eau sous forme cristalline pure sous la pression P^0 à la température de 323 K.

Cet état est hypothétique.

1.1.2 Etat standard de référence

Définition :

L'**état standard de référence** d'un constituant à la température T est l'état standard du corps pur correspondant à la phase thermodynamique la plus stable à la température T et sous une pression $P^0 = 1 \text{ bar}$.

Remarque :

L'état standard de référence est défini pour une température donnée, et varie selon la température. Ne pas confondre état standard et état standard de référence, le second ne peut être que réel.

Exemple :

- Vapeur d'eau présente dans l'air à 20°C

L'état standard de référence est $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ sous la pression P^0 à la température de 293 K. Cet état réel.

- Fer à 25°C

L'état standard de référence est le Fer α noté Fe_α . C'est la variété cristalline stable à 298 K et sous P^0 .

- Fer à 100°C

L'état standard de référence est le Fer β noté Fe_β . C'est la variété cristalline stable à 373 K et sous P^0 .

Cas particuliers :

- Pour le carbone, l'état standard de référence est le graphite pour toute température.

- Pour les corps simple dont la température d'ébullition est inférieure à 25°C (O_2 , N_2 , H_2 , Cl_2 ,...), l'état standard de référence est le corps simple diatomique gazeux à toute température.

- Quand pour le même élément à l'état gazeux, il existe plusieurs corps simples (O_3 , O_2), l'état standard de référence est le corps simple de plus faible atomicité. Pour l'oxygène, on prend O_2 .

1.1.3 Grandeurs molaires standard d'un constituant pur

Nous considérons un constituant 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.

Pour une grandeur extensive, on peut écrire :

$$dX(T, P, n) = \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_{P, n} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial P} \right)_{T, n} dP + \left(\frac{\partial X}{\partial n} \right)_{T, P} dn$$

Remarque :

Ces variables sont appelées variables de Gibbs.

Définition :

On définit la **grandeur molaire** d'un constituant pur, pour T et P fixées, par :

$$X_m^*(T, P) = \left(\frac{\partial X}{\partial n} \right)_{T, P} \quad (1)$$

On appelle **grandeur molaire standard** d'un constituant pur la valeur de la grandeur molaire de ce même constituant pris à l'état standard, donc sous une pression P^0 .

$$X_m^{*0}(T) = \left(\frac{\partial X}{\partial n} \right)_T \quad (2)$$

Remarque :

La notation $_m$ signifie qu'on a affaire à une grandeur molaire et * à un constituant pur.
Toute grandeur molaire est intensive.

Définition :

On définit l'enthalpie, l'énergie interne, l'entropie et le volume molaires standard par :

$$\begin{aligned} H_m^{*0}(T) &= \left(\frac{\partial H}{\partial n} \right)_T & U_m^{*0}(T) &= \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_T \\ S_m^{*0}(T) &= \left(\frac{\partial S}{\partial n} \right)_T & V_m^{*0}(T) &= \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_T \end{aligned} \quad (3)$$

Avec : H_m^{*0} = **Enthalpie molaire standard** en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
 U_m^{*0} = **Energie interne molaire standard** en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
 S_m^{*0} = **Entropie molaire standard** en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
 V_m^{*0} = **Volume molaire standard** en $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

On définit aussi la capacité thermique molaire standard à pression constante par :

$$C_{pm}^0 = \left(\frac{\partial C_p}{\partial n} \right)_T \quad (4)$$

Avec : C_{pm}^0 = **Capacité thermique molaire standard à pression constante**
en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Remarque :

Pour une phase condensée, la pression a peu d'influence donc :

$$\begin{aligned} H_m^*(T, P) &\approx H_m^{*0}(T) & U_m^*(T, P) &\approx U_m^{*0}(T) & \text{et} & H_m^{*0}(T) \approx U_m^{*0}(T) \\ C_{p,m}(T, P) &\approx C_{p,m}^0(T) \end{aligned}$$

Pour un gaz parfait, l'enthalpie et énergie interne ne dépend que de la température donc :

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

Or, d'après la loi des gaz parfait :

$$\begin{aligned} PV &= nRT \Rightarrow \text{et} \quad V_m^{*0}(T) = \frac{RT}{P^0} \\ H &= U + PV = U + nRT \Rightarrow H_m^{*0}(T) = U_m^{*0}(T) + RT \end{aligned}$$

Pour un corps pur donnée, la valeur de $C_{p,m}^0$ dépend de l'état physique de ce corps et est positive.

Pour un gaz parfait, la relation de Mayer est satisfaite : $C_{p,m}^0 - C_{v,m}^0 = R$

Exemple :

Calcul de $H_m^0 - U_m^0$ pour de l'eau liquide et de la vapeur d'eau à 373 K :

- eau liquide :

$$H_m^{*0} - U_m^{*0} = P^0 V_m^{*0} = P^0 \frac{M(H_2O)}{\rho_{H_2O}} = 10^5 \frac{18 \cdot 10^{-3}}{10^3} = 1,8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \Rightarrow H_m^{*0}(T) \approx U_m^{*0}(T)$$

- vapeur d'eau : $H_m^0 - U_m^0 = P^0 V_m^0 = RT = 8,314 \times 373 = 3100 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

1.1.4 Grandeurs molaires partielles standard d'un constituant dans un mélange

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

Nous considérons maintenant un mélange de N constituants B_i . Pour le décrire, nous allons utiliser les variables (T, P, n_i) avec n_i le nombre de moles du constituant B_i .

Pour une grandeur extensive, on peut écrire :

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

Définition :

On définit la **grandeur molaire partielle** d'un constituant B_i dans un mélange par :

$$X_{m,i} = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (5)$$

On appelle **grandeur molaire partielle standard** d'un constituant B_i dans un mélange la valeur de la grandeur molaire partielle de ce même constituant pris à l'état standard, donc sous une pression P^0 .

$$X_{m,i}^0 = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T, n_{j \neq i}} \quad (6)$$

On relie alors la grandeur extensive, X , aux grandeurs molaires partielles des N constituants B_i dans le mélange par l'**identité d'Euler** :

$$X(T, P, n_{i=1..N}) = \sum_{i=1}^N n_i X_{m,i} \quad (7)$$

Démonstration :

Soit un système fait des constituants B_i et λn_i (λ réel positif) la quantité de matière du constituant B_i . X est à présent fonction de T, P , et λn_i . X étant extensive, on peut écrire :

$$X(T, P, \lambda n_{i=1..N}) = \lambda X(T, P, n_{i=1..N})$$

En dérivant X par rapport à λ , on obtient :

$$X(T, P, n_{i=1..N}) = \left(\frac{\partial X(T, P, \lambda n_{i=1..N})}{\partial \lambda} \right)_{T, P, n_i} = \sum_i \frac{\partial X}{\partial \lambda n_i} \frac{\partial \lambda n_i}{\partial \lambda} = \sum_i n_i \frac{\partial X}{\partial \lambda n_i} = \sum_i n_i X_{m,i} \text{ vrai pour tout } \lambda$$

Remarque :

Il ne faut pas confondre grandeur molaire X_m^* (constituant seul) et grandeur molaire partielle $X_{m,i}$ (constituant dans un mélange).

Définition :

On définit l'enthalpie, l'énergie interne, l'entropie et le volume molaires partiels standard par :

$$\begin{aligned}
 H_{m,i}^0 &= \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, n_{j \neq i}} & U_{m,i}^0 &= \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, n_{j \neq i}} \\
 S_{m,i}^0 &= \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, n_{j \neq i}} & V_{m,i}^0 &= \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, n_{j \neq i}} & C_{pm,i}^0 &= \left(\frac{\partial C_p}{\partial n_i} \right)_{T, n_{j \neq i}}
 \end{aligned} \quad (8)$$

Avec :

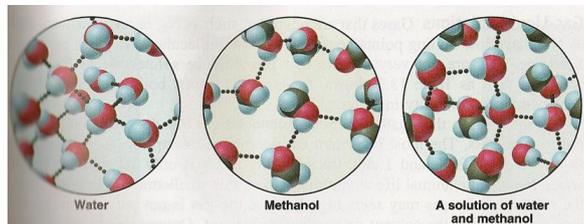
- $H_{m,i}^0$ = **Enthalpie molaire partielle standard** en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $U_{m,i}^0$ = **Energie interne molaire partielle standard** en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $S_{m,i}^0$ = **Entropie molaire partielle standard** en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $V_{m,i}^0$ = **Volume molaire partiel standard** en $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
- $C_{pm,i}^0$ = **Capacité thermique molaire partielle standard à pression constante** en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Exemple : Mélange eau-méthanol

Soit un mélange eau-méthanol contenant $n_{\text{H}_2\text{O}} = 800$ mol d'eau et $n_{\text{MeOH}} = 200$ mol de méthanol, à 20°C , sous 1 bar, on ajoute une mole de méthanol et on agite, la fraction molaire de méthanol est quasi inchangée. Le volume du mélange croît de $37,7 \text{ cm}^3$.

Le fait que le volume molaire d'un corps ne soit pas le même, lorsqu'il est pur ou dans un mélange, est dû aux interactions intermoléculaires qui y sont différentes. D'après l'identité d'Euler :

$$V = n_{\text{H}_2\text{O}} V_{m,\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{MeOH}} V_{m,\text{MeOH}} = n_{\text{H}_2\text{O}} \left(\frac{\partial V}{\partial n_{\text{H}_2\text{O}}} \right)_{T,P,n_{\text{MeOH}}} + n_{\text{MeOH}} \left(\frac{\partial V}{\partial n_{\text{MeOH}}} \right)_{T,P,n_{\text{H}_2\text{O}}} < V_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{MeOH}}$$



1.1.5 Cas des mélanges idéaux

Dans le cas d'un mélange idéal, on peut confondre grandeur molaire partielle du constituant dans le mélange et grandeur molaire du constituant seul.

C'est le cas d'un mélange de gaz parfaits qui se comporte alors comme un gaz parfait unique avec absence complète d'interactions. On peut donc écrire pour le constituant A_i :

$$\begin{aligned}
 H &= \sum_{i=1}^N n_i H_{m,i} \approx \sum_{i=1}^N n_i H_{m,i}^* \approx \sum_{i=1}^N n_i H_{m,i}^{*0} \quad \text{et} \quad U = \sum_{i=1}^N n_i U_{m,i} \approx \sum_{i=1}^N n_i U_{m,i}^* \approx \sum_{i=1}^N n_i U_{m,i}^{*0} \\
 S_{m,i}^0 &= S_{m,i}^{*0} \quad \text{et} \quad V_{m,i}^0 = V_{m,i}^{*0} \quad \text{et} \quad C_{pm,i}^0 = C_{pm,i}^{*0}
 \end{aligned}$$

On pourra faire les mêmes approximations si on considère un mélange de phases condensées comme idéal.

Définition :

Dans un mélange idéal de phases condensées ou gazeuses, on pourra faire l'approximation suivante concernant l'enthalpie d'un des constituant :

$$H(T, P, n_{i,i=1..N}) \approx H^0(T, P, n_{i,i=1..N}) \approx \sum_{i=1}^N n_i H_{m,i}^{*0}$$

1.2 Grandeurs standard de réaction

On va maintenant s'intéresser à un système (mélange de constituants) qui va subir une transformation chimique. Soit la réaction chimique suivante :



Avec : ν_i = Coefficient stœchiométrique algébrique

1.2.1 Avancement et quantité de matière

Soit $n_i(t)$ la quantité du constituant B_i à l'instant t , on peut exprimer $n_i(t)$ en fonction de l'avancement de réaction $\xi(t)$:

$$n_i(t) = n_i(0) + \nu_i \xi(t) \Rightarrow dn_i(t) = \nu_i d\xi(t)$$

On peut donc utiliser l'avancement pour décrire la réaction au lieu des quantités de matières.

Remarque :

Pour décrire le système, nous allons maintenant utiliser les variables (T, P, ξ) appelées variables de De Donder. Pour une grandeur extensive, on peut écrire :

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

1.2.2 Grandeurs de réaction

On cherche à suivre l'évolution d'une grandeur extensive, X , au cours d'une transformation chimique. D'après l'identité d'Euler, on a :

$$X(t) = \sum_{i=1}^N n_i(t) X_{m,i} = \sum_{i=1}^N (n_i(0) + \nu_i \xi(t)) X_{m,i} = \sum_{i=1}^N n_i(0) X_{m,i} + \xi(t) \sum_{i=1}^N \nu_i X_{m,i}$$

On trouve donc la variation de la grandeur au cours de la réaction :

$$\Delta X(t) = X(t) - X(0) = X(t) - \sum_{i=1}^N n_i(0) X_{m,i} = \xi(t) \sum_{i=1}^N \nu_i X_{m,i} = \xi(t) \Delta_r X$$

Avec : $\Delta_r X$ = Grandeur de réaction du système

On trouve, de plus :

$$\left(\frac{\partial X}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \frac{\partial n_i}{\partial \xi} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \sum_{i=1}^N \nu_i X_{m,i} = \Delta_r X(T, P, \xi)$$

Définition :

On définit la **grandeur de réaction** associé à une réaction chimique par :

$$\Delta_r X(T, P) = \left(\frac{\partial X}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \sum_{i=1}^N \nu_i X_{m,i} \quad (9)$$

Elle représente la variation d'une grandeur extensive par unité d'avancement d'une transformation chimique à pression et à températures constantes.

On appelle **grandeur standard de réaction** la valeur de la grandeur de réaction associé à la réaction chimique où tous les constituants sont pris dans leur état standard, donc sous une pression P^0 .

$$\Delta_r X^0(T) = \left(\frac{\partial X}{\partial \xi} \right)_T = \sum_{i=1}^N \nu_i X_{m,i}^0(T) \quad (10)$$

Remarque :

Δ_r est appelée opérateur de Lewis, le « r » veut dire réaction.

Une grandeur de réaction est une grandeur molaire, elle est donc intensive.

Les grandeurs de réaction doivent s'accompagner de l'écriture des équations de réaction correspondantes puisqu'elles dépendent de la valeur des coefficients stœchiométriques.

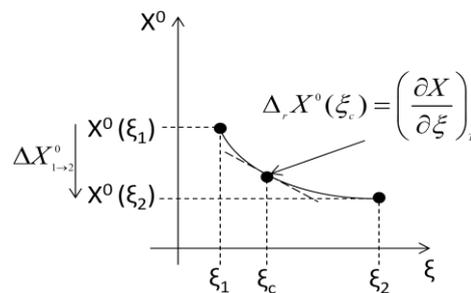
Attention : Ne pas confondre les notations Δ et Δ_r !!!

- ΔX correspond à la variation de la grandeur extensive entre les deux états d'équilibre

- $\Delta_r X$ correspond à la pente de la tangente à la courbe $X(\xi)$ à T et P constantes en un point

Ainsi, entre deux états d'équilibre, à T et P constantes, on aura :

$$\Delta X_{1 \rightarrow 2}^0 = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \left(\frac{\partial X}{\partial \xi} \right)_T d\xi = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \Delta_r X^0 d\xi = \Delta_r X^0 (\xi_2 - \xi_1)$$

Définition :

On définit l'enthalpie, l'énergie interne, l'entropie standard de réaction et la capacité thermique standard de réaction à pression constante standard de réaction par :

$$\Delta_r H^0(T) = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_T = \sum_{i=1}^N \nu_i H_{m,i}^0(T)$$

$$\Delta_r U^0(T) = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_T = \sum_{i=1}^N \nu_i U_{m,i}^0(T)$$

$$\Delta_r S^0(T) = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_T = \sum_{i=1}^N \nu_i S_{m,i}^0(T)$$

$$\Delta_r C_p^0(T) = \left(\frac{\partial C_p}{\partial \xi} \right)_T = \sum_{i=1}^N \nu_i C_{pm,i}^0(T)$$

(11)

Avec : $\Delta_r H^0$ = **Enthalpie standard de réaction** en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r U^0$ = **Energie interne standard de réaction** en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r S^0$ = **Entropie standard de réaction** en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r C_p^0$ = **Capacité thermique standard de réaction à pression constante**
en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Remarque :

Dans le cas de mélanges idéaux, on pourra écrire :

$$\Delta_r H(T, P) \approx \Delta_r H^0(T) \approx \sum_{i=1}^N \nu_i H_{m,i}^*(T) \quad \text{et} \quad \Delta_r U(T, P) \approx \Delta_r U^0(T) \approx \sum_{i=1}^N \nu_i U_{m,i}^*(T)$$

Exemple :

Soit la réaction suivante, à 25°C sous 1 bar : $2H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2H_2O_{(l)}$

L'enthalpie de réaction est donnée par : $\Delta_r H = 2H_{m,H_2O(l)} - 2H_{m,H_2(g)} - H_{m,O_2(g)}$

Remarque :

On peut aussi définir une autre grandeur de réaction : la quantité de matière de réaction. La quantité de matière totale d'un système est donnée par :

$$n = \sum_{i=1}^N n_i \quad \Rightarrow \quad \Delta_r n = \left(\frac{\partial n}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \frac{dn}{d\xi} = \sum_{i=1}^N \nu_i$$

1.3 Enthalpie standard de réaction

1.3.1 Effets thermiques en réacteur isobare

1.3.1.1 Transformation chimique monobare et monotherme

On suppose un système fermé dans lequel s'effectue une transformation chimique entre des constituants B_i de manière monobare et monotherme.

Pour une transformation monobare, le premier principe de la thermodynamique nous dit que l'on peut identifier l'énergie thermique apportée, δQ_p , à la variation d'enthalpie du système, dH .

$$dH = dU + PdV + VdP = \underbrace{\delta Q_p}_{=0} + \underbrace{\delta W + PdV}_{=0} = \delta Q_p$$

De plus, on peut choisir un chemin fictif entre les mêmes états initiaux (I) et finaux (F) sur lequel la transformation est isotherme et isobare, alors on peut appliquer :

$$Q_p = \Delta H = \int_{\xi_I}^{\xi_F} \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} d\xi = \int_{\xi_I}^{\xi_F} \Delta_r H d\xi$$

Dans le cas d'un mélange idéal, on peut de plus dire : $Q_p = \Delta H \approx \int_{\xi_I}^{\xi_F} \Delta_r H^0 d\xi \approx \Delta_r H^0 (\xi_F - \xi_I)$

Alors, en supposant l'avancement initial nul, on obtient : $Q_p = \Delta H \approx \xi_f \Delta_r H^0$

Propriété :

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 :

$$Q_p = \Delta H \approx \xi_f \Delta_r H^0 \quad (12)$$

Remarque :

En supposant $\xi_f > 0$, on remarque que le signe de $\Delta_r H^0$ est directement lié à celui de Q_p .

Si la transformation était isochore et monotherme, on travaillerait avec $\Delta_r U^0 : Q_v = \Delta U \approx \xi_f \Delta_r U^0$

Définition :

Lorsque $Q_p > 0 \Rightarrow \Delta_r H^0 > 0$, il y a absorption de chaleur, la réaction est dite **endothermique**.

Lorsque $Q_p < 0 \Rightarrow \Delta_r H^0 < 0$, il y a dégagement de chaleur, la réaction est dite **exothermique**.

Lorsque $Q_p = 0 \Rightarrow \Delta_r H^0 = 0$, il n'y a pas de transfert thermique, la réaction est dite **athermique**.

Exercice : 1.5.1

1.3.1.2 Transformation chimique monobare et adiabatique

On suppose un système fermé dans lequel s'effectue une transformation chimique entre des constituants B_i de manière monobare et adiabatique (transformation rapide et/ou dans un calorimètre). La température du système peut donc varier. On a alors :

$$Q_p = \Delta H = 0 \neq \xi_f \Delta_r H^0$$

Définition :

La **température de flamme** est la température maximale atteinte par un système qui subit une transformation chimique dans un réacteur adiabatique sous pression constante.

Remarque :

La mesure d'une enthalpie standard de réaction fera l'objet d'un TP-cours.

Exercice : 1.5.2

1.3.2 Enthalpie standard de formation

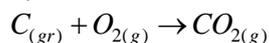
1.3.2.1 Réaction standard de formation

Définition :

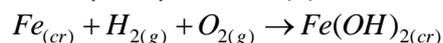
La **réaction standard de formation** d'une espèce chimique, à une température T et dans un état physique donné, est la réaction au cours de laquelle une mole de ce corps, dans son état standard, est formée à partir des corps simples correspondant aux éléments qui le constituent, chacun de ces corps simples étant dans son état standard de référence à la température T.

Exemple :

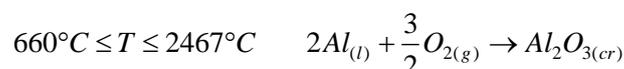
- Réaction standard de formation du dioxyde de carbone à T :



- Réaction standard de formation de l'hydroxyde de fer (II) à T :



- Réaction standard de formation de l'oxyde d'aluminium en fonction de la température :



1.3.2.2 Enthalpie standard de formation

Définition :

La **grandeur standard de formation** $\Delta_f H^\circ$ d'une substance B est la grandeur standard de réaction correspondant à la réaction standard de formation de cette espèce à la température considérée.

On définit ainsi l'**enthalpie standard de formation** de B : $\Delta_f H_B^\circ(T)$ en $J \cdot mol^{-1}$.

Remarque :

L'enthalpie standard de formation d'un corps simple dans son état standard de référence est nulle à toute température.

Par convention, à toute température : $\Delta_f H^\circ(H_{(aq)}^+) = 0$

Les enthalpies standard de formation se déduisent des mesures de chaleurs de réaction, soit directement, soit indirectement, lorsque la réaction standard de formation ne peut être réalisée.

Les tables de données thermodynamiques fournissent généralement $\Delta_f H^\circ$ à 298 K.

Attention : Ne pas confondre l'enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ avec l'enthalpie molaire standard H_m° .

Propriété :

L'enthalpie standard de toute réaction est égale à la somme des enthalpies standards de formation de chaque constituant, affectées du coefficient stœchiométrique algébrique correspondant. Cette relation est aussi connue sous le nom de première **loi de Hess** :

$$\Delta_r H^\circ(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ(T) \quad (13)$$

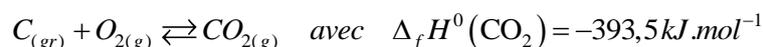
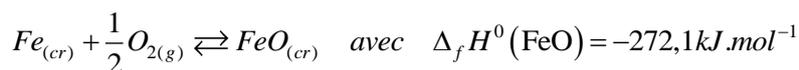
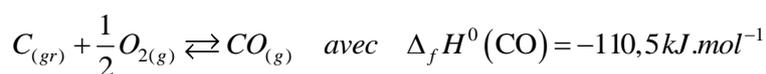
Remarque :

L'enthalpie étant une fonction d'état : ses variations ne dépendent donc pas du chemin suivi. On peut donc calculer une enthalpie standard de réaction à l'aide d'un cycle thermodynamique fictif.

Exemple :

Soit la réaction de réduction de l'oxyde de fer (III), Fe_2O_3 , en oxyde de fer (II), FeO , par le monoxyde de carbone CO . On cherche à déterminer son enthalpie standard de réaction $\Delta_r H_1^\circ$. Son équation-bilan s'écrit : $Fe_3O_4(cr) + CO_{(g)} \rightleftharpoons 2FeO_{(cr)} + CO_{2(g)}$

Ecrivons les équations-bilans des réactions standards de formation des réactifs et des produits participant à la réaction à 298 K :



L'enthalpie étant une fonction extensive, on obtient :

$$\Delta_r H_1^\circ = 3\Delta_f H^\circ(FeO) + \Delta_f H^\circ(CO_2) - \Delta_f H^\circ(Fe_3O_4) - \Delta_f H^\circ(CO) = 19,5 kJ \cdot mol^{-1}$$

Exercice : 1.5.3

1.3.3 Variation avec la température

1.3.3.1 Sans changement d'état

On dérive par rapport à la température l'enthalpie standard de réaction :

$$\frac{d\Delta_r H^0(T)}{dT} = \frac{d\left(\sum_i \nu_i H_{m,i}^0(T)\right)}{dT} = \sum_i \nu_i \frac{dH_{m,i}^0(T)}{dT}$$

Par définition : $\frac{dH_{m,i}^0(T)}{dT} = C_{P,m,i}^0(T)$

On obtient la **relation de Kirchhoff** :

La dérivée, par rapport à la température, de l'enthalpie standard de réaction est égale à la capacité thermique standard de réaction sous pression constante :

$$\frac{d\Delta_r H^0(T)}{dT} = \Delta_r C_P^0(T) \quad (14)$$

Remarque :

Pour calculer l'enthalpie standard d'une réaction à la température T_2 , connaissant celle à la température T_1 , il suffit donc d'intégrer la relation précédente.

Si l'on considère que $\Delta_r C_P^0$ est indépendant de la température (ce qui est généralement fait) sur un domaine de température $[T_1 : T_2]$, alors la relation précédente s'intègre en :

$$\Delta_r H^0(T_2) = \Delta_r H^0(T_1) + \Delta_r C_P^0(T_2 - T_1)$$

Approximation d'Ellingham :

L'enthalpie standard de réaction peut être considérée comme indépendante de la température en l'absence de changement d'état, alors :

$$\Delta_r C_P^0 \approx 0 \quad \text{et} \quad \Delta_r H^0 \approx cte$$

Exercice : 1.5.4

1.3.3.2 Avec un changement d'état

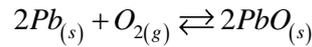
Un changement d'état se déroule à T et P constantes. Lors d'un changement d'état, le tracé de l'enthalpie standard de réaction en fonction de la température subit une discontinuité à la température du changement d'état égale à l'enthalpie molaire standard de changement d'état.

Les **enthalpies molaires standard de changement d'état** ne dépendent que de la température. On les retrouve dans les tables thermodynamiques pour les changements d'état suivants :

- la fusion : $S \rightleftharpoons L \Rightarrow \Delta_{fus} H^0 = L_{m,fus}^0 = H_{m,l}^0 - H_{m,s}^0$
- la vaporisation : $L \rightleftharpoons V \Rightarrow \Delta_{vap} H^0 = L_{m,vap}^0 = H_{m,v}^0 - H_{m,l}^0$
- la sublimation : $S \rightleftharpoons V \Rightarrow \Delta_{sub} H^0 = L_{m,sub}^0 = H_{m,v}^0 - H_{m,s}^0$

Exemple :

Soit la réaction d'oxydation en voie sèche du plomb solide :



On veut tracer l'évolution de $\Delta_r H^0$ en fonction de la température entre 298 K et 1000 K.

On dispose des données suivantes :

$$\Delta_r H^0(298K) = -443,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$T_{fus}(Pb) = 327^\circ C \quad \Delta_{fus} H(Pb) = 5,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$C_{p,m}^0(Pb_{(s)}) = 27 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1} \quad C_{p,m}^0(Pb_{(l)}) = 29 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$$

$$C_{p,m}^0(O_{2(g)}) = 32 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1} \quad C_{p,m}^0(PbO_{(s)}) = 49 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$$

- Entre 298 et 600 K (=327°C), le plomb est à l'état solide :

On utilise la relation de Kirchhoff :

$$\frac{d\Delta_r H^0(T)}{dT} = \Delta_r C_p^0(T) \Rightarrow \Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(298) + \Delta_r C_p^0(T - 298)$$

On suppose, ici, la capacité thermique standard de réaction à pression constante indépendante de la température avec :

$$\Delta_r C_p^0 = \sum_{i=1}^N \nu_i C_{p,m,i}^0 = 2C_{p,m}^0(PbO_{(s)}) - 2C_{p,m}^0(Pb_{(s)}) - C_{p,m}^0(O_{2(g)}) = 12 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta_r H^0(T) = -443,4 + 12.10^{-3}(T - 298) = -447 + 12.10^{-3}T \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$$

- A 600k, température de fusion du plomb, on a :

Avant la fusion :

$$\Delta_r H^0(600^-) = -439,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

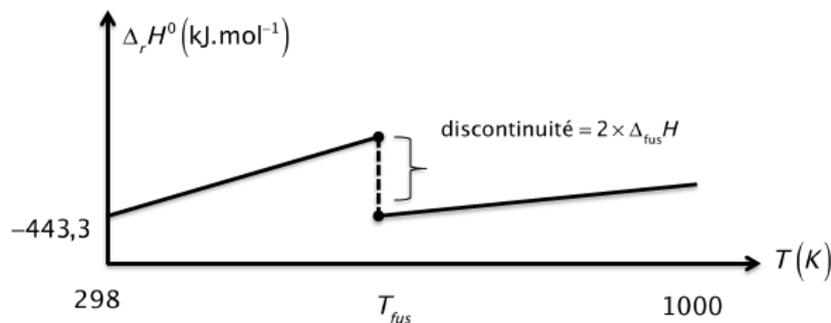
Après la fusion (en n'oubliant pas le coefficient stœchiométrique affecté au plomb) :

$$\Delta_r H^0(600^+) = \Delta_r H^0(600^-) - 2\Delta_{fus} H(Pb) = -450 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

- Entre 600 et 1000 K, le plomb est à l'état liquide :

On utilise la relation de Kirchhoff en utilisant cette fois-ci la capacité thermique molaire partielle standard à pression constante du plomb liquide :

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(600) + \Delta_r C_p^0(T - 600) \quad \text{avec} \quad \Delta_r C_p^0 = 2C_{p,m}^0(PbO_{(s)}) - 2C_{p,m}^0(Pb_{(l)}) - C_{p,m}^0(O_{2(g)}) \\ = -454,8 + 8.10^{-3} \text{ kJ.mol}^{-1}$$

**Exercice : 1.5.5**

1.4 Entropie standard de réaction

1.4.1 Lien avec la quantité de matière de réaction des espèces gazeuses

On calcule en général l'entropie standard de réaction à partir des entropies molaires partielles standard, comme le dit la loi de Hess :

$$\Delta_r S^0(T) = \sum_{i=1}^N \nu_i S_{m,i}^0(T)$$

Exemple :

On étudie la réaction de formation du dioxyde de carbone : $CO_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$

Son entropie standard de réaction s'écrit alors : $\Delta_r S^0 = S_m^0(CO_{2(g)}) - S_m^0(CO_{(g)}) - \frac{1}{2}S_m^0(O_{2(g)})$

Remarque :

Les ordres de grandeur des entropies molaires standard des corps purs sont distincts :

$$S_{m(s)}^0 < S_{m(l)}^0 < S_{m(g)}^0$$

Le sens physique de l'entropie nous permet de prévoir le signe et, même l'ordre de grandeur, de l'entropie standard d'une réaction :

- lorsque la somme des nombres stœchiométriques algébriques des espèces gazeuses est nulle, le « désordre » du système varie peu.

Par exemple : $C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} \Rightarrow \Delta_r n_{gaz} = \sum_i \nu_{i,gaz} = 0 \Rightarrow \Delta_r S^0 \approx 0$

- lorsque $\Delta_r n_{gaz} > 0$, le « désordre » augmente.

Par exemple : $C_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow CO_{(g)} \Rightarrow \sum_i \nu_{i,gaz} = \frac{1}{2} \Rightarrow \Delta_r S^0 > 0$

L'entropie molaire d'un gaz est de l'ordre de $200 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, on peut donc ici prévoir que :

$$\Delta_r S^0 \approx 100 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

-lorsque $\Delta_r n_{gaz} < 0$, le « désordre » diminue.

Par exemple : $CO_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} \Rightarrow \sum_i \nu_{i,gaz} = -\frac{1}{2} \Rightarrow \Delta_r S^0 < 0$

1.4.2 Variation avec la température

1.4.2.1 Sans changement d'état

On dérive par rapport à la température l'entropie standard de réaction :

$$\frac{d\Delta_r S^0(T)}{dT} = \frac{d\left(\sum_i \nu_i S_{m,i}^0(T)\right)}{dT} = \sum_i \nu_i \frac{dS_{m,i}^0(T)}{dT}$$

Par définition : $\frac{dS_{m,i}^0(T)}{dT} = \frac{C_{P,m,i}^0(T)}{T} \Rightarrow \frac{d\Delta_r S^0(T)}{dT} = \sum_i \nu_i \frac{C_{P,m,i}^0(T)}{T}$

On obtient la **relation de Kirchoff** :

La dérivée, par rapport à la température, de l'entropie standard de réaction est égale à la capacité thermique standard de réaction sous pression constante divisée par la température :

$$\frac{d\Delta_r S^0(T)}{dT} = \frac{\Delta_r C_p^0(T)}{T} \quad (15)$$

Remarque :

Pour calculer l'entropie standard d'une réaction à la température T_2 , connaissant celle à la température T_1 , il suffit donc d'intégrer la relation précédente.

Si l'on considère que $\Delta_r C_p^0$ est indépendant de la température (ce qui est généralement fait) sur un domaine de température $[T_1 : T_2]$, alors la relation précédente s'intègre en :

$$\Delta_r S^0(T_2) = \Delta_r S^0(T_1) + \Delta_r C_p^0 \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

Approximation d'Ellingham :

L'entropie standard de réaction peut être considérée comme indépendante de la température en l'absence de changement d'état, alors :

$$\Delta_r C_p^0 \approx 0 \quad \text{et} \quad \Delta_r S^0 \approx \text{cte}$$

Exercice : 1.5.6

1.4.2.2 Avec un changement d'état

Lors d'un changement d'état, le tracé de l'entropie standard de réaction en fonction de la température subit une discontinuité à la température du changement d'état égale à l'**entropie molaire standard de changement d'état**.

Les **entropies molaires standard de changement d'état** ne dépendent que de la température. On les retrouve dans les tables thermodynamiques pour les changements d'état suivants :

$$\begin{aligned} \text{- la fusion :} \quad S &\rightleftharpoons L \Rightarrow S_m^0 = \frac{L_{m,\text{fus}}^0}{T} \\ \text{- la vaporisation :} \quad L &\rightleftharpoons V \Rightarrow S_m^0 = \frac{L_{m,\text{vap}}^0}{T} \\ \text{- la sublimation :} \quad S &\rightleftharpoons V \Rightarrow S_m^0 = \frac{L_{m,\text{sub}}^0}{T} \end{aligned}$$

Exemple :

- Eau à 25°C sous 1 bar : son état stable est liquide.

$$S_m^0(298K) = \int_0^{273} C_{P,m(\text{glace})}^0 \frac{dT}{T} + \frac{L_{m(\text{fusion})}}{273} + \int_{273}^{298} C_{P,m(\text{eau})}^0 \frac{dT}{T}$$

Exercice : 1.5.7

A retenir et savoir faire :

- Connaître la définition d'une grandeur molaire standard, d'une grandeur standard de réaction et de formation
- Savoir faire un bilan enthalpique dans le cas d'un réacteur isobare
- Savoir calculer l'enthalpie standard de réaction à partir l'enthalpie standard de formation
- Savoir calculer les variations des grandeurs standards de réactions avec la température et lors d'un changement d'état
- Savoir faire le lien entre le signe de l'entropie standard de réaction et la somme des nombre stœchiométriques algébriques des espèces gazeuses