

Grandeurs de réactions et effets thermiques

L'objectif de ce chapitre est de mettre en application les grandeurs définies dans le chapitre précédent dans le cadre de la transformation chimique. On définira des grandeurs de réaction; certaines permettront de quantifier les effets thermiques intervenant lors de transformations chimiques.

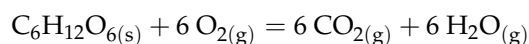
A. Rappels sur la transformation chimique

On rappelle ici le vocabulaire et quelques outils nécessaires à la description d'une transformation chimique.

- Un **système chimique** est le siège d'une ou plusieurs réactions chimiques. On appelle **constituant physico-chimique** du système une espèce dont l'état physique est précisé et qui n'intervient pas forcément dans la réaction chimique.

Exemple

Dans le cas de la combustion du glucose dans l'air, la réaction qui a lieu est la suivante :

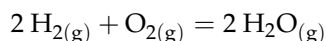


Le diazote $\text{N}_{2(g)}$ est un constituant physico-chimique du système, bien que ne réagissant pas.

- Les **paramètres d'état** permettent de décrire l'état d'un système. En plus de ceux utilisés en physique, on peut ajouter l'**avancement** de la réaction chimique ξ .
- Une transformation chimique se distingue d'une transformation physique par la modification des quantités de matières des constituants du système.
- Pour décrire une réaction chimique, on utilise des **coefficients stœchiométriques algébriques** ν_i , positifs pour les produits et négatifs pour les réactifs

Exemple

La réaction de formation de l'eau s'écrit :



Les coefficients stœchiométriques algébriques valent : $\nu_{\text{H}_2} = -2$, $\nu_{\text{O}_2} = -1$ et $\nu_{\text{H}_2\text{O}} = +2$.

- On a défini l'avancement ξ (mol), qui permet d'unifier les variations de quantités de matière des participants à la transformation chimique car

$$dn_i = \nu_i d\xi$$

Ainsi, $n_i = n_{i,0} + \nu_i \xi$.

- On peut réaliser un **tableau d'avancement**, qui permet de représenter l'évolution du système physico-chimique.

Exemple

Dans le cas de la formation de l'eau :

Constituant	$\text{H}_{2(g)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$
Instant initial	n_1	n_2	n_3
Instant t	$n_1 - 2\xi$	$n_2 - 1\xi$	$n_3 + 2\xi$

B. Grandeurs standard de réaction

B.1 Cas d'un fonction d'état X

A T et p , on démontre que, pour une fonction d'état X d'un système physico-chimique à plusieurs constituants, la différentielle pouvait s'écrire (voir la fonction G dans le chapitre C1) :

$$dX = \sum_i X_{m,i} dn_i$$

Or, dans une transformation chimique, les variations de quantité de matière dn_i des différents constituants ne sont pas indépendantes : $dn_i = \nu_i d\xi$. Ainsi,

$$dX = \sum_i X_{m,i} \nu_i d\xi = d\xi \sum_i X_{m,i} \nu_i$$

Définition C2.1 - Grandeur de réaction $\Delta_r X$

On définit la **grandeur de réaction** associée à la fonction d'état X , notée $\Delta_r X$, la quantité

$$\Delta_r X = \sum_i \nu_i X_{m,i}$$

Ainsi, la variation dX peut s'exprimer :

$$dX = \Delta_r X d\xi$$

Remarques

- Si les constituants sont pris dans leur état standard, à la température T , alors on définit la grandeur standard de réaction $\Delta_r X^\circ$ définie à partir des grandeurs molaires standard partielles $X_{m,i}^\circ$:

$$\Delta_r X^\circ = \sum_i \nu_i X_{m,i}^\circ$$

- L'écriture $dX = \Delta_r X d\xi$ implique que $\Delta_r X = \left. \frac{\partial X}{\partial \xi} \right|_{T,p}$
- Pour déterminer la variation ΔX de X au cours d'une transformation où ξ passe de 0 à ξ_f , il suffit de sommer tous les dX par un calcul intégral :

$$\Delta X = \int_0^{\xi_f} \Delta_r X d\xi$$

- L'opérateur Δ_r est parfois appelé opérateur de LEWIS.

B.2 Enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$

Il suffit d'appliquer les résultats précédents à la fonction enthalpie H .

Définition C2.2 - Enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$

On définit l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$, la grandeur exprimée en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$:

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i H_{m,i}^\circ$$

Ainsi, dans les conditions standard, la variation dH peut s'exprimer :

$$dH = \Delta_r H^\circ d\xi$$

En MP, l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ est considérée indépendante de la température. D'autres propriétés de cette enthalpie standard de réaction seront développées dans les parties suivantes.

B.3 Entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$

Il suffit d'appliquer les résultats précédents à la fonction entropie S .

Définition C2.3 - Entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$

On définit l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$, la grandeur exprimée en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$:

$$\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S_{m,i}^\circ$$

Ainsi, dans les conditions standard, la variation dS peut s'exprimer :

$$dS = \Delta_r S^\circ d\xi$$

Le signe de l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$ est directement lié au désordre occasionné par la transformation chimique. Or, on sait que l'état gazeux est un état fortement désordonné, comparé aux états condensés. Ainsi, l'augmentation du désordre est liée à la variation du nombre de moles de gaz causé par la transformation chimique.

Propriété C2.1 - Signe de l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$

Si la quantité de matière gazeuse augmente au cours d'une transformation, alors l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$ est positive.

$$n_{\text{gaz}} \nearrow \Leftrightarrow \Delta_r S^\circ > 0$$

Au contraire, si la quantité de matière gazeuse diminue au cours d'une transformation, alors l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$ est négative.

$$n_{\text{gaz}} \searrow \Leftrightarrow \Delta_r S^\circ < 0$$

En MP, l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$ est aussi considérée indépendante de la température.

B.4 Enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$

On peut appliquer les résultats précédents à la fonction enthalpie libre G . Cependant, dans le chapitre précédent, on a défini les enthalpies libres molaires $G_{m,i}$ comme étant les potentiels chimiques μ_i . Ainsi, $\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ$.

De plus, l'enthalpie libre G est définie comme $G = H - TS$. On a donc une autre expression de l'enthalpie libre standard de réaction : $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$.

Définition C2.4 - Enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$

On définit l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G^\circ$, la grandeur exprimée en J.mol^{-1} :

$$\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ \quad \text{ou} \quad \Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$$

Ainsi, dans les conditions standard, la variation dG peut s'exprimer :

$$dG = \Delta_r G^\circ d\xi$$

Comme les enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ et entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$ sont considérées indépendantes de la température (approximation d'ELLINGHAM), l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$ est une fonction affine de la température.

C. Déterminer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$?

La méthode consistant à utiliser les enthalpies molaires partielles standard $H_{m,i}^\circ$ est rarement utilisée. En effet, les données fournies par les tables thermodynamiques sont les enthalpies standard de formation.

C.1 État standard de référence d'un élément chimique

On rappelle que le terme élément chimique caractérise un élément présent dans le tableau périodique de MENDELEËV.

Définition C2.5 - État standard de référence d'un élément chimique

L'état standard de référence d'un élément chimique à une température T est l'état standard du corps pur simple (= constitué uniquement de cet élément chimique), dans son état physique le plus stable à cette température, sous la pression de $p = 1 \text{ bar}$.

Exemples

- ① On peut parler de l'état standard de référence de l'élément oxygène O. En l'occurrence, le corps pur simple associé est le dioxygène O_2 : l'état standard de référence de l'oxygène O est donc le dioxygène O_2 .
- ② L'état standard de référence du carbone est le carbone graphite (et non diamant), et ce quelque soit la température.
- ③ Parler de l'état standard de référence de l'eau H_2O n'a aucun sens.

C.2 Réaction de formation et enthalpie standard de formation

Définition C2.6 - Réaction de formation d'une espèce chimique

La réaction de formation d'une espèce chimique, à une température T et dans un état physique donné, est la réaction au cours de laquelle **1 mol de ce corps** dans son état standard est formée, **à partir des corps purs simples correspondants pris dans leur état de référence**.

$C_{(gr)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)}$	O	
$CO_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} = CO_{2(g)}$	N	CO ne peut pas être un état de référence.
$2Ca_{(s)} + O_{2(g)} = 2CaO_{(s)}$	N	Il ne faut former qu'un seul CaO
$C_{(diamant)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)}$	N	$C_{(diamant)}$ n'est pas l'état standard de C

Définition C2.7 - Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ d'une espèce chimique

L'enthalpie standard de formation d'une espèce chimique B, notée $\Delta_f H^\circ(B)$ ou $\Delta_f H_B^\circ$ est l'enthalpie standard de la réaction de formation :

$$\Delta_f H^\circ(B) = \Delta_r H^\circ(\text{de la réaction de formation de B})$$

Remarques

- Une conséquence est que les enthalpies standard de formation des corps purs simples dans leur état standard sont nulles :

$$\Delta_f H^\circ(\text{Corps purs simples dans leur état de référence}) = 0$$

- Les enthalpies standard de formation $\Delta_f H^\circ$ se déduisent des mesures effectuées par calorimétrie. Ce sont ces grandeurs qui figurent dans les tables thermodynamiques. Les tables de données fournissent les enthalpies de formation $\Delta_f H^\circ$ à 298 K.

$CO_{2(g)}$	$CO_{(g)}$	$NO_{(g)}$	$NH_{3(g)}$	$CH_{4(g)}$	$O_{2(g)}$	$O_{3(g)}$	$C_{(graphite)}$
-393,52	-110,58	90,32	-45,91	-74,90	0	142,12	0
$H_2O_{(l)}$	$H_2O_{(g)}$	$HF_{(l)}$	$HF_{(g)}$	$HCl_{(g)}$	$H_{2(g)}$	$C_6H_{6(g)}$	$C_{(diamant)}$
-285,10	-241,80	-299,80	-271,10	-92,31	0	82,96	1,92

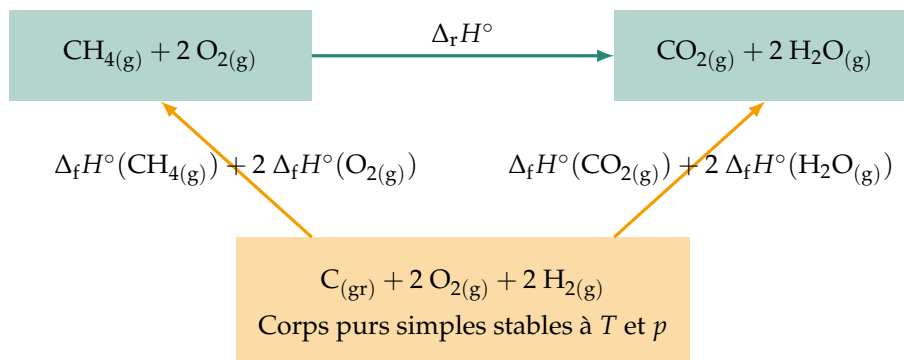
FIGURE 1 – $\Delta_f H^\circ$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ issues d'une table thermodynamique

C.3 Loi de HESS

La loi de HESS permet de déterminer l'enthalpie standard d'une réaction $\Delta_r H^\circ$ à partir des enthalpies standard de formation $\Delta_f H_i^\circ$ des participants à la réaction, qui sont les grandeurs figurant dans les tables thermodynamiques.

Pour démontrer ce résultat, on utilise la caractéristique de l'enthalpie d'être une fonction d'état. Pour favoriser la compréhension de cette démonstration, on peut tracer un cycle de HESS.

Prenons l'exemple de la combustion du méthane :



Résultat C2.1 - Loi de HESS

On peut déterminer l'enthalpie standard d'une réaction $\Delta_r H^\circ$ à partir des enthalpies standard de formation $\Delta_f H_i^\circ$ des participants i à la réaction grâce à la loi de HESS :

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

D. Effets thermiques pour une transformation isobare

D.1 Equivalence énergie thermique / variation d'enthalpie.

On montre en thermodynamique (voir cours physique) que la variation d'enthalpie au cours d'une transformation isobare s'identifie à l'énergie thermique dégagée au cours de la transformation :

$$\Delta H = Q_p$$

La détermination de ΔH permet donc de connaître l'énergie thermique échangée entre un système physico-chimique et l'extérieur au cours d'une transformation chimique isobare.

Toutes les transformations se déroulant dans un réacteur « à l'air libre » peuvent être considérées isobares.

D.2 Détermination de l'énergie thermique échangée

On a montré précédemment que, pour déterminer la variation ΔH de H au cours d'une transformation où ξ passe de 0 à ξ_f , il suffit de sommer tous les dH par un calcul intégral :

$$\Delta H = \int_0^{\xi_f} \Delta_r H^\circ d\xi$$

Si l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ est constante au cours de la transformation (ce sera toujours le cas en MP), alors le calcul intégral est facilité :

$$Q_p = \Delta H = \Delta_r H^\circ \int_0^{\xi_f} d\xi = \Delta_r H^\circ \xi_f$$

Résultat C2.2 - Transfert thermique et transformation chimique

Dans le cas d'une transformation isobare dont l'avancement passe de 0 à ξ_f et en considérant que l'enthalpie standard de formation $\Delta_r H^\circ$ est constante, l'énergie thermique Q_p échangée par le système physico-chimique avec l'extérieur vaut :

$$Q_p = \Delta_r H^\circ \xi_f$$

D.3 Signe du transfert thermique

Comme montré grâce au calcul précédent, le signe du transfert thermique Q_p est directement lié au signe de l'enthalpie (standard) de réaction $\Delta_r H^\circ$.

Propriété C2.2 - Signe de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$

Trois cas sont envisageables :

- ▶ si $\Delta_r H^\circ < 0$, la réaction dégage de l'énergie thermique. On dit qu'elle est **exothermique**.
- ▶ si $\Delta_r H^\circ > 0$, la réaction absorbe de l'énergie thermique. On dit qu'elle est **endothermique**.
- ▶ si $\Delta_r H^\circ = 0$, la réaction n'échange pas d'énergie thermique. On dit qu'elle est **athermique**.

Cette propriété de l'enthalpie standard de réaction est indépendante des conditions de température et de pression.

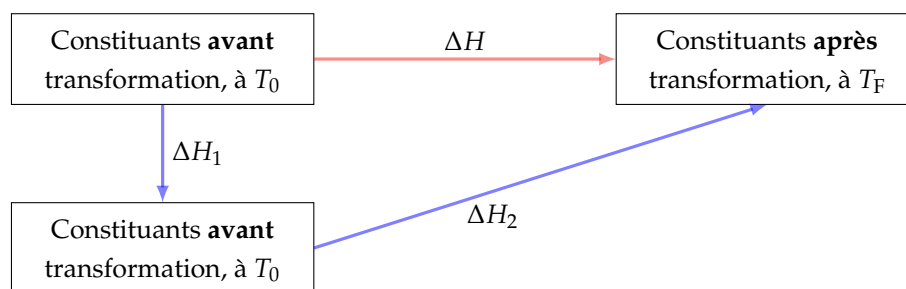
D.4 Température finale dans un réacteur adiabatique

D.4.1 Méthode

Les mesures d'enthalpie de réaction se réalisent dans une enceinte adiabatique, et on supposera la transformation isobare.

On s'intéresse à une transformation chimique qui se déroule dans un système physico-chimique. A l'instant initial, la température vaut T_0 et la température évolue vers une température finale T_F . Le raisonnement consiste à considérer que la transformation a lieu en deux étapes :

- la première où la transformation a lieu à T_0 ;
- la seconde où aucune transformation chimique n'a lieu, mais où les constituants du système voient leur température passer de T_0 à T_F .



Au cours de la première étape, la variation d'enthalpie du système ΔH_1 est exprimée grâce à l'enthalpie standard de réaction et l'avancement de la réaction :

$$\Delta H_1 = \Delta_r H^\circ \xi$$

Pendant la seconde étape, il faut exprimer la variation d'enthalpie ΔH_2 du système qui voit sa température passer de T_0 à T_F . Pour cela, il est nécessaire de connaître les $C_{p_{m,j}}$ de chaque constituant j du système après que la transformation chimique a eu lieu. Chaque constituant j est présent avec une quantité de matière n_j :

$$\Delta H_2 = \sum_j n_j C_{p_{m,j}} (T_F - T_0)$$

Comme l'enthalpie est une fonction d'état, la variation d'enthalpie globale du système vaut :

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

Or le réacteur est adiabatique ($Q = 0$) et ne reçoit aucun travail utile ($W_u = 0$), donc le premier principe indique que

$$\Delta H = 0 = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

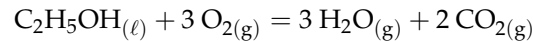
La connaissance de l'enthalpie standard de réaction permet d'évaluer la température finale du système. Au contraire, la connaissance de la température finale (mesure) permet de déterminer l'enthalpie standard de formation.

Remarque

La température finale T_F dans un réacteur adiabatique est souvent appelée **température de flamme**.

D.4.2 Exemple de la combustion de l'éthanol dans l'air

On cherche à **déterminer la température de flamme** T_F après la réaction de combustion de l'éthanol $C_2H_5OH_{(\ell)}$ dans l'air. Cette réaction est totale et considérée adiabatique. On considère que le mélange initial est stœchiométrique. Enfin, on donne l'équation-bilan de la réaction de combustion :



On donne l'enthalpie standard de la réaction $\Delta_r H^\circ = -1235 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et les capacités thermiques molaires suivantes :

Espèces	$CO_{2(g)}$	$N_{2(g)}$	$H_2O_{(g)}$
$C_{p,m}^\circ$ en $J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1}$	37,1	29,6	33,6