

Premier Principe

I. L'état standard

1 - Etat standard de référence

◆ Définition :

L'état standard d'un composé est défini pour chaque température T et correspond à son état physique stable sous cette température T à la pression standard : $P^\circ = 1 \text{ bar}$.

Exemples :

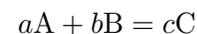
- état standard de l'oxygène à 298 K : $\text{O}_{2(g)}$;
- état de standard de l'eau à 298 K : $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$;
- état de standard de l'eau à 400 K : $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$.

2 - Réaction standard

◆ Définition :

La réaction standard est une réaction supposée totale à la température T considérée pour laquelle tous les différents constituants ont été introduits sous leur état standard dans les proportions stoechiométriques.

Dans la suite de ce cours nous considérerons la réaction standard type suivante où a mol d'un composé A et b mol de B réagissent totalement pour donner c mol de C :



Le tableau d'avancement associé à cette réaction est :

	aA	+	bB	=	cC
EI	a		b		0
EF	$a - ax$		$b - bx$		cx

Pour la réaction standard, l'avancement est donc de $x = 1 \text{ mol}$.

Remarque 1 :

L'écriture conventionnelle d'une réaction peut se mettre sous la forme :

$$0 = cC - aA - bB$$

de sorte que les coefficients stoechiométriques soient algébriques

3 - Enthalpie standard de réaction**Définition :**

L'**enthalpie standard de réaction** ($\Delta_r H^\circ$) est l'énergie reçue par la réaction standard pour que la température reste constante lors de la réaction chimique.

$$Q(T) = x \times \Delta_r H^\circ(T) \text{ avec } x = 1 \text{ mol}$$

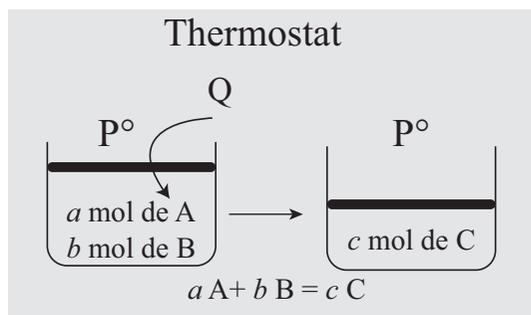


FIGURE 1.1 – Principe de la réaction standard

On distingue donc deux types de réactions :

- les réactions **endothermiques** qui nécessitent de l'énergie pour maintenir une température constante : $\Delta_r H^\circ > 0$;
- les réactions **exothermiques** qui doivent évacuer de l'énergie pour maintenir une température constante $\Delta_r H^\circ < 0$.

Si la réaction chimique est incomplète, l'énergie reçue est proportionnelle à l'avancement (pour $x \neq 1$).

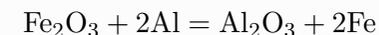


FIGURE 1.2 – Exemple de soudure entre deux rails (d'après wikipédia)

FIGURE 1.3 – Démonstration de réaction exothermique : aluminothermie

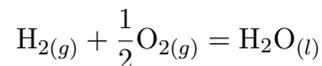
Remarque 2 :

L'**aluminothermie** consiste à utiliser une réaction très exothermique pour souder les rails de chemin de fer à partir d'un mélange de poudre d'hématite (un oxyde de fer rouge). Ce mélange est fréquemment nommé **thermite** dans les pays anglo-saxons.

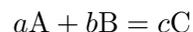
**4 - Loi de Hess**

Une enthalpie de formation est l'enthalpie de réaction de formation d'une espèce chimique à partir de ces éléments constitutifs pris dans leur état standard de référence.

Exemple : Pour $\text{H}_2\text{O}(l)$ à 298 K, les éléments constitutifs sont H et O, présents sous la forme $\text{H}_2(g)$ et $\text{O}_2(g)$ dans leur état standard de référence. La réaction de formation est donc :



Les enthalpies de formation de chaque espèce chimique ont été mesurées ou évaluées et sont répertoriées dans les données d'une épreuve. Considérons une réaction type de la forme



l'enthalpie standard de réaction est donnée à partir des enthalpies standards de formation

$$\Delta_r H^\circ = c\Delta_f H^\circ(C) - \Delta_f H^\circ(B) - a\Delta_f H^\circ(A)$$

Convention : l'enthalpie de formation d'un corps pur simple dans son état standard est nulle.

Exemples : à 298 K : $\Delta_f H^\circ \text{O}_2(g) = \Delta_f H^\circ \text{N}_2(g) = \Delta_f H^\circ \text{C}_s = 0$

Exemple 1 On donne les enthalpies standard de formation à 298 K :

- oxyde ferrique $\text{Fe}_2\text{O}_3(s)$: $\Delta_f H^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3(s)) = -824 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- alumine, $\text{Al}_2\text{O}_3(s)$: $\Delta_f H^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3(s)) = -1670 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;

1 - Écrire les équations de réaction associées à la formation de chacun de ces oxydes.

2 - Calculer l'enthalpie standard de la réaction d'aluminothermie correspondant à la réaction entre l'oxyde de fer $\text{Fe}_2\text{O}_3(s)$ et l'aluminium à 298 K.

Exemple 2 On donne les enthalpies standard de formation à 298 K :

- du chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2 : $\Delta_f H^\circ(\text{SO}_2\text{Cl}_2) = -390 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- du dioxyde de soufre SO_2 : $\Delta_f H^\circ(\text{SO}_2) = -297 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Calculer l'enthalpie standard de la réaction de dissociation de SO_2Cl_2 en dioxyde de soufre et dichlore à 298 K. (Tous ces composés sont gazeux).

5 - Changement d'état

▲ Définition :

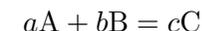
Lors d'un changement d'état, on définit l'enthalpie et l'entropie standard de changement d'état à la température T sous la pression standard P° par

$$\begin{cases} \Delta_{fus} H^\circ = L_{fus}^\circ & \text{et} & \Delta_{fus} S^\circ = L_{fus}^\circ / T_{fus} \\ \Delta_{vap} H^\circ = L_{vap}^\circ & \text{et} & \Delta_{vap} S^\circ = L_{vap}^\circ / T_{vap} \\ \Delta_{sub} H^\circ = L_{fus}^\circ & \text{et} & \Delta_{sub} S^\circ = L_{sub}^\circ / T_{sub} \end{cases}$$

II. Température de flamme adiabatique

1 - Réaction totale

Considérons la réaction type suivante effectuée dans un réacteur calorifugé.



Les réactifs A et B ont été introduits dans les proportions stoechiométriques à la température T_1 sous P° . La réaction est supposée totale, on obtient alors c mol de C et à la température T_2 .

L'enthalpie étant une fonction d'état, on décompose la transformation suivant le chemin suivant :

- réaction isotherme à T_1 ;
- chauffage des produits de réactions de T_1 à T_2 .

La transformation étant adiabatique, on obtient $\Delta H_{\text{tot}} = 0$. L'enthalpie étant une fonction d'état, la décomposition de la réaction permet d'écrire :

$$\Delta H_{\text{tot}} = 0 = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

d'où $\xi \Delta_r H^\circ + c C_{P,m}^\circ(C) \times (T_2 - T_1) = 0$

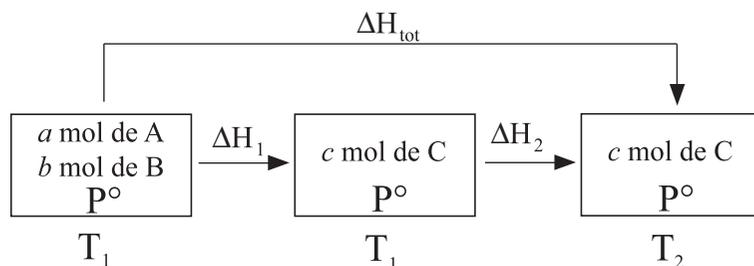


FIGURE 1.4 – Chemin fictif pour la température de flamme adiabatique

Cette relation permet ainsi de relier l'élévation de température à l'enthalpie standard de réaction, avec $\xi = 1$

$$T_2 - T_1 = \frac{-\Delta_r H^\circ}{c C_{p,m}^\circ(C)}$$

On remarque ainsi que si la réaction est endothermique, $\Delta_r H^\circ > 0$ et la température finale est plus faible que la température initiale ($T_2 - T_1 < 0$). Inversement, pour une réaction exothermique ($\Delta_r H^\circ < 0$), on observe une élévation de température pour une réaction adiabatique.

2 - Réaction non standard



Exemple

3

Un chalumeau est alimenté en dihydrogène et dioxygène à la température de 298 K.

1 - Écrire la réaction de combustion du dihydrogène avec des coefficients stoechiométriques entiers et minimaux et déterminer son enthalpie standard de réaction.

2 - Calculer la température de flamme adiabatique du chalumeau alimenté dans les proportions stoechiométriques.

3 - Si le chalumeau est alimenté avec de l'air et du dihydrogène : (2 mol de H_2 , 1 mol de O_2 et 4 mol de N_2) quelle est alors la température de flamme ?

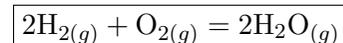
Données : à 298 K

- $C_{p,m}^\circ(N_2) = 29 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$;



- $C_{p,m}^\circ(H_2O) = 34 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$;
- $\Delta_f H^\circ(H_2O_{(g)}) = -241,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$

La réaction de combustion est :



L'enthalpie standard de réaction associée est d'après la loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ = 2 \times \Delta_f H^\circ(H_2O_{(g)}) - 0 - 0 = -483,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

2 - L'enthalpie étant une fonction d'état, décomposons la transformation en deux avec

- (1) réaction chimique à température constante ;
- (2) chauffage des produits de réaction pour obtenir la température finale.

On en déduit que

$$\Delta H_1 = (1 \text{ mole}) \times \Delta_r H^\circ \quad \text{et} \quad \Delta H_2 = (2 \text{ mole}) \times C_{p,m}^\circ(H_2O)(T_F - T_I)$$

La transformation globale étant adiabatique : $\Delta H_{tot} = 0$

$$\text{d'où} \quad \Delta_r H^\circ + 2C_{p,m}^\circ(H_2O)(T_F - T_I) = 0$$

$$\text{soit} \quad T_F = T_I - \frac{\Delta_r H^\circ}{2C_{p,m}^\circ(H_2O)}$$

A.N. :

$$T_F = 7400 \text{ K}$$

Cette température est bien évidemment impossible à obtenir du fait d'une combustion incomplète.

3 - L'enthalpie étant une fonction d'état, décomposons la transformation en deux avec

- (1) réaction chimique à température constante ;
- (2) chauffage des produits de réaction : H_2O et N_2 pour obtenir la température finale.

On en déduit que

$$\Delta H_1 = (1 \text{ mole}) \times \Delta_r H^\circ \quad \text{et} \quad DH_2 = (2 \text{ moles} \times C_{p,m}^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 4 \text{ moles} \times C_{p,m}^\circ(\text{N}_2))(T_F - T_I)$$

La transformation globale étant adiabatique : $\Delta H_{tot} = 0$

d'où
$$\Delta_r H^\circ + 2C_{p,m}^\circ(\text{H}_2\text{O})(T_F - T_I) = 0$$

soit
$$T_F = T_I - \frac{\Delta_r H^\circ}{2C_{p,m}^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 4C_{p,m}^\circ(\text{N}_2)}$$

A.N. : $T_F = 2960 \text{ K}$

3 - Mesure calorimétrique



Exemple

On introduit un volume de $V_1 = 100 \text{ mL}$ de soude (Na^+, OH^-) de concentration $c_1 = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$ dans un calorimètre de capacité thermique $C_{cal} = 100 \text{ J.K}^{-1}$. La température de l'ensemble est alors de $\theta_1 = 20,0^\circ\text{C}$. On ajoute un volume $V_2 = 100 \text{ mL}$ d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+, \text{Cl}^-$) de concentration $c = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$ à la température $\theta_2 = \theta_1$. On note c_{eau} la capacité thermique massique de l'eau liquide et $\theta_f = 26,1^\circ$ la température finale une fois la réaction effectuée.



4

1 - Établir la réaction susceptible de se produire. Calculer sa constante de réaction et conclure.

2 - Déterminer l'avancement x de la réaction.

3 - Exprimer puis calculer l'enthalpie standard de réaction en fonction des masses m_1 et m_2 et des températures.

Données :

- Produit ionique de l'eau $K_e = 10^{-14}$;
- masse volumique de l'eau : $\rho = 1,0 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$;
- capacité thermique massique de l'eau : $c_p = 4,18 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$

1 - La réaction attendue est :



Sa constante réaction est : $K = 1/K_e = 10^{14}$, la réaction est totale.

2 - Le tableau d'avancement est donné par :

	H_3O^+	+	HO^-	=	$2\text{H}_2\text{O}$
EI	$c_1 V_1$		$c_2 V_2$		-
EF	$c_1 V_1 - x$		$c_2 V_2 - x$		-

Les proportions stoechiométriques sont respectées, l'avancement est donc de

$$x = c_1 V_1 = 0,1 \text{ mol}$$

3 - L'enthalpie étant une fonction d'état, décomposons la transformation en deux avec

- (1) réaction chimique à température constante ;
- (2) chauffage des produits de réaction et du calorimètre.

On en déduit que

$$\Delta H_1 = x \times \Delta_r H^\circ \quad \text{et} \quad DH_2 = \left((m_1 + m_2)c_p(\text{H}_2\text{O}) + C_{cal} \right) (\theta_f - \theta_1)$$

La transformation globale étant adiabatique : $\Delta H_{tot} = 0$

d'où
$$x \Delta_r H^\circ + \left((m_1 + m_2)c_p(\text{H}_2\text{O}) + C_{cal} \right) (\theta_f - \theta_1) = 0$$

soit
$$\Delta_r H^\circ = \frac{\left((m_1 + m_2)c_p(\text{H}_2\text{O}) + C_{cal} \right) (\theta_f - \theta_1)}{x}$$

A.N. : $\Delta_r H^\circ = -57 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Remarque : l'enthalpie standard de réaction est négative ce qui est cohérent avec une augmentation de température pour une réaction exothermique.

Temporary page!

\LaTeX was unable to guess the total number of pages correctly. As there was some unprocessed data that should have been added to the final page this extra page has been added to receive it.

If you rerun the document (without altering it) this surplus page will go away, because \LaTeX now knows how many pages to expect for this document.