

J.COURTIN

PSI — LYCÉE V.HUGO

Premier Principe de la Thermodynamique appliqué aux Transformations chimiques

Objectifs :

- T_f° monobare
- Enthalpie standard de réaction
- Réactions endothermique et exothermique

Pré-requis :

- Thermodynamique : **physique 1ère année**
- Revoir toutes les T_f° (dont monobare monotherme)
- Revoir tous les bilans pour les phases denses et le GP
- Avancement ξ d'une réaction.

I - Révision de thermodynamique — Physique de 1ère année

1 - Rappels de première année

α - Définition physique de la thermodynamique :

La thermodynamique est l'étude de l'évolution de l'état d'équilibre d'un système physique à travers l'échange de travail et de chaleur sous différentes formes. Cet état n'est décrit que par un petit nombre de variables d'état macroscopiques.

Les exemples d'états sont multiples :

- Thermodynamique des fluides (pompe à chaleur, machine frigorifique, moteur).
- Magnétisme (transition de phase ferromagnétique / paramagnétique).
- Supraconductivité (transition de phase entre l'état normal et l'état supraconducteur).
- Astrophysique (cosmologie, thermodynamique stellaire).
- Cristallographie (transition de phase fer α cubique à fer γ cubique face centrées).

Les variables d'état décrivant le système à l'équilibre peuvent être *intensives* ou *extensives*.

Indépendantes de
la taille du système
(ex : T, P, μ)

Proportionnelles à la
quantité de matière du
système (ex : V, q, U)

β - Un système en transformation chimique (réaction) peut être décrit par la thermodynamique :

Quantités de matière n_i des composants (en mol)

Avancement de réaction ξ (en mol)

} variables d'état extensives décrivant l'évolution du système

[RQ : Système fermé \Rightarrow variation des n_i sans échange de matière avec l'extérieur]

γ - Premier principe de la thermodynamique :

Formulation :

(Par coeur)

Pour tout système fermé, il existe une fonction d'état extensive U appelée énergie interne telle que l'énergie totale E_{tot}

du système soit conservative : $E_{\text{tot}} = E_m + U$ avec $E_m = E_c + E_p$

et $U = E_{c_micro} + E_{p_int}$

Écritures :

$$\Delta E_{\text{tot}} = \Delta E_c + \Delta E_p + \Delta U = W + Q \quad (\text{sous forme de bilan})$$

$$dE_{\text{tot}} = dE_c + dE_p + dU = \delta W + \delta Q \quad (\text{sous forme différentielle})$$

Le premier principe, en pratique : on s'intéressera le plus souvent à des systèmes fermés immobiles , c'est à dire tels que $E_{\text{tot}} = U$.

L'écriture du premier principe se réduit alors à :

$$\Delta U = W + Q \quad \text{ou} \quad dU = \delta W + \delta Q$$

δ - Fonction enthalpie H :

A tout système thermodynamique est également associée une **fonction d'état extensive** appelée **enthalpie H** : $H = U + PV$

Propriété importante : $\forall T_f^\circ \text{ monobare } \Delta H = Q$

2 - Grandeur de réaction et avancement

On considère un système qui est le siège d'une réaction chimique unique sous la forme :

avec ν_i les coefficients stoechiométriques et A_i les espèces chimiques.

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

[$\nu_i < 0$ réactifs et $\nu_i > 0$ les produits]

Propriété : soit n_i la quantité de matière de l'espèce i : $n_i = n_{i_0} + \nu_i \xi$ avec ξ l'avancement de réaction

$$\Delta n_i = \nu_i \xi$$

ξ : La variable de De Donder !

$$\xi = \frac{n_i - n_{i_0}}{\nu_i} \quad \forall i$$

Soit Z une grandeur thermodynamique [U, H, S, G ou autre] :

On peut utiliser les **grandeurs molaires partielles** $Z_{m,i} \equiv \frac{Z_i}{n_i}$ pour obtenir l'évolution de la grandeur en fonction de l'avancement ξ de la réaction

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

Soit ici à **T et P** fixées : $dZ = \sum_i \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i$ et avec $dn_i = \nu_i d\xi$

on obtient donc : $dZ = \left(\sum_i \nu_i Z_{m,i} \right) d\xi = \Delta_r Z d\xi$ avec $\Delta_r Z \equiv \sum_i \nu_i Z_{m,i}$

Rq : extensivité $\Rightarrow Z_{m,i} \equiv \frac{Z_i}{n_i} = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$

La stoechiométrie de la réaction et son avancement permettent en quelque sorte de remplacer les N variables n_i par ξ : $Z(T, P, n_i) = Z(T, P, \xi)$

On introduit donc l'opérateur d'évolution par rapport à l'avancement : $\Delta_r(\cdot) \equiv \left(\frac{\partial \cdot}{\partial \xi} \right)_{T, P}$ qui est appelé **opérateur de Lewis**.

Soit pour une transformation monobare et monotherme : $dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial \xi} \right)_{T, P} d\xi = \Delta_r Z d\xi$ ainsi $\Delta Z = Z_\xi - Z_0$ ou encore $\Delta Z = \int_0^\xi \Delta_r Z d\xi$

Dans certains cas on peut supposer que $Z_{m,i}$ est indépendant de ξ [c'est le cas de U et H] on raisonne toujours à T et P fixées :

$$\Delta Z = \sum_i \Delta n_i Z_{m,i} \quad \text{or} \quad \Delta n_i = \nu_i \xi \quad \text{soit} \quad \Delta Z = \left(\sum_i \nu_i Z_{m,i} \right) \xi = \Delta_r Z \xi \quad \text{avec} \quad \Delta_r Z \equiv \sum_i \nu_i Z_{m,i}$$

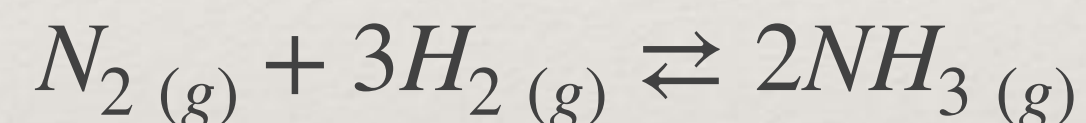
Attention toutefois :
 - l'hypothèse $\Delta_r Z$ indépendant de ξ : vraie pour U et H mais faux pour G et S ou même simplement pour V
 - Autre PB : ne pas confondre la fraction molaire partielle $Z_{m,i}$ avec $Z_{m,i}^*$ du corps pur

Exemples : Mélange d'eau et d'éthanol \rightarrow les volumes molaires partielles $V_{m,i}$ dépendent de la composition n_{eau} et $n_{ethanol}$
 Ainsi le volume V du mélange vérifie : $V < V_{eau} + V_{ethanol}$ car le mélange est plus dense soit $V_{m,eau} < V_{m,eau}^*$

En revanche les volumes molaires des Gaz Parfaits purs ou en mélange valent toujours $V_{m,i} = \frac{RT}{P}$

(ce dernier point est très utilisé dans les exos concours)

Application directe :



Synthèse de l'ammoniac

- Dresser le tableau d'avancement
- $\Delta H, \Delta V$
- $\Delta_r H, \Delta_r V$
- $\Delta_r \nu$

Exercice d'application — préparation d'un mélange eau - méthanol à 40 %

Soit une solution de très grand volume constituée d'eau et de méthanol, de titre molaire $x_1 = 0,4$ en méthanol.

- Si on ajoute 1 mol de méthanol : le volume s'accroît de 39,00 mL.
- Si on ajoute 1 mol d'eau : le volume s'accroît de 17,35 mL.

a - Déterminer le volume de la solution renfermant 0,4 mol d'alcool et 0,6 mol d'eau. Conclure.

On donne à présent les volumes molaires des corps purs :

- méthanol : $V_{m,1}^* = 40,5 \text{ mL/mol}$
- eau : $V_{m,2}^* = 18,0 \text{ mL/mol}$

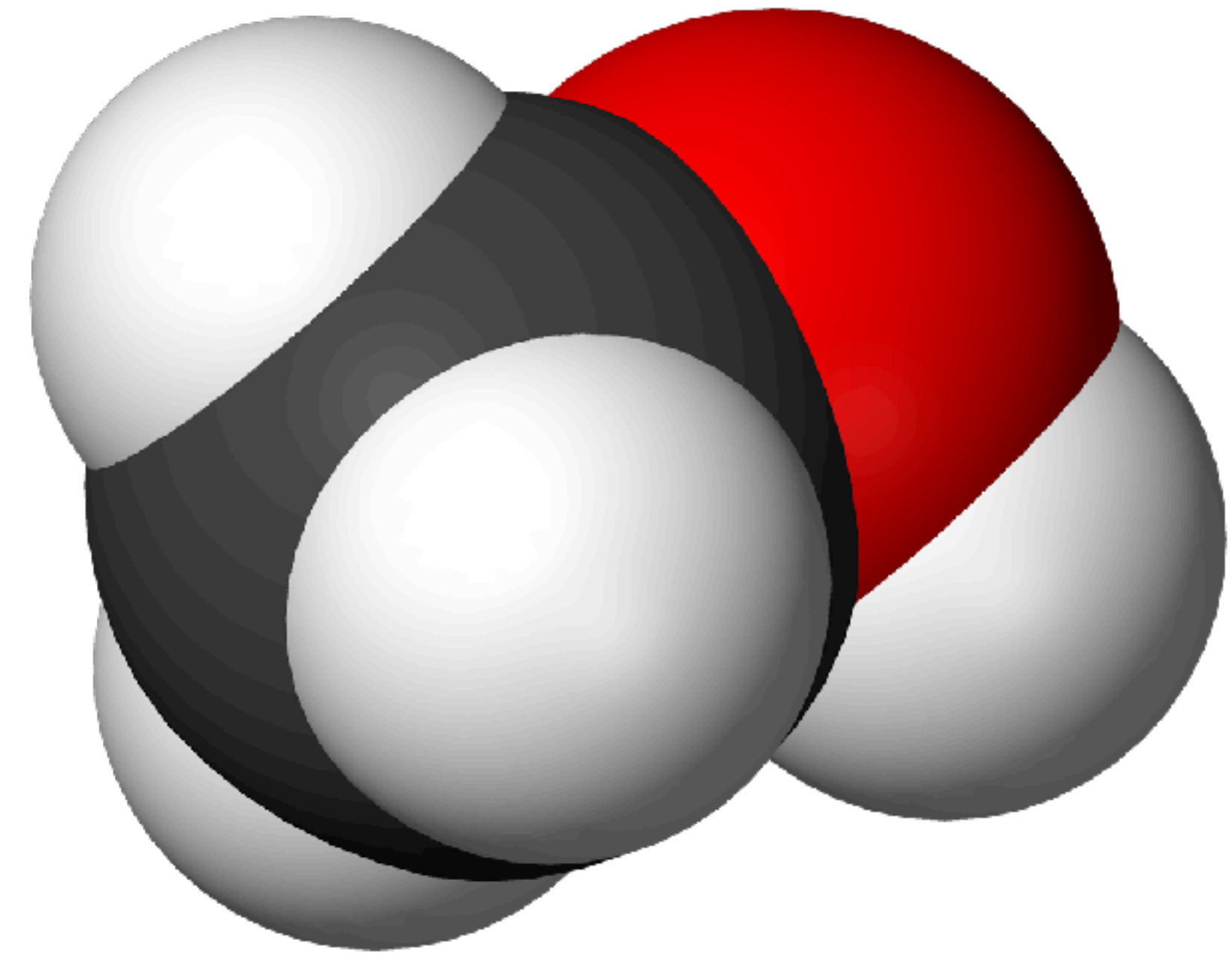
b - Que peut-on en déduire concernant le volume du mélange ?

Le méthanol (ou alcool méthylique, carbinol, alcool de bois, naphte de bois ou esprit de bois) est un composé organique de formule : CH3OH (souvent abrégé en MeOH).

C'est le plus simple des alcools. Il se présente sous la forme d'un liquide léger, volatil, incolore, inflammable, toxique ayant une odeur caractéristique, plus douce et sucrée que celle de l'éthanol (alcool éthylique).

À température ambiante, ce liquide polaire sert d'**antigel** (pour liquide de refroidissement par exemple), de **solvant**, de **carburant** (en aéromodélisme ou en speedway) et comme dénaturant de l'alcool éthylique.

Le méthanol est toxique et peut rendre aveugle....



II - Etats standards et Enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$

1 - Etat standard

α - L'état standard d'une espèce chimique à une température T est l'état du corps pur correspondant pris à la même température T, dans le même état physique et à la pression standard $P^\circ = 1 \text{ bar}$.

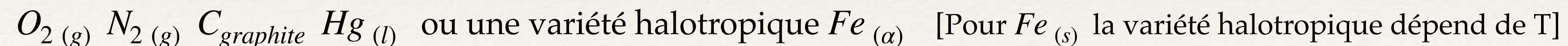
Il s'agit d'une convention :

- qui dépend de la température T
- qui ne correspond pas forcément à l'état le plus stable de l'espèce dans ces conditions
- qui peut être un état réel ou fictif.

Etat de l'espèce	Etat standard à T	Hypothèses
Gaz	Gaz Parfait à pression nulle [extrapolée à P°]	GP rigoureux si $P \ll P^\circ$
Phase dense	Corps pur dans le même état physique à T et P°	Corps pur seul dans sa phase (liquide ou solide)
Solvant	Corps pur dans le même état physique à T et P°	Aucune influence des solutés
Soluté	Solution infiniment diluée [extrapolée à 1 mol/L]	Interactions négligées entre le/les solutés

β - L'état standard de référence d'un élément est l'état standard le plus stable thermodynamiquement à la température T considérée du corps simple constitué de ce seul élément.

Exemple : Un corps simple est une molécule composée d'un ou de plusieurs atomes du même élément de la classification périodique.



2 - Enthalpie standard de réaction

Soit un système siège d'une réaction chimique : $\sum_i \nu_i A_i = 0$ et soient $H_{m,i}^\circ$ les enthalpies molaires standards des espèces i.

On appelle enthalpie standard de réaction :

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

Formule de principe :

En pratique \rightarrow **loi de Hess**

Applications : Calculer ΔH à partir de données thermodynamiques tabulées (Handbook) permet de déterminer la chaleur échangée Q . Réponds à des problématiques industrielles, économiques ou simplement scientifiques.

Classiquement pour une T_f° monotherme et monobare (χ des sol $^\circ$) :

$$\Delta H = Q \quad \text{ou encore pour un avancement de réaction } \xi : \Delta_r H^\circ \xi = Q_\xi$$

Cas général : Si il y a une évolution de température au cours de la transformation [et ce quelque en soit la raison], il faut tenir compte des capacités thermiques :

Voir formule de Kirchhoff :

$$Q = \Delta H = \Delta_r H^\circ \xi + \sum_i \int_{T_i}^{T_f} C_{p,i}^\circ dT$$

Expérience à P fixée :

$$P = P^\circ$$

Libérée algébriquement par la réaction

Échange thermique tenant compte de la composition

3 - Enthalpie standard de formation

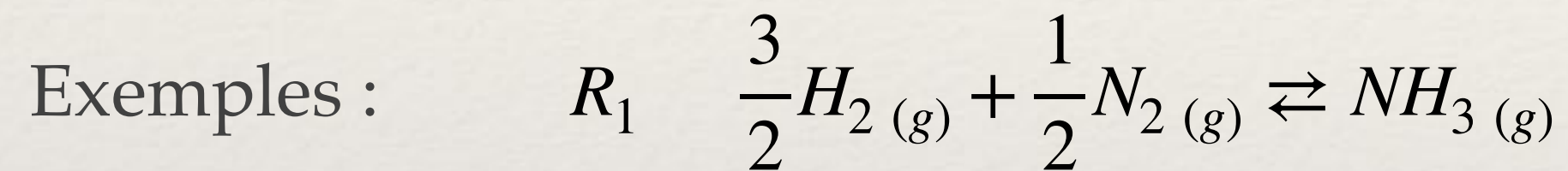
Objectif : calculer des bilans d'enthalpie lors de réactions thermochimiques.

Problème : l'enthalpie des corps purs $H_{m,i}$ n'est pas connue de façon absolue. On peut en revanche mesurer la variation d'enthalpie lors de la réaction de formation de ce corps pur à partir d'autres corps pris dans leur état standard et stable.

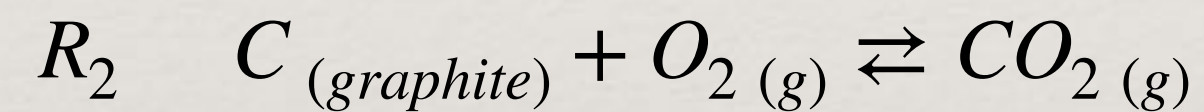
La **loi de Hess** permettra alors de réaliser tout bilan d'enthalpie à l'aide des enthalpies de formation car H est une fonction d'état.

Définition :

On appelle **réaction de formation** d'une espèce chimique B , la réaction produisant B dans un état standard (à T et P°), avec un coefficient stœchiométrique unitaire, à partir de corps simples A_i , chacun pris dans son état standard de référence (à T et P°).



Soit : $\sum_i \nu_i A_i = B$



Définition :

L'enthalpie standard de réaction associée à une réaction de formation d'une espèce chimique B est appelée **enthalpie standard de formation de B** et est noté $\Delta_f H^\circ(B)$. Il s'agit de l'énergie nécessaire pour former l'espèce B à partir de corps simples. Cette grandeur peut être expérimentalement mesurée. Les valeurs associées à de nombreuses espèces chimiques sont tabulées (Handbook) et sont donc directement exploitables.

Important : L'enthalpie standard de formation d'un corps simple dans son état standard de référence est nulle par définition.

$$\Delta_f H^\circ(H_{2(g)}) = 0 \quad \Delta_f H^\circ(C_{(graphite)}) = 0 \quad \text{soit} \quad \Delta_f H^\circ(NH_{3(g)}) = \Delta_r H^\circ(R_1) \quad \text{et} \quad \Delta_f H^\circ(CO_{2(g)}) = \Delta_r H^\circ(R_2)$$

4 - Loi de Hess

Objectif : Obtenir le bilan réactionnel $\Delta_r Z^\circ$ d'une grandeur thermodynamique d'une réaction R° à partir de ceux connus pour d'autres réactions par décomposition.

Soit (R°) notre réaction d'intérêt et (R°_i) des réactions pour lesquels les $\Delta_r Z_i^\circ$ sont connus
On suppose que notre réaction se décompose comme une combinaison linéaire des (R°_i) :

$$\text{Soit } (R^\circ) = \sum_i \lambda_i (R_i^\circ) \quad \text{alors on aura} \quad \Delta_r Z^\circ = \sum_i \lambda_i \Delta_r Z_i^\circ$$

Applications :

- Calcul de l'enthalpie de réaction à l'aide des enthalpies de formation (ci-après)
- Calcul d'une constante d'équilibre : chapitre suivant $\rightarrow \Delta_r G^\circ$

5 - Enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$

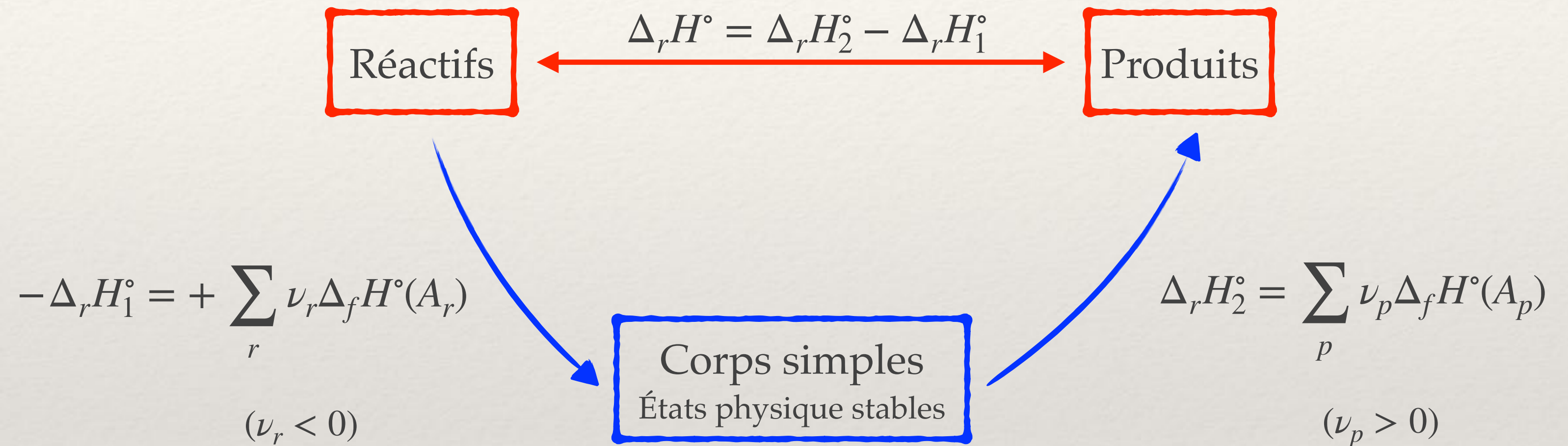
Objectif : calculer des bilans d'enthalpie lors de réactions thermochimiques. [ou de toute fonction d'état]

Idée : Le bilan d'enthalpie (ou autre) ne dépend pas du chemin suivi car c'est une fonction d'état. On peut ainsi toujours envisager un chemin réactionnel qui se décompose en deux temps :

R° 1 - **Destruction des réactifs** en corps simples pris dans leur état standard stable (réaction opposée à la formation)

R° 2 - **Formation des produits** à partir de ces corps simples pris dans leur état standard stable

Triangle de Hess :

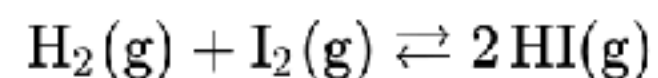


Écriture algébrique : soit la réaction $\sum_i \nu_i A_i = 0$ on aura $\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ(A_i)$ où les ν_i sont algébriques.

Cette loi se généralise à toute grandeur Z **fonction d'état** : $\Delta_r Z^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f Z^\circ(A_i)$

Exemple - Synthèse de l'iodure d'hydrogène².

Soit la réaction de synthèse de l'iodure d'hydrogène en phase gazeuse :



Les propriétés standards de ces espèces sont données dans le tableau suivant.

Propriétés standards à 298,15 K.

	Enthalpie standard de formation $\Delta_f H_{298,15}^\circ$ (J/mol)	Entropie molaire standard $\bar{S}_{298,15}^\circ$ (J/(K·mol))	Capacité thermique isobare molaire standard $\bar{C}_{P,298,15}^\circ$ (J/(K·mol))
Hydrogène H ₂	0	130,684	28,824
Iode I ₂	62 438 🤔	260,690	36,900
Iodure d'hydrogène HI	26 480	206,594	29,158

On calcule :

- l'enthalpie standard de réaction à 298,15 K :

$$\Delta_r H_{298,15}^\circ = \sum_{k=1} \nu_k \Delta_f H_{298,15,k}^\circ = (-1) \times 0 + (-1) \times 62\,438 + 2 \times 26\,480 = -9\,478 \text{ J/mol} ; \quad \text{Exothermique}$$

- l'entropie standard de réaction à 298,15 K :

$$\Delta_r S_{298,15}^\circ = \sum_{k=1} \nu_k \bar{S}_{298,15,k}^\circ = (-1) \times 130,684 + (-1) \times 260,690 + 2 \times 206,594 = 21,814 \text{ J/(K·mol)} ;$$

- la capacité thermique isobare de réaction à 298,15 K :

$$\Delta_r C_{P,298,15}^\circ = \sum_{k=1} \nu_k \bar{C}_{P,298,15,k}^\circ = (-1) \times 28,824 + (-1) \times 36,900 + 2 \times 29,158 = -7,408 \text{ J/(K·mol)}.$$

En considérant que la capacité thermique isobare de réaction à 298,15 K $\Delta_r C_{P,298,15}^\circ$ est constante, on a par intégration des relations de Kirchhoff :

- l'enthalpie standard de réaction à T :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r H_{298,15}^\circ + \Delta_r C_{P,298,15}^\circ (T - 298,15) = -9478 - 7,408 \times (T - 298,15) \text{ J/mol} ;$$

AN : $\Delta_r H^\circ(400) = -9478 - 7,408 \times (400 - 298,15) = -10232 \text{ J/mol}$

Un peu plus exothermique



Formule de Kirchhoff :

$$\frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} = \Delta_r C_p^\circ = \sum_i \nu_i C_{p,i}^\circ$$

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T_i) + \int_{T_i}^T \Delta_r C_p^\circ dT$$

On considère que les capacités thermiques ne dépendent pas ou peu de la température.

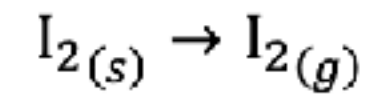
$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T_i) + \Delta_r C_p^\circ (T - T_i)$$

Etat standard de référence de l'iode : $I_{2(s)}$ 🤔

Dans les conditions normales de température et de pression, le diiode est à l'état solide, il passe directement de l'état solide à l'état gazeux par sublimation.

C'est un produit irritant qui doit être manipulé avec précaution.

La forme stable du diiode est la forme du solide cristallisé à 298 K. Ceci permet d'écrire les réactions chimiques en précisant les états physiques, soit pour la sublimation



1. Enthalpie standard de sublimation à 298 K :

$$\Delta_{\text{sublimation}}H(I_2) = \Delta_fH(I_{2(g)}) - 0 = 62,38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



puisque l'enthalpie standard de formation de $I_{2(s)}$ est alors nulle.

2. L'entropie de sublimation est :

$$\Delta_{\text{sublimation}}S^0 = S^0(I_{2(g)}) - S^0(I_{2(s)})$$

Pour calculer $S^0(I_{2(s)})$ il nous faut cette entropie à 298 K, soit :

$$\Delta_{\text{sublimation}}S^0 = \frac{\Delta_{\text{sublimation}}H^0 - \Delta_{\text{sublimation}}G^0}{298}$$

Finalement,

$$S^0(I_{2(s)}) = 260 - 144,43 = 115,57 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

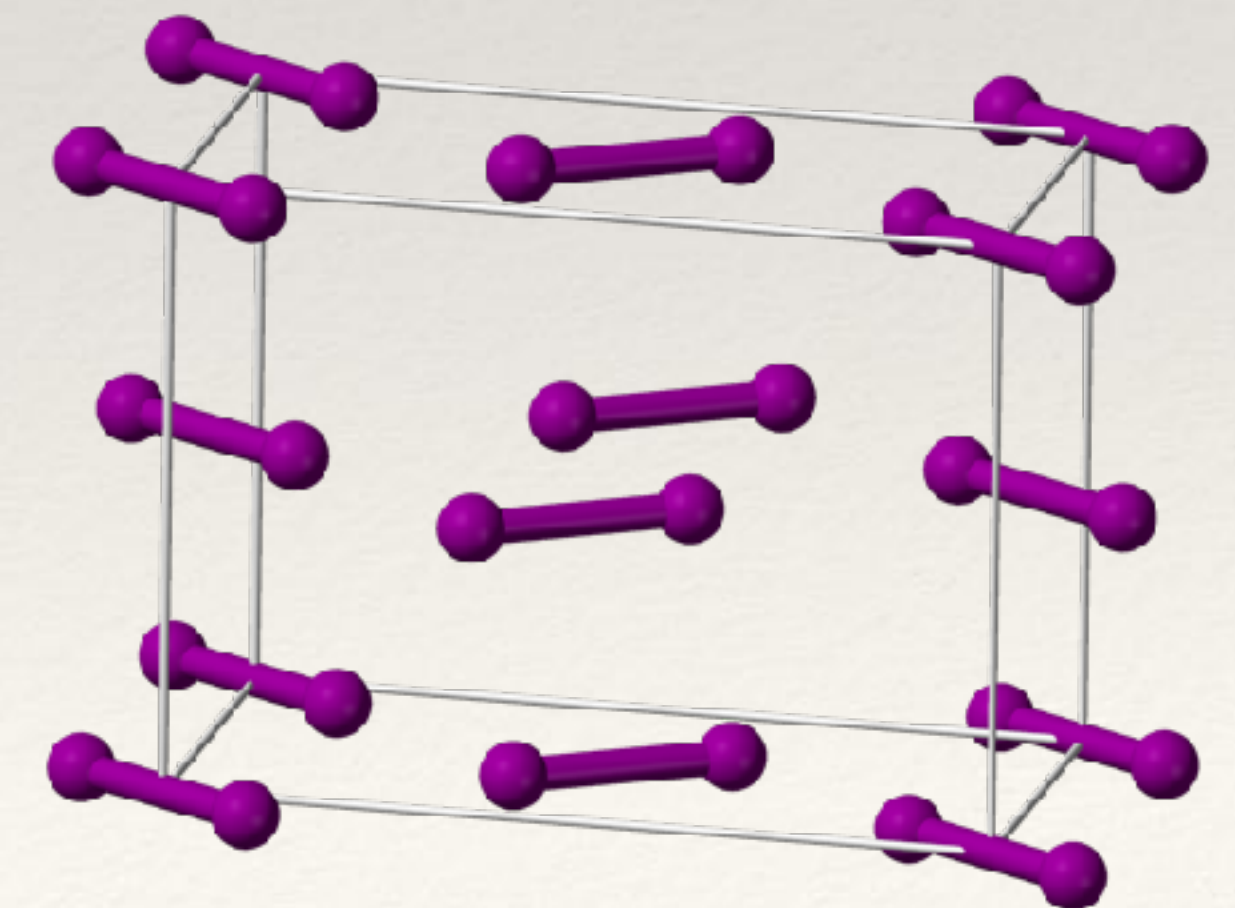
qui est bien inférieure à celle d'un gaz.

Diiodure à l'état solide : $I_{2(s)}$



Propriétés physiques

T° fusion	113,7 °C ³
T° ébullition	184,4 °C ³
Solubilité	330 mg·l ⁻¹ (eau à 25 °C) ³ ; librement sol. dans les solutions aq. de HI ou iodures ;



Cristal moléculaire

Exercice d'application 1 - Enthalpie standard de la liaison $C \equiv O$ dans le monoxyde de carbone

Calculer cette grandeur, notée $D_{C \equiv O}$ à partir des données fournies ci-dessous.

- $D_{O=O} = 493,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;
 - $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(\text{C, graphite}) = 716,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;
 - $\Delta_{\text{f}}H_{298}^\circ(\text{CO, gaz}) = -110,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
-
- Construire pour cela le triangle de Hess adapté !
 - Application Numérique

Correction :

Le cycle thermodynamique représenté figure 4.4 permet de visualiser la relation entre l'enthalpie standard de réaction, l'enthalpie de sublimation du graphite et l'enthalpie standard de la liaison triple C≡O. Nous avons :

$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CO, gaz}) = \frac{1}{2} D_{\text{O}=\text{O}} + \Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{C, graphite}) - D_{\text{C}\equiv\text{O}}$$

et donc :

$$D_{\text{C}\equiv\text{O}} = \Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{C, graphite}) + \frac{1}{2} D_{\text{O}=\text{O}} - \Delta_f H_{298}^\circ(\text{CO, gaz})$$

soit *numériquement* :

$$D_{\text{C}\equiv\text{O}} = 716,7 + \frac{1}{2} 493,6 + 110,5 = 1074 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

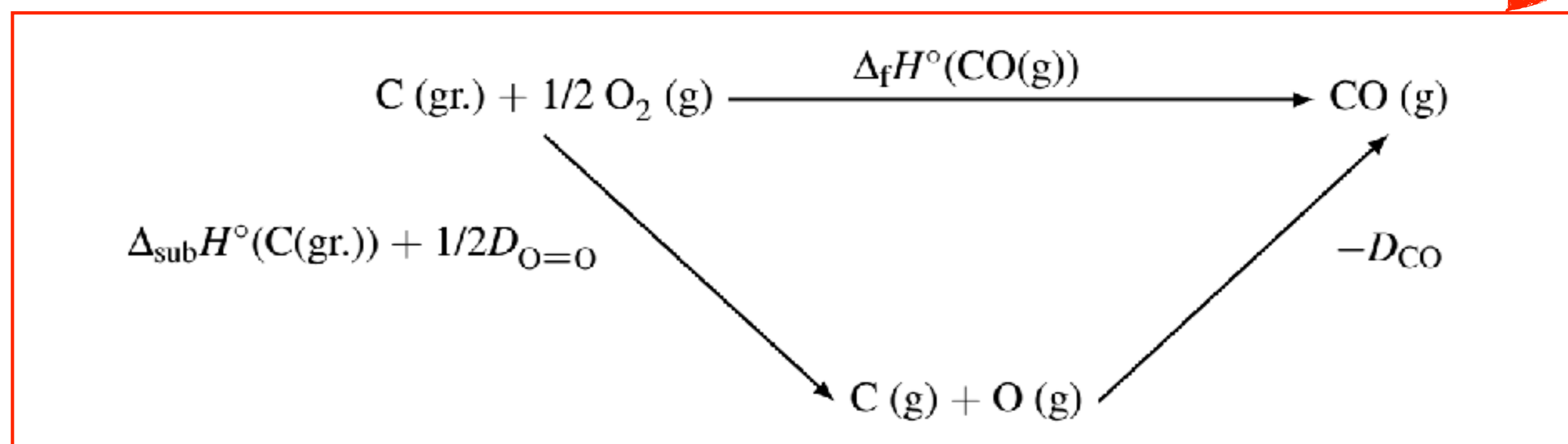
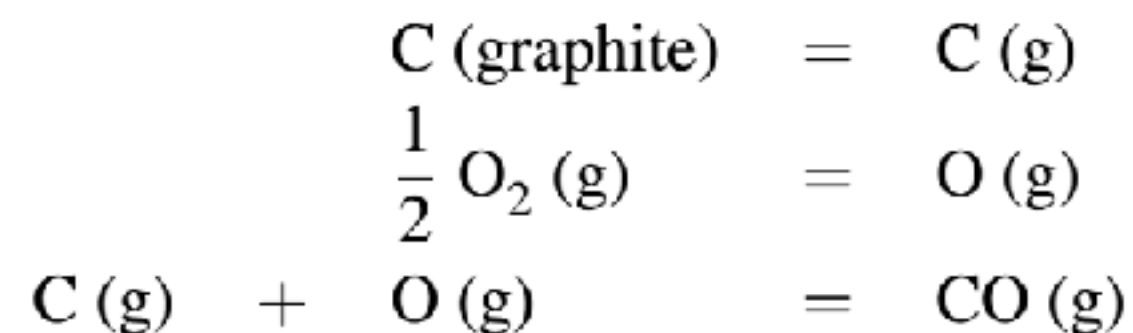


FIGURE 4.4 – Cycle thermodynamique reliant enthalpie de formation, enthalpie de changement d'état et enthalpie standard de liaison pour le monoxyde de carbone

La construction du cycle peut être remplacée par une simple combinaison linéaire de réactions de dissociation en phase gazeuse et de réactions de changement d'état :



qui conduit aussi à la relation :

$$D_{\text{C}\equiv\text{O}} = \Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{C, graphite}) + \frac{1}{2} D_{\text{O}=\text{O}} - \Delta_f H_{298}^\circ(\text{CO, gaz}).$$

Exercice d'application 2 - Energie réticulaire (Mines-Sup)

Données à 298 K :

Composé	AgI(s)	Ag(g)	I(g)	Ag(s)	I ₂ (s)
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-61,8	284,6	106,8	0	0

Bien lire les définitions :

Rappelées ici mais qu'il vaut mieux connaître

⚠ Attention ⚠

On utilise aussi l'**Affinité électronique AE** qui est l'opposée :

$$\Delta_{att} H^\circ(I) = -AE$$

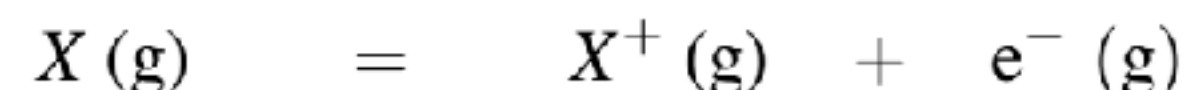
Enthalpie standard de première ionisation de l'atome d'argent (à 298 K) :

$$\Delta_{ion} H^\circ(\text{Ag}) = 731 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

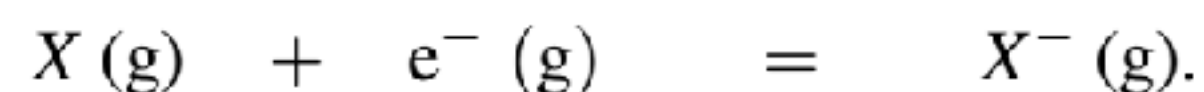
Enthalpie standard d'attachement électronique de l'atome d'iode (à 298 K) :

$$\Delta_{att} H^\circ(\text{I}) = -295 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

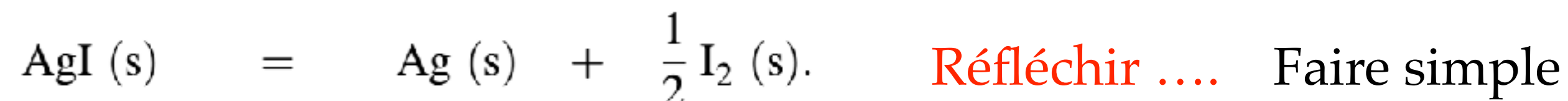
L'enthalpie standard de première ionisation de X est associée à la réaction :



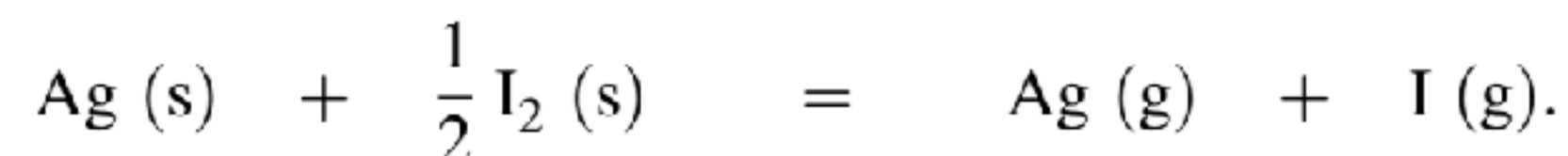
et l'enthalpie standard d'attachement électronique de X est associée à la réaction :



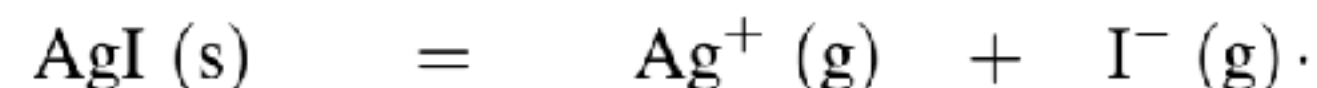
1. Déterminer l'enthalpie standard $\Delta_r H_1^\circ$ de la réaction (à 298 K) :



2. Déterminer l'enthalpie standard $\Delta_r H_2^\circ$ de la réaction (à 298 K) :



3. Calculer l'enthalpie standard réticulaire $\Delta_{rét} H^\circ$ de l'iodure d'argent AgI(s), définie comme l'enthalpie standard de réaction à 298 K pour la réaction :



Correction :

1. Par application de la loi de HESS nous avons pour la réaction envisagée :

$$\Delta_r H_1^\circ = \sum_{i \text{ bilan}} \nu_i \Delta_f H_i^\circ$$

avec ν_i coefficient stœchiométrique algébrique du constituant i de l'équation-bilan. Nous avons ici :

$$\Delta_r H_1^\circ = \Delta_f H^\circ (\text{Ag(s)}) + \frac{1}{2} \Delta_f H^\circ (\text{I}_2(\text{s})) - \Delta_f H^\circ (\text{AgI(s)}).$$

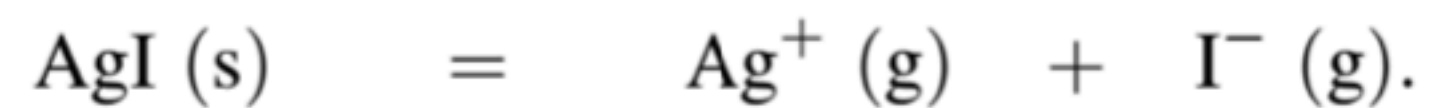
L'application numérique fournit : $\Delta_r H_1^\circ = 61,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

2. Une nouvelle fois en appliquant la même relation, nous avons :

$$\Delta_r H_2^\circ = \Delta_f H^\circ (\text{Ag(g)}) + \Delta_f H^\circ (\text{I(g)}) - \Delta_f H^\circ (\text{Ag(s)}) - \frac{1}{2} \Delta_f H^\circ (\text{I}_2(\text{s})).$$

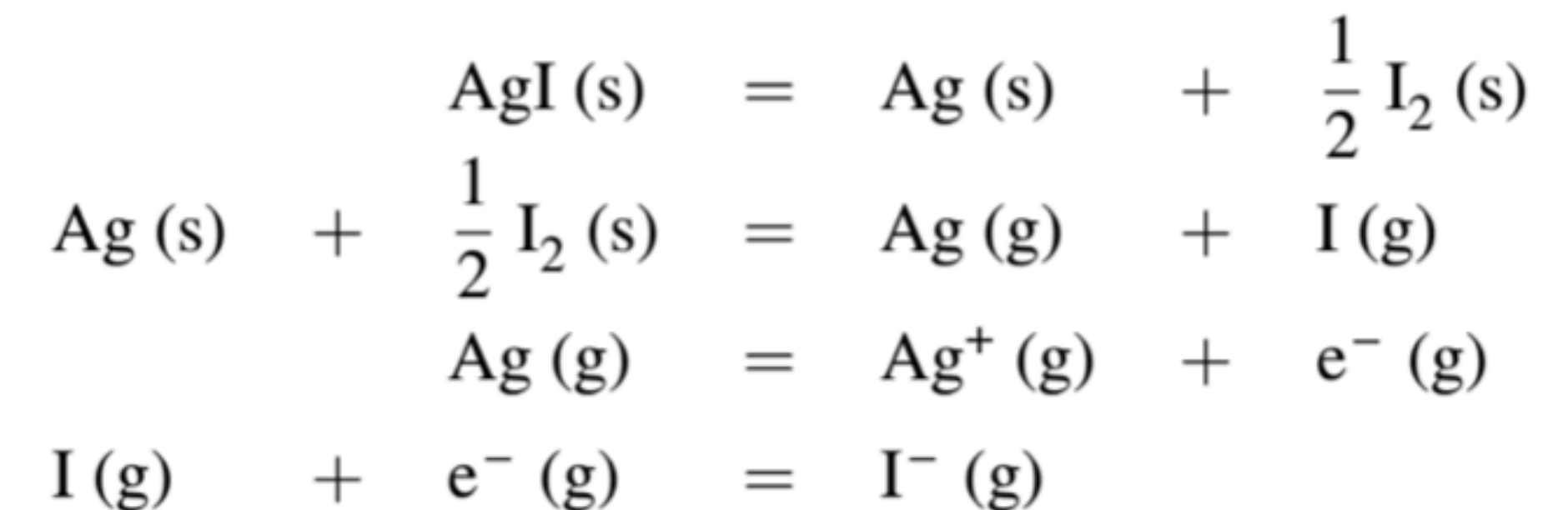
L'application numérique fournit : $\Delta_r H_2^\circ = 391,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

3. L'enthalpie standard réticulaire est associée à l'équation :



Très naïf La réaction 1 est celle de formation mais écrite à l'envers.

Ce bilan correspond à la somme des bilans suivants :



L'enthalpie réticulaire $\Delta_{\text{rét}} H^\circ$ s'écrit en utilisant la loi de HESS. Ainsi :

$$\Delta_{\text{rét}} H^\circ = \Delta_r H_1^\circ + \Delta_r H_2^\circ + \Delta_{\text{ion}} H^\circ (\text{Ag}) + \Delta_{\text{att}} H^\circ (\text{I}).$$

L'application numérique fournit : $\Delta_{\text{rét}} H^\circ = 889,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Exemple : Enthalpie standard de combustion de l'éthanol

La réaction de l'éthanol liquide dans le dioxygène produit du dioxyde de carbone gazeux et de l'eau liquide.

- 1) Ecrire l'équation-bilan de cette réaction de combustion.
- 2) Estimer l'enthalpie standard de combustion d'une mole d'alcool, l'alcool et l'eau étant pris à l'état gazeux.

Données à 298 K (on suppose les enthalpies standard indépendantes de la température) :

	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(l)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{CO}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$
$\Delta_f H^\circ$ en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	- 277,7	0	- 393,5	- 285,8

L'enthalpie standard de vaporisation de l'eau est $\Delta_{\text{vap}}H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 44,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

L'enthalpie standard de vaporisation de l'éthanol est $\Delta_{\text{vap}}H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 42,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.



Application directe :

Synthèse de l'ammoniac

On donne la réaction de synthèse de l'ammoniac : $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$

Avec $\Delta_f H^\circ(NH_3) = -46,19 \text{ kJ/mol}$

a - Calculer et justifier l'enthalpie standard de cette réaction. Quelle est sa nature ?

b - En déduire l'énergie interne standard de réaction $\Delta_r U^\circ$ à $T=298 \text{ K}$.

On donne $R = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$. On utilise $H=U+nRT$ (cf formules Mémo)

c - Calculer l'enthalpie standard de réaction à $T = 350 \text{ K}$ et $T = 500^\circ\text{C}$ (synthèse industrielle).

On donne : $C_p^\circ(H_2) = 28,6 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

$C_p^\circ(N_2) = 27,8 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

$C_p^\circ(NH_3) = 24,7 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

d - Calculer la capacité calorifique standard à V fixé C_V° de l'ammoniac à $T = 298 \text{ K}$

Espèces	N_2	H_2	NH_3
$\Delta_f H^\circ$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	0	0	-46,3
S_m° en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	191,5	130,6	192,3

$T = 298 \text{ K}$

Exercice 4 (/6)

L'enthalpie standard de formation de l'ammoniac vaut à 298K : $\Delta_f H^\circ(NH_3) = -46,19 \text{ kJ/mol}$.

1) Calculer l'énergie interne standard de la réaction de synthèse de l'ammoniac à 298K (l'ammoniac est au départ sous la pression de 1 bar). Donnée : constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$1/2N_2(g) + 3/2H_2(g) = NH_3(g)$ $\Delta_f H^\circ(NH_3) = -46,19 \text{ kJ/mol}$

$\Delta_r H^\circ(NH_3) = \Delta_f H^\circ(NH_3(g)) - 1/2\Delta_f H^\circ(N_2(g)) - 3/2\Delta_f H^\circ(H_2(g))$

0 car corps purs de référence

= -46,19 kJ/mol

$\Delta_r H^\circ = \Delta_r U^\circ + \Delta n_g RT$

donc $\Delta_r U^\circ = \Delta_r H^\circ - \Delta n_g RT = -46,19 \cdot 10^3 - (1-1/2-3/2) \times 8,314 \times 298 = -43,7 \text{ kJ/mol}$

2) On donne les capacités calorifiques molaires standard à pression constante :

$C_p^\circ(H_2) = 28,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$C_p^\circ(N_2) = 27,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$C_p^\circ(NH_3) = 24,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Calculer l'enthalpie standard de formation de l'ammoniac à 350K.

On utilise la relation de Kirchhoff : $\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(298) + \int_{298}^T \Delta_r C_p^\circ dT$

$\Delta_r H^\circ(T) = -46,19 \cdot 10^3 + (24,7 - 1/2 \cdot 27,8 - 3/2 \cdot 28,6)(350-298) = -47,9 \text{ kJ/mol}$

3) Calculer la capacité calorifique standard à volume constant C_V° de l'ammoniac.

$C_p^\circ - C_V^\circ = R$ soit $C_V^\circ = C_p^\circ - R = 27,8 - 8,314 = 19,5 \text{ J/K/mol}$.

A 500K $\rightarrow \Delta H = -124,5 \text{ kJ/mol}$

III - Effets thermiques en réacteurs monobare

1 - Transfert thermique (Tf° chimique en réacteur monobare isotherme)

Hypothèses : $P_i = P_f = P_{ext}$ et $T_i = T_f = T_{ext}$

On suppose de plus qu'il n'y a pas de travail utile : $W_u = 0$

On sait que \forall Tf° monobare : $\Delta H = Q$ ou encore $Q = \xi \Delta_r H^\circ$ en fonction de l'avancement.
Attention : Q est la chaleur reçue par le système.

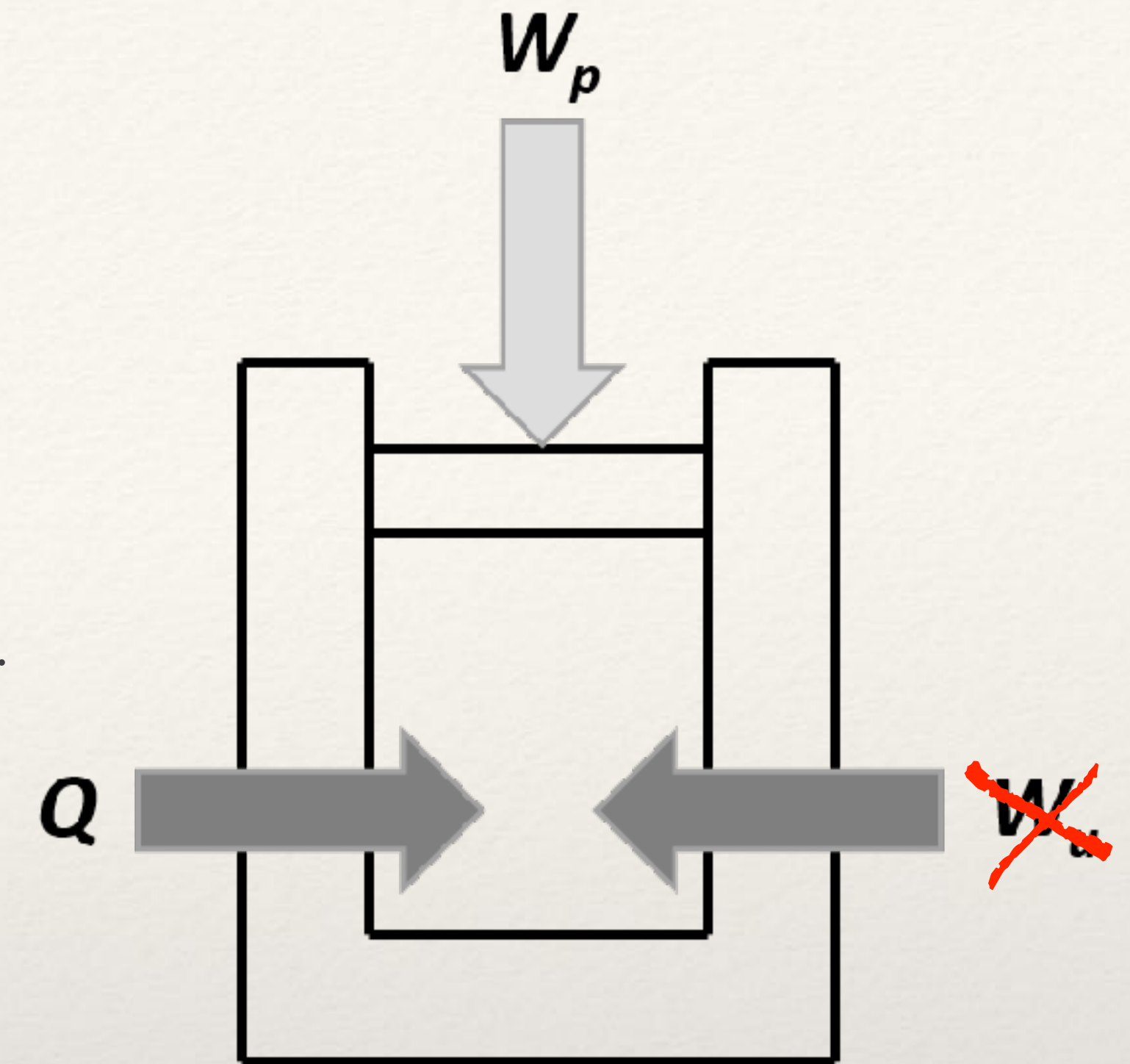
Définition :

Réaction exothermique : $\Delta_r H^\circ < 0 \Rightarrow Q < 0$ dans le sens de la réaction $\xi > 0$
Conséquence : La réaction produit spontanément de la chaleur.

Ex : combustion complète du méthanol : $2CH_3OH_{(l)} + 3O_{2(g)} \rightleftharpoons 2CO_{2(g)} + 4H_2O_{(g)}$
 $\Delta_{comb} H^\circ = -1276 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$

Réaction endothermique : $\Delta_r H^\circ > 0 \Rightarrow Q > 0$ dans le sens de la réaction $\xi > 0$
Conséquence : La réaction nécessite de la chaleur pour se produire.

Réaction athermique : $\Delta_r H^\circ = 0 \Rightarrow Q = 0$ dans les deux sens.



Rq : le travail W_p des forces de pression est intégré dans ΔH

2 - Température de flamme (en réacteur monobare adiabatique)

Hypothèses : $P_i = P_f = P^\circ$ pas d'échange de chaleur $Q = 0$

L'absence d'échange thermique avec l'extérieur empêche tout équilibre thermique final. L'énergie thermique dégagée par la réaction est donc reçue par les espèces chimiques présentes dans le réacteur.

On sait que $\forall T_f^\circ$ monobare : $\Delta H = \cancel{Q} + W_u$ mais ici ΔH dépend à la fois de l'avancement de la réaction et de la variation de la température induite par la chaleur dégagée par la réaction.

$$\Delta H = \Delta H_{R^\circ} + \Delta H_{thermique} = 0$$

$$\Delta H = \overset{Q_{React}}{\xi} \Delta_r H^\circ + \sum_i n_i \Delta H_{mol,i}^\circ$$

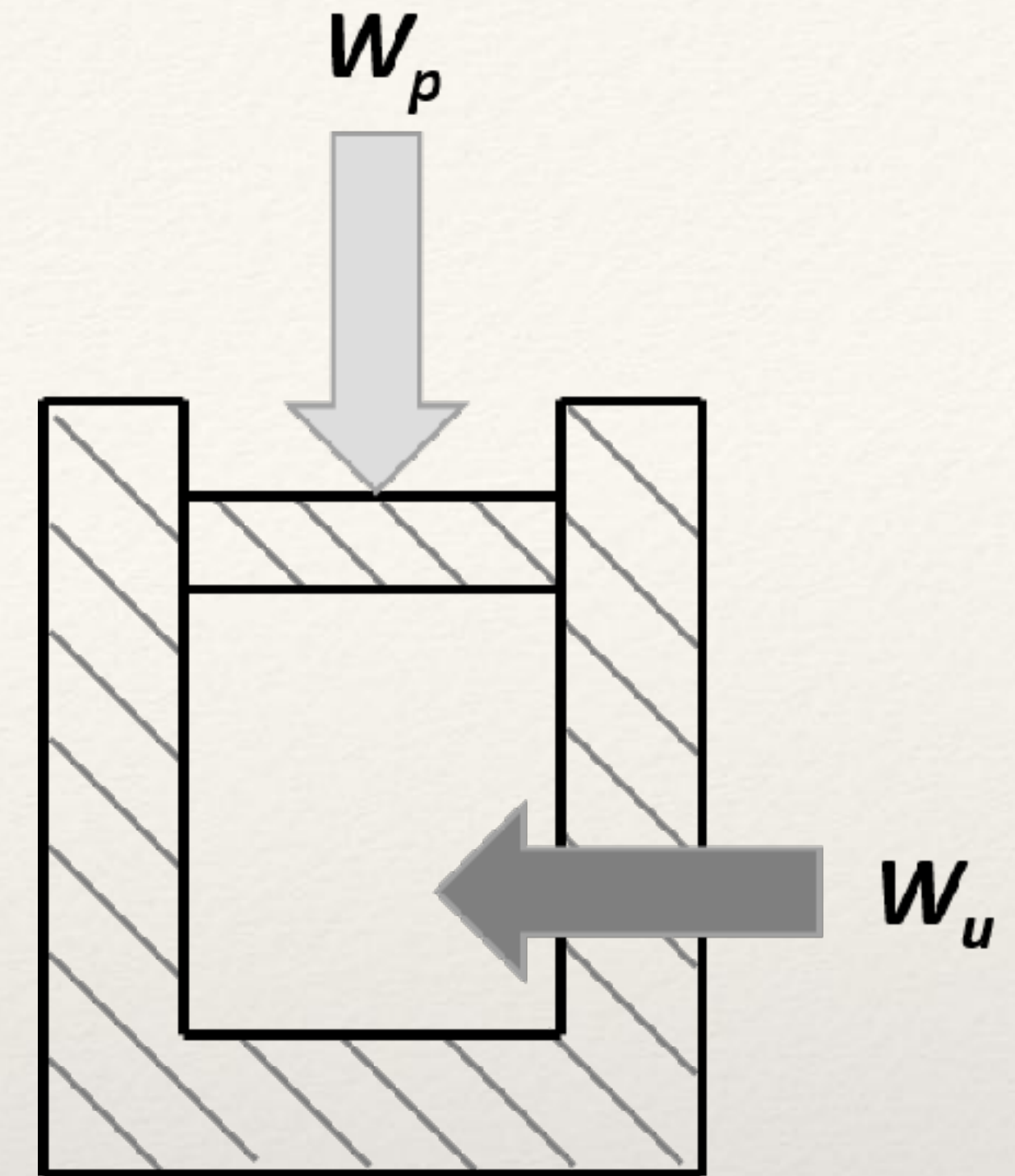
|
Effet température

Inconnue du PB

Soit :

$$\Delta H = \xi_f \Delta_r H^\circ + \sum_i n_i \int_{T_i}^{T_f} C_P^{mol,i} dT = 0$$

On en déduit la température de flamme T_f



Exemples de PB :

- Résistance chauffante : $W_u = Ri^2 \Delta t$

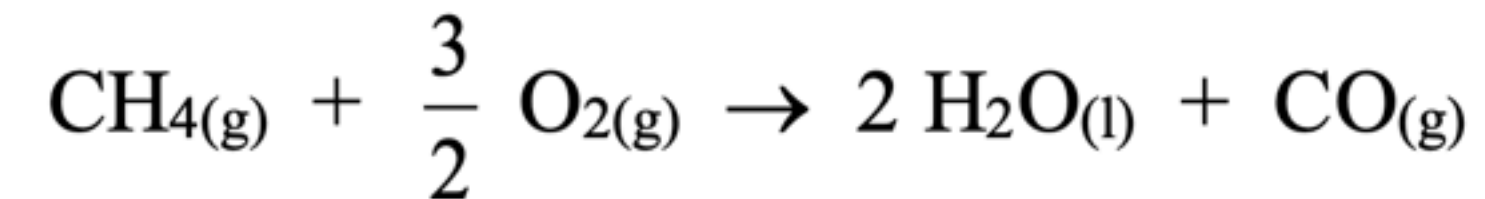
- Pas de travail utile mais seulement les pression de surface extérieure : $W_u = 0$

- Pile : $W_u = - e \Delta q$

Détermination d'une température de flamme :

combustion du méthane

Le méthane réagit dans l'air avec le dioxygène selon une réaction fortement exothermique dont l'équation-bilan s'écrit à 298 K :



En admettant qu'un dixième du transfert réactionnel soit perdu, déterminer la température atteinte lors de la combustion d'une mole de méthane avec la quantité stoechiométrique de dioxygène provenant de l'air (4 N₂ pour 1 O₂).

Données à 298 K (les capacités thermiques molaires standard sont supposées indépendantes de la température) :

	CH _{4(g)}	CO _(g)	H ₂ O _(l)	H ₂ O _(g)	N _{2(g)}
$\Delta_f H^\circ$ en kJ.mol ⁻¹	- 74,8	- 110,5	- 285,8		
C°_{pm} en J.K ⁻¹ .mol ⁻¹		29,6	75,5	30,3	29,2

L'enthalpie standard de vaporisation de l'eau à 373 K est $\Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 40,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

