



Applications du premier principe à la transformation chimique

Guillaume SAGET,
Professeur de Sciences Physiques au Lycée Champollion

Résumé

Ce chapitre est consacré à l'étude des transformations chimiques d'un point de vue de la thermodynamique (branche de la chimie appelée thermochimie). Pour ce faire, nous réutiliserons avec profit le Premier Principe énoncé dans le cours de Thermodynamique classique, via les fonctions d'état que sont l'énergie interne U et l'enthalpie H (paragraphe I). Cependant, contrairement à la Thermodynamique classique, les systèmes fermés étudiés ici sont siège d'une transformation chimique. Une fois la transformation chimique modélisée par une ou plusieurs équations de réaction¹, la notion d'avancement de la réaction (noté ξ) est introduite sans ambiguïté (ξ « mesure » le degré d'avancement d'une réaction chimique). En d'autres termes, il faut tenir compte de la dépendance des fonctions d'état avec ξ . Comme U et H sont des fonctions d'état, et les transformations² chimiques monobares³ et monothermes⁴, l'étude se ramène à celles des transformations chimiques isobares⁵ et isothermes⁶, via l'introduction de grandeurs thermodynamiques déduites de U et H : l'énergie interne de réaction et enthalpie de réaction : $\Delta_r U$ et $\Delta_r H$. Enfin, la Thermochimie s'est construite autour d'un vocabulaire spécifique : les états standard et état standard de référence (paragraphe II).

I. Rappels de Thermodynamique classique concernant le premier principe

I. 1) Premier principe (énoncé par R. Mayer en 1850)

Le premier principe, énoncé par Mayer⁷, généralise le concept d'énergie mécanique et postule l'existence d'une grandeur conservative : l'énergie totale du système.

Énoncé : Soit un système fermé (système n'échangeant pas de matière avec l'extérieur). Il existe une fonction d'état extensive appelée énergie interne U , somme des énergies cinétiques microscopiques particulières et des énergies potentielles d'interaction microscopiques et dont la variation au cours d'une transformation s'écrit :

$$\Delta U + \Delta E_m = W + Q$$

ΔE_m désigne la variation d'énergie mécanique du système (elle est la somme des énergies cinétique macroscopique et potentielles d'interaction macroscopiques), W le travail des actions mécaniques extérieures non conservatives et Q le transfert thermique reçu (algébriquement) par le système au cours de la transformation.

1. Ce qui pose le problème de savoir si les équilibres sont successifs ou simultanés... Cette question épineuse n'est plus au programme !

2. Une transformation désigne le passage d'un état d'équilibre **des variables du système** à un autre état d'équilibre sous l'action d'une perturbation.

3. Une transformation est dite monobare lorsque la pression extérieure P_0 au système demeure constante au cours de la transformation.

4. Une transformation est dite monotherme lorsque le système demeure au contact avec une source thermique à température T_0 constante (c'est donc un thermostat) au cours de la transformation.

5. Une transformation est dite isobare si la pression du système demeure constante au cours de la transformation.

6. Une transformation est dite isotherme si la température du système demeure constante au cours de la transformation.

7. Le premier énoncé en 1845 du Premier Principe de la Thermodynamique est généralement attribué à Herr Julius Robert Von Mayer (1814, Heilbronn – 1878), physicien allemand. On peut cependant le lire « entre les lignes » dans l'ouvrage de Nicolas Léonard Sadi Carnot (1796 – 1832), physicien français, le principal obstacle à sa formulation exacte étant le fait que Carnot base son raisonnement sur la théorie du calorique, sorte de fluide responsable des transferts thermiques, ce qui correspond à une conservation de la chaleur ce que l'on sait maintenant être erronée. Comme se plaisait à le dire le poète romain : « *Errare humanum est, sed perseverare diabolicum* »...



Conventions égoïstes de la Thermodynamique : W et Q sont des grandeurs algébriques. En particulier, si $Q > 0$, le système fermé reçoit effectivement un transfert thermique. Si $Q < 0$, le système cède un transfert thermique à l'extérieur.

Remarques : Dans le cas particulier, où le système fermé est au repos dans le référentiel du laboratoire et demeurant à E_p constante, le premier principe prend la forme suivante :



Pour la suite, on travaille avec un système fermé dont $E_m = \text{cste}$.

- Approche infinitésimale du Premier Principe

Soit Σ un système fermé dont l'énergie interne (fonction d'état) varie de dU entre les dates t et $t + dt$ avec :

$$dU = \delta W + \delta Q$$

- Premier réécrit pour une transformation monobare ($P_{\text{ext}} = \text{cste}$).
Soit Σ un système fermé.

$$\begin{array}{ccc} \text{EI} & \xrightarrow{\text{transformation sous :}} & \text{EF} \\ \begin{smallmatrix} T_i = T_0 \\ P_i = P_0 \end{smallmatrix} & \begin{smallmatrix} P_{\text{ext}} = \text{cste}, T_0 = T_{\text{ext}} = \text{cste} \end{smallmatrix} & \begin{smallmatrix} T_f = T_0 \\ P_f = P_0 \end{smallmatrix} \end{array}$$

Les transformations chimiques sont pour la plupart monobares (sous $P_{\text{ext}} = \text{cste} = P_0$), monothermes (sous $T_{\text{ext}} = \text{cste} = T_0$).

Le travail fini des forces pressantes sur Σ est :

$$W = - \int_{\text{EI}}^{\text{EF}} P_{\text{ext}} dV$$

Le travail élémentaire est :

$$\delta W = -P_{\text{ext}} dV$$

Remarque cruciale

Si la transformation est réversible, on a, tout au long de la transformation, équilibre thermique ($T = T_{\text{ext}}$) et équilibre mécanique ($P = P_{\text{ext}}$). D'où

$$\delta W_{\text{rév}} = -P dV \quad \text{et} \quad W_{\text{rév}} = - \int_{\text{EI}}^{\text{EF}} P dV$$

Ici, la transformation est monobare. D'où,

$$\begin{aligned} \Delta U &= W + Q_p \\ \Rightarrow U_f - U_I &= Q_p - \int_{\text{EI}}^{\text{EF}} P_{\text{ext}} dV = Q_p - P_0 \int_{\text{EI}}^{\text{EF}} dV = Q_p - P_0 V_F + P_0 V_I \end{aligned}$$

On a à $P_0 = P_I$ à l'EI et $P_0 = P_F$ à l'EF. D'où, $[U_F + P_F V_F] - [U_I + P_I V_I] = Q_p$.

On pose $H = U + PV$ une nouvelle fonction d'état appelée *enthalpie* et on obtient :

$$\Delta H = Q_p \tag{1}$$

Remarques : L'équation (1) demeure licite pour une transformation isobare (sous $P = \text{cste}$). Pour une transformation isobare élémentaire : $dH = \delta Q_p$

Sauf exception, nous conservons le Premier principe sous cette forme.

II. Corps pur et corps simple

II. 1) Corps pur

Un *corps pur* est un corps seul dans une phase.



Contraire de corps pur : mélange.

II. 2) Corps simple

Un *corps simple* est un corps composé d'un seul élément.



Exemples : H_2 , O_2 , N_2 , An, Kn, O_3 , etc.

II. 3) Corps composé

Un *corps composé* est un corps constitué d'au moins deux éléments.



Exemples : H_2O , H_2O_2 , $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$, $\text{CH}_3\text{—OH}$, etc.

III. États standards

III. 1) Définition

L'*état standard* d'un constituant, dans un état physique donné, à une température T est ce constituant pris pur, à la même température T et dans le même état physique, sous la pression (dite pression standard) $P^\circ = 1,00 \times 10^5 \text{ Pa}$.

Les grandeurs thermodynamiques de ce constituant dans son état standard sont appelées grandeurs standard et notées à l'aide de l'exposant « o ».

Remarques :

- L'état standard d'un constituant à une température donnée peut être « fictif » (l'état physique envisagé n'est pas le plus stable aux conditions (T, P°) envisagées).
- Pour un constituant donné, il existe une infinité d'états standard (un par valeur de T). On donne usuellement les grandeurs thermodynamiques standard à 298 K, et des relations permettent de déterminer les variations de ces grandeurs avec la température (Cf. lois de Kirchhoff au paragraphe VI).



Exemple : On peut définir l'état standard du dioxygène solide à la température $T = 10 \times 10^9 \text{ K}$: cet état standard est le O_2 pris pur dans l'état solide, à la même température $T = 10 \times 10^9 \text{ K}$, sous la pression $P = P^\circ = 1,00 \times 10^5 \text{ Pa} = 1,00 \text{ bar}$.

Cet état standard est fictif : sous P° à $T = 10 \times 10^9 \text{ K}$, on a O_2 à l'état gazeux. (Pour les « pinaillous », l'état du corps simple stable sous P° à $T = 10 \times 10^9 \text{ K}$ est $\text{O}_{(\text{g})}$).

III. 2) État standard d'un constituant gazeux

L'état standard d'un constituant gazeux, corps pur ou dans un mélange, à une température T est ce constituant pris pur, **dans le modèle du gaz parfait**, à la même température T et dans le même état physique, sous la pression (dite pression standard) $P^\circ = 1,00 \times 10^5 \text{ Pa}$.



Exemple (État standard du dioxygène de l'air (en mélange avec $\text{N}_{2(\text{g})}$) sous $P = 500 \text{ bar}$ à $T = 293 \text{ K}$)
Dioxygène gazeux, pris pur, sous $P = P^\circ = 1,00 \text{ bar}$ à la même température $T = 293 \text{ K}$. Enfin pour $\text{O}_{2(\text{g})}$, on adopte le modèle du gaz parfait.

III. 3) État standard d'un constituant en phase condensée

L'état standard d'un constituant dans un mélange solide (amalgame) ou liquide (liquides miscibles entre eux) ou en phase condensée pure (liquide ou solide), dans un état physique donné, à une température T est **ce constituant pris pur**, à la même température T et dans le même état physique, sous la pression (dite pression standard) $P^\circ = 1,00 \times 10^5 \text{ Pa}$.

III. 4) État standard d'un constituant soluté

L'état standard d'un constituant soluté, à une température T est ce constituant soluté dans une solution idéale, à la même température T et de concentration molaire $c^\circ = 1,00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

IV. Grandeurs molaires partielles

IV. 1) Position du problème

Nous considérons un système fermé siège d'une transformation chimique modélisée par l'équation de réaction

$$\sum_i \nu_i B_i = 0 \quad (2)$$

Où ν_i est le nombre stoechiométrique algébrique de B_i .

✎ On a $\nu_i < 0$ si B_i est réactif et $\nu_i > 0$ si B_i est produit.

Exemple : Mise sous la forme (2) de $\text{C}_{(\text{gr})} + \text{O}_{2(\text{g})} = \text{CO}_{2(\text{g})}$:

$$\text{CO}_{2(\text{g})} - \text{C}_{(\text{gr})} - \text{O}_{2(\text{g})} = 0$$

IV. 2) Description d'un système réactif

Considérons un système de N constituants B_i susceptibles de participer à des réactions chimiques. L'état du système est décrit par les $N + 2$ variables de Gibbs (T, P, n_i) , où n_i est la quantité du constituant B_i .

✎ Le système est décrit par :

- Les deux paramètres intensifs « physiques » : P, T .
- Les N quantités de matière n_i extensives.

IV. 3) Grandeur molaire partielle

Soit $X(T, P, n_1, \dots, n_N)$ une grandeur extensive ; la grandeur molaire partielle relative au constituant B_i est X_{mi} définie par :

✎

$$X_{mi} = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq n_i}$$

Exemples :

- Enthalpie molaire partielle d'un constituant B_i par :

$$H_{mi} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq n_i}$$

(H est une fonction adaptée aux variables T et P)

- Énergie interne molaire partielle d'un constituant B_i par :

$$U_{mi} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j \neq n_i}$$

(U est une fonction adaptée aux variables T et V)

Unité SI de H_{mi} et U_{mi} : le $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ (le chimiste préfère le $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Remarque : Pour un corps pur⁸ B de quantité de matière n , on définit :

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

Exemple : le volume molaire d'un constituant $B_{(s)}$ est : $V_m^* = \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{T,P}$

Remarque : La grandeur molaire partielle relative à un constituant dépend de la composition du milieu.

IV. 4) Identité de Leohnard Euler

L'identité d'Euler⁹ appliquée à la grandeur extensive $X(T, P, n_1, \dots, n_N)$ s'écrit :



$$X(T, P, n_1, \dots, n_N) = \sum_{i=1}^N n_i X_{mi}(T, P, n_1, \dots, n_N)$$

Pour les corps pur :

$$X^*(T, P, n) = n X_m^* \quad (3)$$

Exemple : Le volume molaire est :

$$V_m^* = \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{T,P} \stackrel{(3)}{=} \frac{V^*}{n}$$

Introduction des grandeurs molaires partielles standards

Dans le cas général, la grandeur « X » molaire partielle standard d'un constituant B_i est :

$$X_{mi}^\circ = X_{mi}^\circ(T) = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T, n_j \neq n_i} \quad \text{sous } P = P^\circ$$

V. Définition et calcul des grandeurs de réaction à $T_0 = 298 \text{ K}$

V. 1) Définition

V. 1) a) État standard de référence d'un élément chimique

L'état standard de référence d'un élément, à la température T , est l'état standard du corps simple (un corps simple est un corps constitué des atomes d'un seul élément) dans son état physique le plus stable à cette température.



Remarque : Cette notion n'a de sens que rapportée à celle de corps simple.

Exemples :

- État de référence de l'élément oxygène à 298 K.

$\text{O}_{(s)}$	$\text{O}_{2(s)}$	$\text{O}_{3(s)}$
$\text{O}_{(\ell)}$	$\text{O}_{2(\ell)}$	$\text{O}_{3(\ell)}$
$\text{O}_{(g)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{O}_{3(g)}$

$\text{O}_{2(g)}$ est le corps simple le plus stable à P° sous $T^\circ = 298 \text{ K}$ et donc c'est l'état standard de référence de l'oxygène à cette même température et sous cette même pression.

8. Les grandeurs thermodynamiques sont souvent affublées d'un astérisque en exposant.

9. Mathématicien et physicien suisse (prodige aux pays des prodiges) du XVIII^{ème} siècle (1707–1783). Le Mozart des Sciences. Sa production est trop intense pour tenir dans une simple note de bas de page...

- Pour l'élément étain ($Z = 50$ symbole Sn) selon la température ($T_{\text{fusion}} = 505 \text{ K}$, $T_{\text{vaporisation}} = 2533 \text{ K}$) :

Température	$T < 291 \text{ K}$	$291 \text{ K} < T < 495 \text{ K}$	$495 \text{ K} < T < 505 \text{ K}$	$505 \text{ K} < T < 2533 \text{ K}$	$T > 2533 \text{ K}$
État standard de référence	Cristal d'étain Sn α (cubique)	Cristal d'étain Sn β (quadratique)	Cristal d'étain Sn γ (orthorhombique)	Étain liquide	État gazeux (gaz parfait monoatomique, corps pur)

Tableau 1 : États standards de référence de l'élément étain selon la température

V. 1) b) Grandeur X de réaction $\Delta_r X$ 

Tableau d'avancement pour le constituant (réactif ou produit) :

		$\nu_i B_i$
EI $\xi = 0$		$n_{B_i})_0$
À t $\xi \neq 0$		$n_{B_i}(t) = n_{B_i})_0 + \nu_i \xi$
EF $\xi = \xi_f$		$n_{B_i})_f = n_{B_i})_0 + \nu_i \xi_f$

Ainsi, cette fonction $X(T, P, n_1, \dots, n_N)$ peut être vue comme une fonction de 3 variables $X(T, P, \xi)$.On définit la grandeur X de réaction par :

$$\Delta_r X = \left(\frac{\partial X}{\partial \xi} \right)_{T, P}$$

Exemples :

- Enthalpie de réaction

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

- Énergie interne de réaction

$$\Delta_r U = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T, V}$$

Et l'unité SI de $\Delta_r H$ et $\Delta_r U$ est le $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$.**V. 1) c) Grandeur X standard de réaction $\Delta_r X^\circ$** On définit la grandeur $\Delta_r X^\circ$ par :

$$\Delta_r X^\circ = \left(\frac{\partial X}{\partial \xi} \right)_T \quad \text{sous } P = P^\circ = 1,00 \text{ bar}$$

V. 2) Enthalpie standard de réaction à $T_0 = 298 \text{ K}$ Soit une équation chimique d'équation $\sum_i \nu_i B_i = 0$. On définit l'enthalpie standard de réaction par :

$$\Delta_r H^\circ = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_T \quad \text{sous } P = P^\circ = 1,00 \text{ bar}$$

On calcule cette grandeur à $T_0 = 298 \text{ K}$.

Il y a deux modes de calcul possibles :

- À partir de la loi de Hess via les enthalpies standards de formations des constituants ($\Delta_f H_i$ pour le constituant B_i).
- Où H_{mi}° est l'enthalpie molaire standard du constituant B_i (Cf. Paragraphe IV. 4)), on a :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i H_{mi}^\circ \quad (4)$$

Démontrons l'équation (4).

- $H(T, P, \xi)$ entre t et $t + dt$ a varié de dH :

$$dH = \frac{\partial H}{\partial T} dT + \frac{\partial H}{\partial P} dP + \underbrace{\frac{\partial H}{\partial \xi}}_{\Delta_r H} d\xi \quad (5)$$

- Par ailleurs, $H(T, P, n_1, \dots, n_N)$ avec les n_i ($1 \leq i \leq N$) les quantités de matière engagées dans la réaction $\sum_i \nu_i B_i = 0$ varie de :

$$dH = \frac{\partial H}{\partial T} dT + \frac{\partial H}{\partial P} dP + \sum_{i=1}^N \underbrace{\frac{\partial H}{\partial n_i}}_{H_{mi}} dn_i$$

Via un tableau d'avancement, on a :

$$n_i = n_{B_i}(t) = n_{B_i}(t=0) + \nu_i \xi$$

Avec $\nu_i > 0$ si B_i est produit et $\nu_i < 0$ sinon.

Durant dt , chaque n_i a varié de façon élémentaire de $dn_i = \nu_i d\xi$. Il vient :

$$dH = \frac{\partial H}{\partial T} dT + \frac{\partial H}{\partial P} dP + \sum_{i=1}^N \nu_i H_{mi} d\xi \quad (6)$$

Or, (5) = (6). Puisque $d\xi \neq 0$, on en déduit :

$$\Delta_r H = \sum_{i=1}^N \nu_i H_{mi} = \Delta_r H(T, P, \xi)$$

Lorsque tous les constituants sont dans leur état standard, on en déduit donc :

$$\Delta_r H^\circ(T) = \sum_{i=1}^N \nu_i H_{mi}^\circ(T)$$

En particulier à $T = T_0 = 298 \text{ K}$, on a :

$$\Delta_r H^\circ(T_0) = \sum_{i=1}^N \nu_i H_{mi}^\circ(T_0)$$

V. 2) a) Enthalpie standard de formation

La réaction standard de formation d'un constituant, à une température T et dans un état physique donné, est la réaction au cours de laquelle une mole de ce constituant, dans son état standard, est formée à partir des corps simples correspondant aux éléments le composant. Chacun de ces corps simples doit représenter l'état standard de référence de l'élément à la température d'intérêt. $\Delta_f H^\circ$ est l'enthalpie standard de réaction associée à la réaction standard de formation de ce constituant.

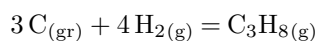
Remarque : Les chimistes travaillent essentiellement à une température $T_0 = 298 \text{ K}$. Aussi, les enthalpies standard de réaction sont calculées à cette température. Si la réaction chimique s'effectue à une autre tempé-

rature, le calcul d'une enthalpie standard à cette température se fait via l'emploi de la première formule de Gustav Kirchhoff (Cf. paragraphe VI (bis)).



Exemples :

- Réaction standard de formation du propane¹⁰ $\text{C}_3\text{H}_{8(g)}$ à $T_0 = 298 \text{ K}$.

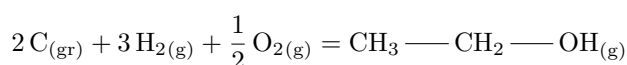


C et H sont dans leur état standard de référence (sous $P = P^\circ$, $T = T_0$) : $\text{C}_{(s)}$ devient du carbone graphite $\text{C}_{(\text{gr})}$ (et non du carbone diamant $\text{C}_{(\text{dia})}$ par exemple) ; $\text{H}_{(g)}$ devient $\text{H}_{2(g)}$ (et non $\text{H}_{(g)}$ par exemple).

L'enthalpie standard de réaction standard de formation du propane gazeux à $T_0 = 298 \text{ K}$ est donc :

$$\Delta_r H^\circ(T_0) = \Delta_f H^\circ(\text{C}_3\text{H}_{8, g})$$

- Réaction standard de formation de l'éthanol gazeux à $T_0 = 298 \text{ K}$ (état standard fictif)



Ici, $\Delta_r H^\circ(T_0) = \Delta_f H^\circ(\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}_{(g)})$.



A.N. Par convention¹¹ : $\Delta_f H^\circ(\text{O}_2, g) = 0$, $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2, g) = 0$ et $\Delta_f H^\circ(\text{O}_2, g) = 0$.
D'où $\Delta_r H^\circ(\text{O}_2, g) = \Delta_f H^\circ(\text{O}_2, g) = 0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

V. 2) b) Conséquences

- L'enthalpie standard de formation d'une espèce chimique est l'enthalpie standard de réaction de la réaction standard de formation de cette espèce ; on la note $\Delta_f H^\circ$.

- L'enthalpie standard de formation du corps pur simple pris dans son état standard de référence est nulle.

Exemples :

- À $T_0 = 298 \text{ K}$, le corps simple formé à partir de l'élément oxygène le plus stable à cette température est le dioxygène gazeux $\text{O}_{2(g)}$.

$$\Delta_f H^\circ(\text{O}_2, g) = 0 \quad \Delta_f H^\circ(\text{O}, g) = +249 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \Delta_f H^\circ(\text{O}_3, g) = +142 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

- À $T_0 = 298 \text{ K}$, le corps simple formé à partir de l'élément carbone le plus stable à cette température est le carbone solide graphite $\text{C}_{(\text{gr})}$.

$$\Delta_f H^\circ(\text{C}, \text{gr}) = 0 \quad \Delta_f H^\circ(\text{C}, \text{diamant}) = +1,90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

- À $T_0 = 298 \text{ K}$, le corps simple formé à partir de l'élément fer le plus stable à cette température est le fer solide dans sa structure cristalline α : $\text{Fe}_{(\alpha)}$.

$$\Delta_f H^\circ(\text{Fe}, \alpha) = 0 \quad \Delta_f H^\circ(\text{Fe}, \gamma) = +6,78 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \Delta_f H^\circ(\text{Fe}, \text{liquide}) = +13,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

10. Formule des alcanes : $\text{C}_n \text{H}_{2n+2, (g)}$ avec $n \in \mathbb{N}^*$.

11. Cette convention est « naturelle ». En effet, écrivons à $T_0 = 298 \text{ K}$ l'équation standard de formation de $\text{O}_{2(g)}$: $\text{O}_{2(g)} = \text{O}_{2(g)}$.

V. 2) c) Lecture d'une table en thermochimie

Substance	Phase	$\Delta_f H_{298}^\circ$	S_{298}°	$c_p^\circ = a + bT + cT^{-2} \text{ (J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$		
		(kJ·mol ⁻¹)	(J·mol ⁻¹)	a	b	c
Ag	solide	0	42,7	21,3	$8,54 \times 10^{-3}$	$1,51 \times 10^5$
Ag	liquide	8,94	47,2	30,5	-	-
AgCl	solide	-127	96,3	62,3	$4,18 \times 10^{-3}$	$-11,3 \times 10^5$

Tableau 2 : Exemple de table thermodynamique à la température $T_0 = 298 \text{ K}$

V. 2) d) Loi de Hess et enthalpie standard de réaction

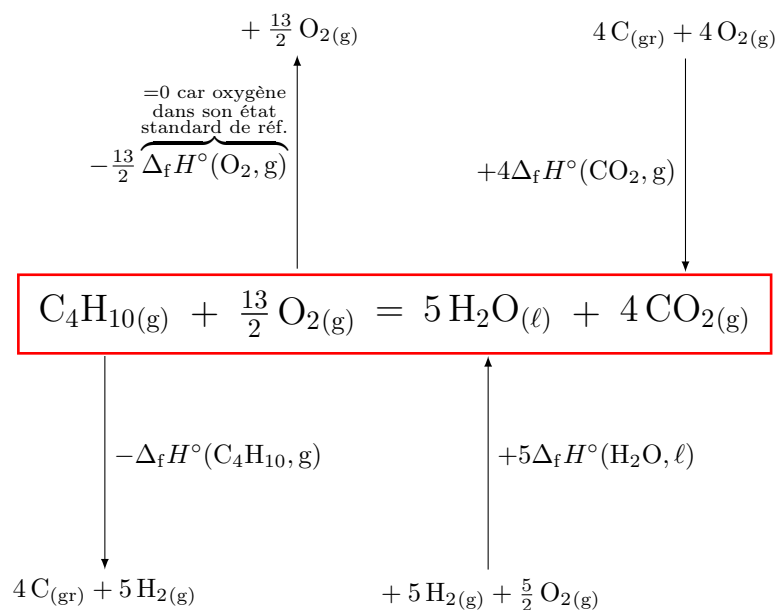
Si l'équation-bilan d'une réaction peut être écrite sous la forme d'une combinaison linéaire de plusieurs équations-bilans, l'enthalpie standard de cette réaction, à une température T , s'obtient, à partir des enthalpies standard des différentes réactions à la même température, par une combinaison linéaire faisant intervenir les mêmes coefficients.

Ce théorème constitue la loi de Hess. Elle est une **conséquence du caractère « fonction d'état » de l'enthalpie**.

V. 2) e) Application de la loi de Hess : calcul d'une enthalpie standard de réaction



Raisonnement à partir d'un exemple : combustion du butane.



Via la loi de Hess, on a :

$$\begin{aligned}
 \Delta_r H^\circ &= \Delta_{\text{combustion}} H^\circ_{\text{C}_4\text{H}_{10(g)}} \\
 &= 5 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \ell) + 4 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, g) - \frac{13}{2} \Delta_f H^\circ(\text{O}_2, g) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}, g) \\
 &= \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ
 \end{aligned}$$



Les ν_i sont algébriques.

Si,

- $\Delta_r H^\circ = 0$: la réaction est athermique.
- $\Delta_r H^\circ > 0$: la réaction est endothermique.
- $\Delta_r H^\circ < 0$: la réaction est exothermique.



A.N. Ici, on a $\Delta_r H^\circ = -2878 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} < 0$: la réaction libère de la chaleur et est dite exothermique.

Données à $T_0 = 298 \text{ K}$

$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}, \text{g}) = -124,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}; \quad \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = -393,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}; \quad \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \ell) = -285,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}; \quad \Delta_f H^\circ(\text{O}_2, \text{g}) = 0.$$

Généralisation du résultat

Toute équation-bilan peut être écrite comme la somme des équations-bilans de formation de chaque constituant, affectées du nombre stoechiométrique algébrique correspondant, soit :

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

V. 3) Comment calculer les enthalpies et entropies standards de formation ?



Deux formulations possibles pour calculer une enthalpie ou une entropie standard de réaction

Pour $\Delta_r H^\circ$:

- Loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ \quad (7)$$

- Ou bien :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i H_{mi}^\circ$$

Pour $\Delta_r S^\circ$:

-

$$\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f S_i^\circ$$

-

$$\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S_{mi}^\circ \quad (8)$$

En Thermodynamique, le troisième principe fixe le zéro de l'entropie d'un corps. En revanche, il n'existe pas de quatrième principe fixant le zéro de H . Ainsi, pour calculer $\Delta_r H^\circ$, on privilégie la loi de Hess (7) et pour calculer $\Delta_r S^\circ$, on privilégie (8).

Rappel : (principe énoncé par Walter Nernst en 1918)

Troisième principe de la Thermodynamique

L'entropie d'un corps pur parfaitement cristallisé à $T = 0 \text{ K}$ à $P = P^\circ$ est prise nulle.

Remarque

L'entropie standard de réaction ($\Delta_r S^\circ$) est du même signe que $\Delta_r \nu_{\text{gaz}} = \sum_i \nu_{i,\text{gaz}}$.

Exemple : $\text{C}_{(\text{gr})} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(\text{g})} = \text{CO}_{(\text{g})}$
On a $\Delta_r \nu_{\text{gaz}} = +1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2} > 0$. D'où $\Delta_r S^\circ > 0$.

VI. Calcul des grandeurs standard de réaction en fonction de la température T

VI. 1) Capacités thermiques molaires standard à pression constante (voir lecture d'une table)

Conformément au programme, les capacités thermiques standard à pression constante seront par la suite supposées (modèle grossier) indépendantes de la température.

VI. 2) Enthalpie standard de réaction à la température T : première formule de G. Kirchhoff

La première formule de Kirchhoff (1824–1889) permet de calculer une enthalpie standard de réaction à une température autre que $T_0 = 298 \text{ K}$. Dans le cas général, elle énonce que :

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta_r C_p^\circ(\tilde{T}) d\tilde{T}$$

Avec $C_p^\circ(T) = \sum_i \nu_i C_{pmi}^\circ(T)$ où $C_{pmi}^\circ(T)$ est la capacité thermique molaire standard à pression constante d'un constituant.



Démonstration

Prérequis : Définition « chimiste » de C_{pmi}°

$$C_{pmi}^\circ = \frac{dH_i^\circ}{dT} = C_{pmi}^\circ(T)$$

Point de départ : $\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i H_{mi}^\circ$. En effet, cela donne :

$$\frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} = \sum_i \nu_i \underbrace{\frac{dH_{mi}^\circ}{dT}}_{C_{pmi}^\circ}$$

On sépare les variables en sachant que $d(\Delta_r H^\circ) = \sum_i \nu_i dH_{mi}^\circ$:

$$\int_{T_0}^T d(\Delta_r H^\circ) = \Delta_r H^\circ(T) - \Delta_r H^\circ(T_0) = \sum_i \nu_i \int_{T_0}^T dH_{mi}^\circ$$

On pose $\Delta_r H C_p^\circ = \sum_i \nu_i C_{pmi}^\circ$ et on obtient :

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta_r C_p^\circ(\tilde{T}) d\tilde{T}$$

Cas particulier : C_{pmi}° indépendants de la température :

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T_0) + \underbrace{\left(\sum_i \nu_i C_{pmi}^\circ(T) \right)}_{\Delta_r C_p^\circ} (T - T_0)$$


VI. 3) Entropie standard de réaction à la température T : deuxième formule de G. Kirchhoff

La deuxième formule de Kirchhoff (1824–1889) permet de calculer une entropie standard de réaction à une température autre que $T_0 = 298 \text{ K}$. Dans le cas général, elle énonce que ¹² :

$$\Delta_r S^\circ(T) = \Delta_r S^\circ(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{\Delta_r C_p^\circ(\tilde{T})}{\tilde{T}} d\tilde{T}$$

12. La démonstration de $\frac{dS_{mi}^\circ}{dT} = \frac{C_{pmi}^\circ}{T}$ requiert d'introduire l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$ (Cf. C2) dont une des définitions est $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T)$ ainsi que la formule $\frac{d\Delta_r G^\circ}{dT} = -\Delta_r S^\circ$.

Avec $C_p^\circ(T) = \sum_i \nu_i C_{pmi}^\circ(T)$ où $C_{pmi}^\circ(T)$ est la capacité thermique molaire standard à pression constante d'un constituant.

 **Cas particulier :** C_{pmi}° indépendants de la température :

$$\Delta_r S^\circ(T) = \Delta_r S^\circ(T_0) + \underbrace{\left(\sum_i \nu_i C_{pmi}^\circ(T) \right)}_{\Delta_r C_p^\circ} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right)$$



La première formule de Kirchhoff ressemble au premier principe de la Thermodynamique écrit avec la fonction enthalpie MAIS ce n'est pas le cas ! Les deux formules de Kirchhoff ne servent qu'à expliciter le calcul des enthalpie et entropie standard de réaction à une température T autre que $T_0 = 298 \text{ K}$.

VII. Variation des fonctions d'état d'un système fermé siège d'une transformation chimique

VII. 1) Transferts thermiques

VII. 1) a) Transformation monobare et monotherme

Soit un système de N constituants siège d'une transformation chimique modélisée par l'équation de réaction $\sum_i \nu_i B_i = 0$ (ν_i nombre stoechiométrique algébrique : $\nu_i > 0$ si le constituant B_i est produit, et $\nu_i < 0$ si le constituant B_i est un réactif). La transformation chimique est monobare et monotherme (ou isobare et isotherme).



$$\Delta H = Q_p \approx \Delta_r H^\circ(T_0) \times \xi_f$$

Restriction de la démonstration : la réaction chimique est isobare (sous $P = P_{\text{ext}} = \text{cste}$) et isotherme ($T = T_{\text{ext}} = \text{cste}$).

On invoque le premier principe de la Thermodynamique (H est une fonction adaptée aux transformations monobares et isobares) :

$$\text{EI} \xrightarrow{\Delta H = Q_p} \text{EF}$$

Entre t et $t + dt$, l'enthalpie du système a varié d'une quantité élémentaire dH :

$$\begin{aligned} dH &= \frac{\partial H}{\partial T} \underbrace{dT}_{=0} + \frac{\partial H}{\partial P} \underbrace{dP}_{=0} + \underbrace{\frac{\partial H}{\partial \xi}}_{\Delta_r H} d\xi \\ &= \Delta_r H(T, P, \xi) d\xi \end{aligned}$$

Approximation : Tous les constituants sont dans leur état standard : $\Delta_r H \approx \Delta_r H(T = T_0)$.
D'où,

$$dH = \underbrace{\Delta_r H^\circ(T_0)}_{\text{constante puisque transfo. isotherme}} d\xi$$

Il vient :

$$\begin{aligned} \Delta H &= \int_{\text{EI}}^{\text{EF}} dH = \int_{\xi_i}^{\xi_f} \Delta_r H^\circ(T) d\xi = \Delta_r H^\circ(T) (\xi_f - \xi_i) \\ &= \Delta_r H^\circ(T) \times \xi_f \end{aligned}$$

Remarque

Pour une transformation isotherme à T_0 et isochore, le premier principe donne :

$$\Delta U = \underbrace{W_{\text{forces pressantes}}}_{= - \int_{\text{EI}}^{\text{EF}} P_{\text{ext}} dV = 0} + Q_v$$

D'où $\Delta U = Q_v \approx \Delta_r U^\circ(T_0) \xi_f$

Formule à retenir et à utiliser :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r U^\circ + RT \sum_i \nu_{i,\text{gaz}}$$

Pour une phase condensée : $\Delta H \approx \Delta U$.

Dans un réacteur fermé siège d'une transformation chimique,

$$H = U + PV \approx U + (PV)_{\text{phase gazeuse}}$$

En chimie, on adopte le modèle du Gaz Parfait (GP) :

$$(PV)_{\text{phase gazeuse}} = nRT = RT \sum_{i=1}^N n_i \quad (9)$$

Où les n_i sont les quantités de matière des N constituants.

Or, via un tableau d'avancement pour chaque constituant gazeux B_i :

$$n_i = n_{B_i} = n_{B_i}(t=0) + \nu_i \xi$$

On dérive partiellement (9) par rapport à ξ à T et P fixés :

$$\begin{aligned} \frac{\partial H}{\partial \xi} &\approx \frac{\partial U}{\partial \xi} + \frac{\partial}{\partial \xi} \left(RT \sum_{i=1}^N n_i \right) \\ \Rightarrow \Delta_r H &\approx \Delta_r U + RT \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\sum_{i=1}^N n_i \right) \\ &\approx \Delta_r U + RT \sum_{i=1}^N \frac{\partial n_i}{\partial \xi} = \Delta_r U + RT \sum_{i=1}^N \nu_{i,\text{gaz}} \end{aligned}$$

Lorsque tous les constituants sont dans leur état standard :

$$\Delta_r H^\circ \approx \Delta_r U^\circ + RT \sum_i \nu_{i,\text{gaz}}$$

VII. 1) b) Que retenir ?

- Réaction athermique : le système n'échange pas de chaleur avec l'extérieur ; $Q_p = \Delta H \approx \Delta_r H^\circ \times \xi_f = 0$ ($\Delta_r H^\circ = 0$).
- Réaction endothermique : le système reçoit de la chaleur de l'extérieur ; $Q_p = \Delta H \approx \Delta_r H^\circ \times \xi_f > 0$ ($\Delta_r H^\circ > 0$ si évolution dans le sens direct : $\xi_f > 0$).
- Réaction exothermique : le système cède de la chaleur à l'extérieur ; $Q_p = \Delta H \approx \Delta_r H^\circ \times \xi_f < 0$ ($\Delta_r H^\circ < 0$ si évolution dans le sens direct : $\xi_f > 0$).

- Lorsqu'une réaction exothermique se déroule dans un **réacteur adiabatique**, la chaleur dégagée sert à chauffer les constituants du système ; la température maximale atteinte pour une réaction **monobare** est appelée **température de flamme** (voir exercice n°5 du TD C1).

- **Réaction isochore et monotherme.** La quantité de chaleur échangée est donnée par $Q_V = \Delta U \approx \Delta_r U^\circ \times \xi_f$. Lorsqu'une réaction exothermique se déroule dans un **réacteur adiabatique**, la chaleur dégagée sert à chauffer les constituants du système ; la température maximale atteinte pour une réaction **isochore** est appelée **température d'explosion adiabatique** (voir exercice n°6 du TD C1).
- Le calcul des variations d'enthalpie de constituants gazeux ou de constituants purs en phase condensée est rappelé en **Annexe n°1**.
- Le calcul des variations d'énergie interne de constituants gazeux ou de constituants purs en phase condensée est rappelé en **Annexe n°2**.

Annexes

Annexe n°1 : Calcul des variations d'enthalpie de constituants

Constituant pur	Variation d'enthalpie	Variation d'enthalpie dans le modèle du corps incompressible	Variation d'enthalpie dans le modèle du corps indéformable
Gazeux (gaz parfait)	$\Delta H = nC_{pm}^{\circ}(T_f - T_i)$	-	-
Constituant pur en phase condensée	$\Delta H = n \int_{T_i}^{T_f} C_{pm}^{\circ}(T, P) dT$	$\Delta H = n \int_{T_i}^{T_f} C_{pm}^{\circ}(T, P) dT$	$\Delta H = nC_{pm}^{\circ}(T_f - T_i)$

Dans la table, on note :

- T_i et T_f les températures initiale et finale ;
- C_{pm}° la capacité thermique molaire standard à pression constante du constituant ;
- n la quantité de matière du constituant.

Annexe n°2 : Calcul des variations d'énergie interne de constituants

Constituant pur	Variation d'énergie interne	Variation d'énergie interne dans le modèle du corps incompressible	Variation d'énergie interne dans le modèle du corps indéformable
Gazeux (gaz parfait)	$\Delta U = nC_{vm}^{\circ}(T_f - T_i)$	-	-
Constituant pur en phase condensée	$\Delta U = n \int_{T_i}^{T_f} C_{vm}^{\circ}(T, P) dT$	$\Delta U = n \int_{T_i}^{T_f} C_{vm}^{\circ}(T, P) dT$	$\Delta U = nC_{vm}^{\circ}(T_f - T_i)$

Dans la table, on note :

- T_i et T_f les températures initiale et finale ;
- C_{vm}° la capacité thermique molaire standard à volume constant du constituant ;
- n la quantité de matière du constituant.

Remarques (Cf. Cours C2)

- Dans le modèle des corps incompressibles, les capacités thermiques molaires à volume et pression constantes ne dépendent pas du volume ou de la pression.
- Dans le modèle des corps indilatables, les capacités thermiques molaires à volume et pression constantes ne dépendent pas de la température.
- Dans le modèle des corps indéformables (indilatables et incompressibles), les capacités thermiques molaires à volume et pression constantes sont constantes. **C'est le modèle communément utilisé en MP.**
- Pour des phases condensées pures indéformables, on a : $C_{vm}^{\circ} \approx C_{pm}^{\circ} \approx C^{\circ}$ (C° est la capacité thermique molaire standard du constituant).
- Pour le gaz parfait, on a : $C_{pm}^{\circ} - C_{vm}^{\circ} = R$ (relation de Rudolf Mayer).