

I.1 – Description d'un mélange

Description de la composition chimique d'un mélange

Il existe plusieurs manières de décrire la proportion relative des différents constituants d'un mélange :

Fraction molaire (pour tout type de mélange)	Concentration molaire (pour les solutions)	Pression partielle (pour les mélanges gazeux)
$x_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} \quad \left(\text{propriété : } \sum_i x_i = 1 \right)$	$c_i = n_i/V$	$P_i = x_i P = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} P \quad \left(\text{propriété : } \sum_i P_i = P_{\text{tot}} \right)$

I.2 – Notation algébrique des réactions chimiques

Notation algébrique des réactions chimiques

De manière générale, on note les réactions chimiques comme :

$$0 = \underbrace{-\alpha_1 R_1 - \dots - \alpha_N R_N}_{\text{réactifs}} + \underbrace{\beta_1 P_1 + \dots + \beta_N P_N}_{\text{produits}} \quad \text{ou} \quad 0 = \sum_{i=1}^{N+M} \nu_i A_i \quad \begin{array}{l} (\nu_i < 0 \text{ pour les réactifs}) \\ (\nu_i > 0 \text{ pour les produits}) \end{array}$$

Dans ce formalisme, la combustion du méthane se note simplement : $0 = 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) - \underbrace{\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g})}_{\text{réactifs}}$

I.3 – Enthalpie de réaction

Variation d'enthalpie lors d'une réaction / enthalpie de réaction $\Delta_r H$

La variation d'enthalpie d'un système en réaction chimique, à T et P constantes, s'exprime :

$$dH = \Delta_r H(T, P, \xi) \cdot d\xi \quad \text{avec} \quad \Delta_r H(T, P, \xi) = \left. \frac{\partial H}{\partial \xi} \right|_{T, P}$$

I.4 – État standard d'un composé chimique

Définition des états standards pour différents éléments d'un mélange :

État physique	État standard correspondant
Gaz (pur ou constituant d'un mélange) à T et P	Gaz parfait pur, extrapolé à $P^\circ = 10^5 \text{ Pa}$ et T
Phase condensée (pure ou dans un mélange) à T et P	Phase condensée pure à $P^\circ = 10^5 \text{ Pa}$ et T
Solvant liquide à T et P	Corps pur à $P^\circ = 10^5 \text{ Pa}$ et T
Soluté à T et P	Solution infiniment diluée, extrapolée à $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et P° et T

Utilité de l'état standard

Dans l'étude d'une réaction chimique, considérer tous les constituants à l'état standard permet de s'affranchir de la dépendance à la pression, et des interactions entre les composants du mélange. C'est une approximation.

$$dH = \Delta_r H(T, P, \xi) \cdot d\xi \quad \xrightarrow{\text{état standard}} \quad dH = \Delta_r H^\circ(T) \cdot d\xi$$

Considérer un composé d'un mélange à l'état standard implique donc qu'on néglige ses interactions avec les autres composés du mélange ; on fait comme si chaque composant était séparé des autres.

I.5 – État standard de référence d'un élément chimique

État standard de référence (ESR) d'un élément chimique

À chaque **élément chimique**, on associe un **état standard de référence**, qui est le corps pur le **plus stable** constitué uniquement de cet élément, à la pression $P^\circ = 1 \text{ bar}$.

Attention : l'**état standard** est défini pour tous les composés chimiques, alors que l'**état standard de référence** est une notion qui s'applique uniquement aux éléments chimiques. À une température donnée, il existe autant d'états de référence que d'éléments dans le tableau périodique (c'est-à-dire une centaine).

Quelques exemples d'états standards, qui ne sont pas à connaître :

État	O à 298 K	O à 100 K	C (diamant) à 298 K	S à 298 K
État standard de réf.	O ₂ (g) à P° 298 K	O ₂ (l) à P° 100 K	C(graphite, s) à P° 298 K	S ₈ (s) à P° 298 K

Un exemple pour comprendre – Décomposer une molécule en ses états standards de référence

Déterminer les états standards de référence qui permettent de former de l'oxysulfure de carbone $\underline{\text{C}} = \text{O} = \underline{\text{S}}$ (à 298 K).

La molécule est composée de C, O et S. Les états standards de référence correspondants, à 298 K, sont :



I.6 – Enthalpie de formation d'un composé chimique

Décomposition en ESR, et enthalpie standard de formation

La formation d'un composé chimique à partir de ses ESR est appelée réaction de formation. À chaque composé chimique correspond une **unique** réaction de formation.

L'enthalpie de réaction associée est appelée **enthalpie de formation standard**, $\Delta_f H^\circ(T)$.

Pour un très grand nombre de molécules, l'enthalpie de formation $\Delta_f H^\circ$ a été mesurée ou calculée. Par exemple, l'enthalpie de formation standard $\Delta_f H^\circ$ de l'eau est l'enthalpie de réaction de la réaction :



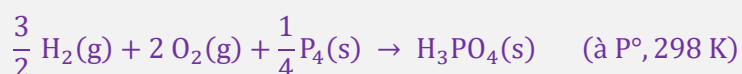
Attention : une réaction de formation doit toujours avoir un **coefficient stœchiométrique de 1** pour le composé formé.

Un exemple pour comprendre – Réaction de formation d'un composé chimique

Écrire la réaction de formation de l'acide phosphorique $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{s})$ à $T = 298 \text{ K}$ à partir des états standards de référence. À 298 K, les ESR utiles sont : $\text{H}_2(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$, $\text{P}_4(\text{s})$.

La réaction est : $6 \text{H}_2(\text{g}) + 8 \text{O}_2(\text{g}) + \text{P}_4(\text{s}) \rightarrow 4 \text{H}_3\text{PO}_4(\text{s})$ (à P° , 298 K)

Attention, on force un **coefficient stœchiométrique unitaire** pour le composé chimique formé :

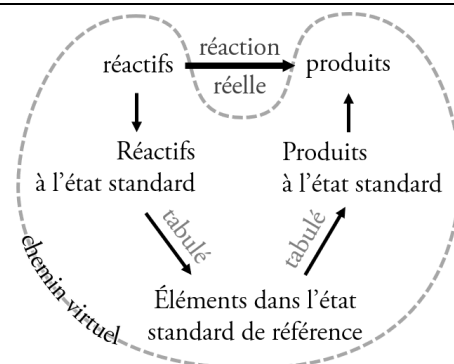


I.7 – Calcul de l'enthalpie de réaction standard

Bilan : Calcul de l'enthalpie de réaction $\Delta_r H$

Pour calculer le $\Delta_r H$ d'une réaction chimique, on la décompose comme :

- Réactifs réels \rightarrow réactifs à l'état standard (pas de réaction chimique)
- Réactifs à l'état standard \rightarrow Ensemble d'ESR (réaction de formation « inversée »)
- Ensemble d'ESR \rightarrow Produits à l'état standard (réaction de formation « dans le bon sens »)
- Produits à l'état standard \rightarrow Produits réels (pas de réaction chimique)

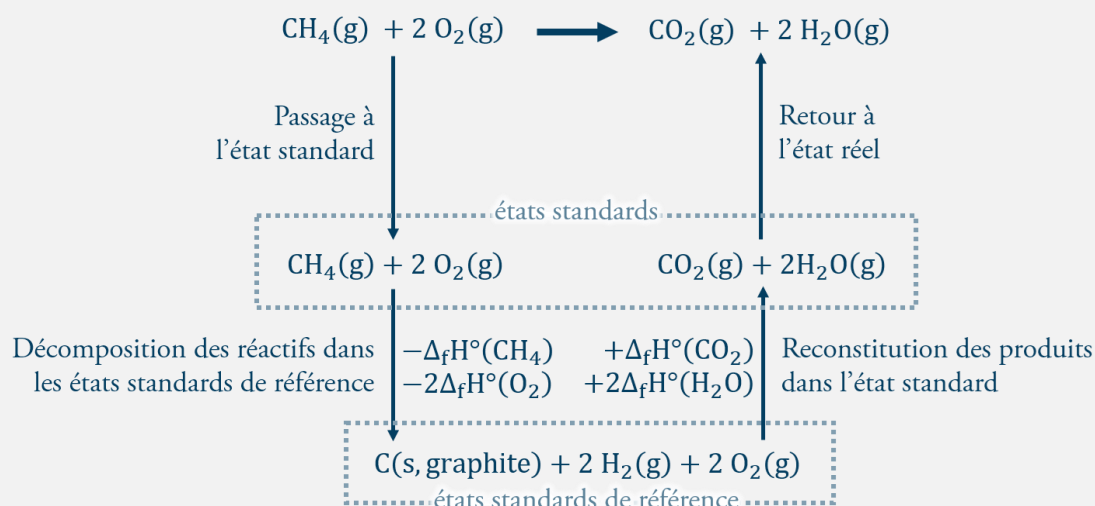


Un exemple pour comprendre - Combustion du méthane $\text{CH}_4(\text{g})$

On considère la réaction de combustion du méthane par le dioxygène.

Schématiser la suite de réactions virtuelles à considérer pour évaluer l'enthalpie de réaction $\Delta_r H^\circ$ associée, puis la calculer.

On représente les transformations virtuelles suivantes :



On peut donc écrire l'enthalpie de réaction des étapes 2 et 3 comme :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) + 2 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - 2 \Delta_f H^\circ(\text{O}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4)$$

On remarque que les coefficients stœchiométriques de la réaction initiale se retrouvent dans l'expression de $\Delta_r H^\circ$.

Loi de Hess

L'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ est égale à la somme de l'enthalpie de formation standard des réactifs et produits, pondérés par leurs nombres stœchiométriques algébriques respectifs :

$$\sum_r \nu_r A_r = \sum_p \nu_p A_p \quad \Rightarrow \quad \Delta_r H^\circ = \sum_p \nu_p \underbrace{\Delta_f H_p^\circ(T)}_{\text{tabulé}} - \sum_r \nu_r \underbrace{\Delta_f H_r^\circ(T)}_{\text{tabulé}}$$

Un exemple pour comprendre – Production de monoxyde de carbone

On considère la réaction suivante, via laquelle on produit du monoxyde carbone de manière industrielle :



Déterminer l'expression en l'enthalpie standard de réaction en fonction des enthalpies standard de formation. On a accès aux grandeurs tabulées suivantes : $\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) = -393 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta_f H^\circ(\text{CO}(\text{g})) = -110 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$\Delta_r H^\circ = 2 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{CO}) - \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - \underbrace{\Delta_f H^\circ(\text{graph.})}_0(\text{ESR}) = 2 \Delta_f H^\circ(\text{CO}) - \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) \simeq -2 \cdot 110 + 393 \simeq \boxed{173 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

Rappel de la signification : lorsque l'avancement progresse d'une mole, l'enthalpie du système augmente de 173 kJ

I.8 – Chaleur reçue par le système (cas d'une réaction isotherme)

Thermicité d'une réaction (réaction endothermique ou exothermique)

Le transfert thermique libéré au cours d'une transformation chimique isobare isotherme s'écrit $Q_{\text{libérée}} = -\Delta_r H^\circ \cdot \xi_f$

- La transformation est **exothermique** si elle émet de la chaleur, c'est-à-dire $Q_{\text{reçu}} < 0$ i.e. $\Delta_r H^\circ < 0$;
- La transformation est **endothermique** si elle absorbe de la chaleur, c'est-à-dire $Q_{\text{reçu}} > 0$ i.e. $\Delta_r H^\circ > 0$;
- Le cas intermédiaire est appelé **athermique**.

Application classique – Chaleur libérée par l'explosion de la TNT

La TNT (trinitrotoluène) est un composé chimique dont la molécule a la formule brute $C_7H_5N_3O_6$. La réaction bilan d'explosion s'écrit :



On donne les grandeurs suivantes :

$$M(C_7H_5N_3O_6) = 227 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \Delta_f H^\circ(C_7H_5N_3O_6) = 63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \Delta_f H^\circ(CO) = -110 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- Déterminer l'enthalpie de réaction de l'explosion de la TNT.
- Déterminer la chaleur libérée par l'explosion d'un kilogramme de TNT.
- La combustion d'un kilogramme d'essence libère environ 40 MJ. Comparer, commenter.

L'enthalpie de réaction est : $\Delta_r H^\circ = 12 \cdot (-110) - 1 \cdot 63 = -1383 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Exothermique.

L'avancement finale de la réaction est celui qui correspond à 1 kg de TNT

$$\xi_{f,TNT} = \frac{m_{TNT}}{M_{TNT}} \quad \text{donc} \quad Q = \Delta_r H^\circ \cdot \xi_{f,TNT} = \Delta_r H^\circ \cdot \frac{m_{TNT}}{M_{TNT}} \simeq -1383 \cdot \frac{1000}{227} \simeq 6092 \text{ kJ} \simeq 6 \text{ MJ}$$

L'essence libère plus d'énergie, mais elle brûle lentement car elle dépend du dioxygène de l'air.

I.9 – Température atteinte par le système (cas d'une réaction adiabatique)

Variation d'enthalpie pour une transformation adiabatique

On considère que la réaction se déroule en deux temps : d'abord, la réaction se fait à **température constante** (et on peut alors calculer la chaleur émise par la réaction) ; ensuite, on considère que cette chaleur est utilisée pour **chauffer le milieu réactionnel** entier (réactifs restants, produits, et espèces inertes).

On considère une réaction chimique adiabatique qui amène le milieu réactionnel d'une température T_i à T_f , on a :

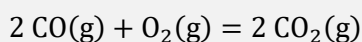
$$\Delta H = 0 = \Delta H_{\text{réac}} + \Delta H_{\text{chauff, produits}} = \xi \cdot \Delta_r H^\circ + C_{P,\text{tot}}(T_f - T_i)$$

Où la capacité thermique totale (à pression constante) $C_{P,\text{tot}}$ du milieu est la somme des C_P de **tous** les composés chimiques de **l'état final** :

$$C_{P,\text{tot}} = \sum_{\text{produits formés}} n_p \cdot C_{P,p} + \sum_{\text{réactifs restants}} n_r \cdot C_{P,r} + \sum_{\text{composés inertes}} n_i \cdot C_{P,i}$$

Application classique - Combustion du monoxyde de carbone dans l'air

On considère la réaction de combustion de n mol de monoxyde de carbone, à la température initiale $T_i = 298 \text{ K}$:



Son enthalpie de réaction vaut $\Delta_r H^\circ = -565 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Les capacités thermiques à pression constante sont :

Espèce chimique	CO	O ₂	N ₂	CO ₂
$C_{P,m} \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	29,5	30,0	29,2	40,0

1. Déterminer la thermicité de la réaction.
2. On réalise la transformation de manière adiabatique, avec uniquement du dioxygène apporté en quantité stœchiométrique. Déterminer la quantité de dioxygène utilisé, puis la température de flamme.
3. On réalise cette transformation avec de l'air, tel que le dioxygène est apporté en quantité stœchiométrique (donc avec 4 fois plus d'azote que d'air). Déterminer la température de flamme.

La réaction est exothermique car $\Delta_r H^\circ < 0$. De la chaleur est émise par cette réaction (donc sa température augmente).

La réaction consomme $n_0/2$ mol de dioxygène. Il n'y a que du CO_2 dans l'état final ($\xi = n_0/2$), donc :

$$\Delta H = 0 = \frac{n_0}{2} \cdot \Delta_r H^\circ + n_0 \cdot C_p(\text{CO}_2) \cdot (T_F - T_i) \Rightarrow T_F = T_i - \frac{\Delta_r H^\circ}{2 C_p(\text{CO}_2)} \simeq 7,4 \cdot 10^3 \text{ K}$$

Si on fait la même réaction avec de l'air (composé à 80% de diazote), alors il reste à la fin $4 \cdot \frac{n}{2}$ mol de N_2 , qui contribuent à la capacité thermique totale du système. On a donc :

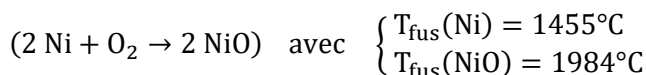
$$\Delta H = 0 = \frac{n_0}{2} \cdot \Delta_r H^\circ + (n_0 \cdot C_p(\text{CO}_2) + 2n_0 \cdot C_p(\text{N}_2)) \cdot (T_F - T_i) \Rightarrow T_F' = T_i - \frac{\Delta_r H^\circ}{2 C_p(\text{CO}_2) + 4 C_p(\text{N}_2)} \simeq 2900 \text{ K}$$

I.10 – Approximation d'Ellingham pour l'enthalpie de réaction standard

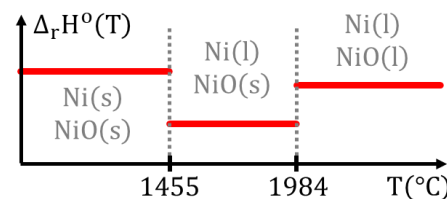
Approximation d'Ellingham pour l'enthalpie de réaction

Lors d'une réaction chimique, l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ est indépendante de la température, **sauf lors des changements d'états**, lors desquels l'enthalpie standard de réaction subit une discontinuité.

Par exemple, on considère la réaction d'oxydation du nickel :



Alors l'enthalpie de réaction est constante par morceaux.



Un exemple pour comprendre – Prise en compte de l'état physique dans la réaction

On considère la réaction (R) de combustion du dihydrogène : $2 \text{ H}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{ H}_2\text{O}$. On sait que $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O(l)}, 298 \text{ K}) = -285 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et que $\Delta_{\text{vap}} H = 44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Déterminer l'enthalpie molaire de la réaction pour $T = 200^\circ\text{C}$.

Problème :

À $T = 200^\circ\text{C}$, H_2O est gazeux (alors que c'est $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O(l)})$ qui est donnée !)

Solution : On décompose la réaction en deux :



On a : $(\text{R}) = (\text{R}_1) + 2(\text{R}_2)$. On a donc :

$$\Delta_r H^\circ(T = 200^\circ\text{C}) = \underbrace{\Delta_r H^\circ(298 \text{ K})}_{-2 \cdot 0 - 1 \cdot 0 + 2 \cdot (-285) = -570} + 2 \underbrace{\Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{H}_2\text{O})}_{44} \simeq -570 + 2 \cdot 44 \simeq -482 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

