

# Application du premier principe à une transformation physico-chimique

## Sommaire

<b>1.1 Grandeurs de réaction</b>	<b>2</b>
1.1.1 Grandeurs molaires partielles	2
1.1.2 Identité d'Euler	2
1.1.3 Grandeur de réaction	3
<b>1.2 États et grandeurs standard</b>	<b>3</b>
1.2.1 États standard	4
1.2.2 États standard de référence	4
1.2.3 Réaction de formation	4
<b>1.3 Enthalpie standard de réaction</b>	<b>5</b>
1.3.1 Approximation	5
1.3.2 Expression de $\Delta_r H^\circ$ via la loi de Hess	5
1.3.3 Expression de $\Delta_r H^\circ$ via les énergies de liaison	6
1.3.4 Influence de la température et approximation d'Ellingham	7
1.3.5 Influence des changements d'état sur $\Delta_r H^\circ$	8
<b>1.4 Effets thermiques pour une transformation isobare</b>	<b>8</b>
1.4.1 Variation d'enthalpie lors d'une réaction chimique	9
1.4.2 Application : température de flamme adiabatique	9

## Questions de cours :

- Grandeur molaire partielle, grandeur de réaction et expression. Expliquer l'introduction de ces grandeurs pour calculer des variations d'enthalpie.
- États standard, états standard de référence, réactions de formation et exemples.
- Calcul de  $\Delta_r H^\circ$  via la loi de Hess ou via les énergies de liaison sur un exemple au choix du khôlleur.
- Présentation de la méthode de calcul de la température de flamme adiabatique.

## Capacités exigibles du BO :

- Déterminer l'enthalpie standard de réaction à l'aide de tables de données thermodynamiques et de la loi de Hess.
- Estimer l'ordre de grandeur d'une enthalpie standard de réaction à partir des énergies de liaison.
- Déterminer le transfert thermique entre le système en transformation physico-chimique et le milieu extérieur.
- Évaluer la température atteinte par un système siège d'une transformation physico-chimique supposée isobare et réalisée dans un réacteur adiabatique.

La pression intérieure peut cependant varier dans des états intermédiaires, mais sera égale à  $P_0$  à l'état initial et final.

Dans le cadre du programme de PSI, on se limite aux réactions chimiques monobares, c'est-à-dire que la pression extérieure reste constante, notée  $P_0$ . Dans ce cadre, on a montré en première année que l'utilisation de l'enthalpie était la plus appropriée, en particulier car le premier principe appliqué à un système immobile et sans interaction peut s'écrire simplement  $\Delta H = Q$ . L'idée de ce chapitre est de pouvoir exprimer simplement la variation d'enthalpie lors d'une réaction chimique, ce qui permet ensuite de connaître le comportement thermique (production ou consommation d'énergie thermique *via* le signe de  $Q$ ).

On pourrait, pour chaque transformation existante, tabuler la valeur de  $Q$  ou  $\Delta H$ , mais on préfère tabuler un nombre plus restreint de paramètres que l'on va introduire.

## I. Grandeurs de réaction

Dans cette partie, on s'intéresse à un système thermodynamique siège d'une réaction chimique (ou d'un changement d'état) mettant en jeu  $N$  constituants  $A_i$  dont les quantités de matière sont notées  $n_i$  :



avec  $\nu_i$  les coefficients stœchiométriques algébriques ( $> 0$  si produit,  $< 0$  si réactif).

### I.1 Grandeurs molaires partielles

Soit  $X$  une grandeur extensive ( $U, V, H$ , etc.) du système. *A priori* cette grandeur dépend de  $T, P$ , et des différentes quantités de matières  $\{n_i\}$ , notée pour simplifier  $X(P, T, n_i)$ .

#### Grandeur molaire

On définit la **grandeur molaire partielle** du constituant  $A_j$ , grandeur intensive notée  $X_{m,j}(P, T, n_i)$  par :

$$* \quad X_{m,j}(P, T, n_i) = \left( \frac{\partial X}{\partial n_j} \right)_{P, T, n_{k \neq j}} = \frac{\partial X}{\partial n_j} \quad (1.2)$$

Pour un constituant pur, la grandeur molaire partielle est appelée **grandeur molaire du constituant pur** et est notée  $X_m^*(P, T) = \frac{\partial X}{\partial n}$ , indépendante de  $n$  car  $X$  est extensive.

En général  $X_{m,j} \neq X_m^*$ . Par exemple un mélange d'eau et d'éthanol conduit à un volume différent de la simple addition des volumes ajoutés. En effet,  $V_{m,eth}^* = 45 \text{ mL} \cdot \text{mol}^{-1}$ , mais dans un mélange de fraction molaire en éthanol  $x_{eth} = 0,2$ ,  $V_{m,eth} = 37,7 \text{ mL} \cdot \text{mol}^{-1}$  du fait des interactions avec le reste du mélange.

Dans le cadre du programme, nous supposons que les mélanges sont idéaux et assimilons les grandeurs molaires partielles d'un composé à ses grandeurs molaires de corps pur,  $X_m^*(P, T) = X_m(P, T)$ .

### I.2 Identité d'Euler

On peut exprimer la grandeur  $X$  extensive *via* les grandeurs molaires partielles :

#### Identité d'Euler

Pour une grandeur  $X(P, T, n_i)$ , l'identité d'Euler s'écrit :

$$* \quad X(P, T, n_i) = \sum_i n_i X_{m,i}(P, T, n_i) \quad (1.3)$$

Dans le cas d'un corps pur, on trouve simplement  $X(P, T, n) = n X_m^*(P, T)$

La démonstration est assez simple. Partant du fait que  $X$  est extensive,  $X(P, T, \lambda n_i) = \lambda X(P, T, n_i)$ . Si on dérive partiellement par rapport à  $\lambda$  :

$$\sum_i \left( \frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_k \neq n_i} \frac{d(\lambda n_i)}{d\lambda} = X(P, T, n_i) = \sum_i X_{m,i} n_i \quad (1.4)$$

En particulier pour l'enthalpie :  $H(P, T, n_i) = \sum_i n_i H_{m,i}(P, T)$ .

### I.3 Grandeur de réaction

Lors de l'étude de la cinétique de réaction, on a vu qu'il n'était pas très pertinent d'utiliser les quantités de matière comme variables, mais plutôt l'avancement  $\xi$  ou l'avancement volumique  $x$ , si les quantités de matière initiales sont fixées. En effet, pour chaque constituant  $n_i(t) = n_i^0 + \nu_i \xi$ , donc  $X(P, T, n_1, n_2, n_3, \dots) = X(P, T, \xi)$ . Si on différencie  $X$  selon les deux jeux de variables :

$$\begin{cases} dX = \frac{\partial X}{\partial P} dP + \frac{\partial X}{\partial T} dT + \sum_i \frac{\partial X}{\partial n_i} dn_i = \frac{\partial X}{\partial P} dP + \frac{\partial X}{\partial T} dT + \sum_i \frac{\partial X}{\partial n_i} \nu_i d\xi & (1.5) \\ \text{et } dX = \frac{\partial X}{\partial P} dP + \frac{\partial X}{\partial T} dT + \frac{\partial X}{\partial \xi} d\xi & (1.6) \end{cases}$$

soit par identification  $\frac{\partial X}{\partial \xi} = \sum_i \frac{\partial X}{\partial n_i} \nu_i$ .

#### Grandeur de réaction

On définit la **grandeur de réaction** associée à  $X$  par  $\Delta_r X = \frac{\partial X}{\partial \xi}$ . Elle s'exprime en fonction des grandeurs molaires :

$$\Delta_r X = \sum_i \nu_i X_{m,i} \quad (1.7)$$

Par exemple pour l'enthalpie,  $\Delta_r H(P, T) = \sum_i \nu_i H_{m,i}(P, T)$ .



Ne pas confondre la notation  $\Delta H$  correspondant à une variation d'enthalpie avec  $\Delta_r H$  l'enthalpie de réaction.

#### Propriété

\* Si une réaction (A) est combinaison linéaire de deux réactions (B) et (C) de la forme  $(A) = \alpha(B) + \beta(C)$  alors  $\Delta_r X_A = \alpha \Delta_r X_B + \beta \Delta_r X_C$

Mais quel est l'intérêt ? Lorsqu'une réaction se fait à  $T$  et  $P$  constantes, on a alors  $dH = \Delta_r H d\xi$  soit

$$\Delta H = Q = \int_{\xi_i}^{\xi_f} \Delta_r H d\xi = \Delta_r H(\xi_f - \xi_i) \quad (1.8)$$

en effectuant l'hypothèse que  $\Delta_r H$  est indépendante de  $\xi$ .

## II. États et grandeurs standard

Comme on ne peut pas tabuler toutes les grandeurs intéressantes (enthalpies molaires partielles, volumes molaires partiels, etc.) à toutes les températures et pressions, on se contente en général de le faire dans certains états particuliers fixés par convention.

## II.1 États standard

### État standard d'un composé

L'état standard de tout composé est toujours défini à la pression standard  $P^\circ = 1 \text{ bar}$ . Il n'existe pas de température standard. L'état standard à la température  $T$  d'un constituant physico-chimique est l'état réel ou hypothétique défini comme suit :

- \*
  - composé gazeux : pur, sous forme de gaz parfait, à la température  $T$  ;
  - composé liquide, solide, ou solvant : pur, à la température  $T$  ;
  - soluté : seul en solution, dont la concentration est extrapolée à  $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , dans lequel on néglige les interactions entre particules du soluté (comme c'est le cas à dilution infinie), à la température  $T$  (état hypothétique).

Par exemple pour  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  à  $25^\circ\text{C}$ , on peut lui associer un état standard :  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  à  $25^\circ\text{C}$ , à la pression  $P^\circ$  et le gaz est supposé parfait. Cet état est ici hypothétique car à cette pression et cette température, c'est la phase liquide de l'eau qui est stable.



Dans le cadre des états standard, les grandeurs thermodynamiques sont notées avec un exposant en forme de rond  $\circ$ , à ne pas confondre avec 0, par exemple l'enthalpie standard de réaction s'écrit  $\Delta_r H^\circ$ .

## II.2 États standard de référence

On a vu qu'il existait des états standard réels ou hypothétiques. Parmi les états standard d'un corps pur, il en est un qui sera qualifié de référence :

### État standard de référence

L'**état standard de référence** d'un composé à la température  $T$  est l'état standard du corps pur le plus stable thermodynamiquement à la température  $T$  et à la pression  $P^\circ$ .

Par exemple :

- \*
  - le fer à  $25^\circ\text{C}$  aura pour état standard de référence le fer solide sous sa forme  $\alpha$  (cubique faces centrées) à la température de  $25^\circ\text{C}$  et pression  $P^\circ$  ;
  - pour tous les éléments autres que les gaz nobles, dont le corps simple a une température d'ébullition inférieure à  $25^\circ\text{C}$  à la pression  $P^\circ$ , l'état de référence est le gaz parfait diatomique sous 1 bar, quelle que soit la température. C'est le cas pour les éléments hydrogène, azote, oxygène, fluor et chlore ;
  - le carbone est, à toute température, sous forme cristalline graphite, solide.

## II.3 Réaction de formation

### Réaction de formation

On appelle **réaction de formation** à la température  $T$  d'un composé physico-chimique  $A$  la réaction de synthèse d'une mole de ce composé à partir de ses éléments constitutifs pris dans leur état standard de référence. Le coefficient stœchiométrique de  $A$  est choisi égal à 1.

Par exemple pour  $\text{NH}_3$  :  $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g})$



### Exercice

Écrivez la réaction de formation de  $\text{H}_2\text{O}(\ell)$  et  $\text{CO}_2(\text{g})$ .

$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\ell)$  et  $\text{C}(\text{graphite}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g})$ .

### Grandeur standard de formation

On appelle **grandeur standard de formation** d'un composé physico-chimique  $A$  dans son état standard à  $T$ , notée  $\Delta_f H_A^\circ$  la grandeur de réaction de la réaction de formation de ce composé.

Par exemple l'enthalpie standard de formation du  $\text{CO}_2(\text{s})$  se note  $\Delta_f H_{\text{CO}_2(\text{s})}^\circ$  et correspond à l'enthalpie de réaction standard de formation d'une mole de  $\text{CO}_2(\text{s})$  à la température  $T$  considérée.

### Propriété

En conséquence de la définition de la réaction de formation, la grandeur standard de formation d'un élément pris dans son état standard de référence est nulle.

Pour le cas particulier des ions, on pose par convention que les grandeurs standard de formation de l'ion  $\text{H}^+$  sont nulles.

## III. Enthalpie standard de réaction

### III.1 Approximation

Dans le cadre du programme de PSI, on considère que tous les gaz sont parfaits, et on néglige l'influence de la pression sur les constituants en phases condensées (liquides ou solides) ou en solution (soluté et solvant). Par conséquent pour un corps pur :

$$H_{\text{m},i}(P, T) \simeq H_{\text{m},i}(P^\circ, T) = H_{\text{m},i}^\circ(T) \quad (1.9)$$

et donc  $\Delta_r H(P, T) \simeq \Delta_r H^\circ(T)$ . On va donc s'attacher dans la suite à savoir exprimer  $\Delta_r H^\circ(T)$ .

### III.2 Expression de $\Delta_r H^\circ$ via la loi de Hess

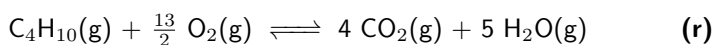
#### Loi de Hess

Pour une réaction quelconque, l'enthalpie standard de réaction s'exprime en fonction des enthalpies standard de formation des réactifs et produits *via* la loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ(T) \quad (1.10)$$

### Exercice

Calculer l'enthalpie standard de réaction de la réaction de combustion du butane en phase gazeuse :

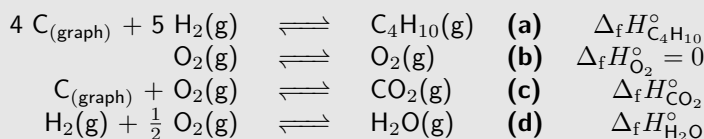


On donne à 298 K :

Espèce	$\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-126,2	0	-393,5	-241,8

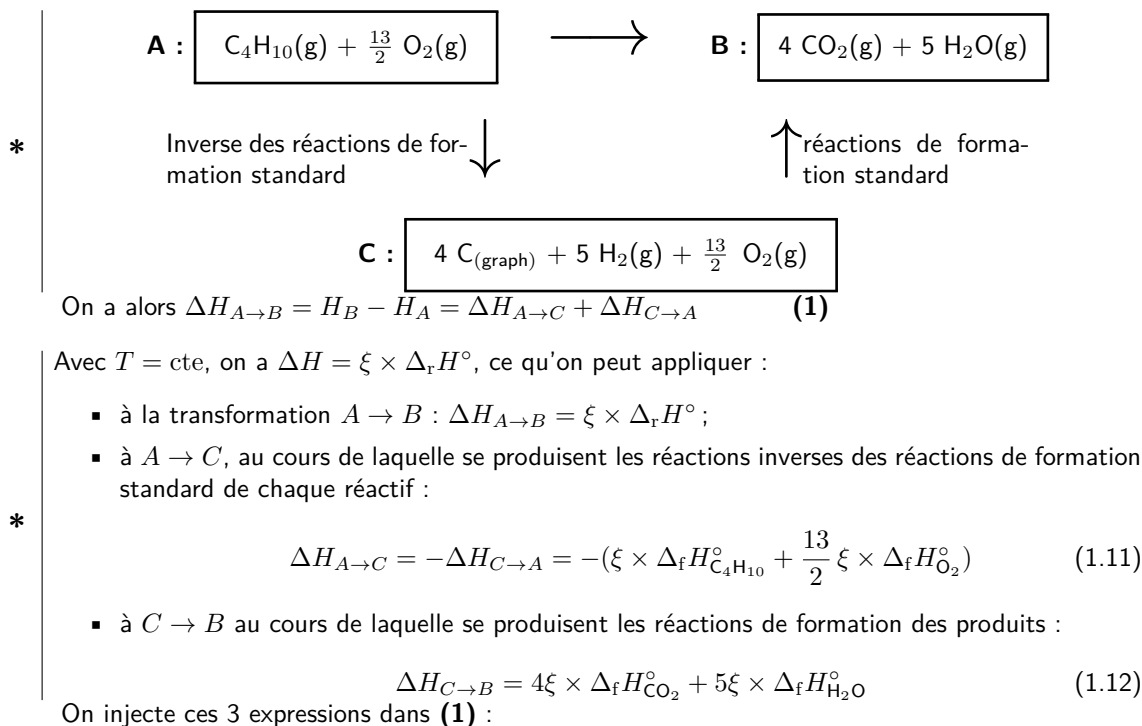
D'après la loi de Hess,  $\Delta_r H^\circ = -2658,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**Démonstration dans ce cas particulier.** Les réactions de formation standard des produits et réactifs sont :



$$\text{Et } (\text{r}) = 5(\text{d}) + 4(\text{c}) - \frac{13}{2}(\text{b}) - (\text{a}).$$

$H$  étant une fonction d'état, sa variation ne dépend pas chemin suivi, on peut donc décomposer la transformation de l'état initial  $A$  à l'état final  $B$  en passant par un état intermédiaire  $C$  correspondant aux états standard de référence de chaque élément.



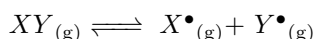
$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= -\Delta_f H^\circ_{\text{C}_4\text{H}_{10}} - \frac{13}{2} \times \Delta_f H^\circ_{\text{O}_2} + 4 \times \Delta_f H^\circ_{\text{CO}_2} + 5 \times \Delta_f H^\circ_{\text{H}_2\text{O}} \\ &= \sum_i \nu_i \times \Delta_f H^\circ_i \end{aligned}$$

### III.3 Expression de $\Delta_r H^\circ$ via les énergies de liaison

#### a) Définitions

On considère une espèce chimique  $XY$ ,  $X$  et  $Y$  pouvant être des atomes ou des groupements d'atomes, reliés par une liaison qui peut être simple ou multiple.

L'**enthalpie standard de dissociation de la liaison**  $\Delta_{\text{dis}} H^\circ(X-Y)$  est l'enthalpie standard de la réaction suivante :



Cette grandeur ne dépend pas que de la nature des atomes qui sont directement reliés mais aussi du reste de la molécule.

Par exemple, pour  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{H} \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_3\text{C}^\bullet + \text{H}^\bullet$ ,  $\Delta_{\text{dis}} H^\circ = 404 \text{ kJ.mol}^{-1}$

alors que pour  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{H} \rightleftharpoons \text{HC}\equiv\text{C}^\bullet + \text{H}^\bullet$ ,  $\Delta_{\text{dis}} H^\circ = 556 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

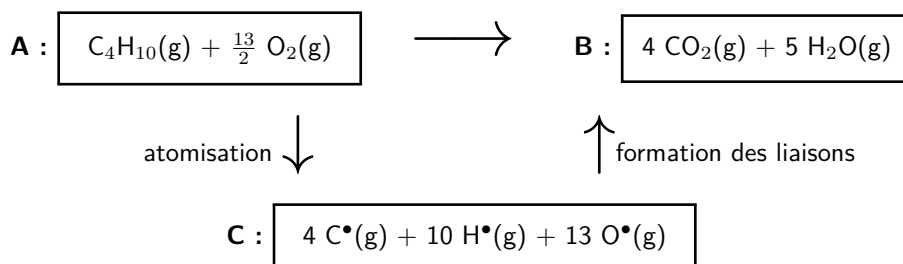
On appelle alors **énergie de la liaison  $XY$** , notée  $E_{XY}$ , la valeur moyenne des enthalpies de dissociation de cette liaison, calculée sur un ensemble de composés comportant cette liaison.

#### b) Enthalpie standard de réaction et énergies de liaison

Sur le même principe qu'avec la loi de Hess, pour calculer la variation d'enthalpie entre l'état initial  $A$  et l'état final  $B$  d'une réaction chimique, on peut passer par un état intermédiaire  $C$  où les molécules sont atomisées.

Pour une réaction en phase gazeuse, on a 
$$\Delta_r H^\circ = \sum E_{\text{liaisons rompues}} - \sum E_{\text{liaisons formées}}$$

On n'obtient ainsi qu'un ordre de grandeur puisque les énergies de liaison ne sont que des moyennes. Sur le même exemple que précédemment :



On définit en toute rigueur cette enthalpie standard de dissociation à une température de 0 K mais elle est quasiment la même à 298 K.

	I	Br	Cl	S	P	Si	F	O	N	C	H
H	297	368	431	339	318	293	569	464	389	414	435
C	238	276	330	259	264	289	439	351	293	347	
N	-	243	201	-	209	355	272	201	159		
O	201	201	205	-	351	368	184	138			
F	273	197	255	327	490	540	159				
Si	213	289	360	226	213	176					
P	213	272	331	230	213						
S	-	213	251	213							
Cl	209	218	243								
Br	180	192									
I	151										

Figure 1.1 – Énergies moyennes de liaisons simples

Liaison	Énergie associée (kJ/mol)
N = N	418
C = N	615
C = C	611
C = O	741
O = O	498
N ≡ N	946
C ≡ N	891
C ≡ C	835

Figure 1.2 – Énergies moyennes de liaisons multiples

$$\Delta_r H^\circ \simeq 3E_{C-C} + 10E_{C-H} + \frac{13}{2}E_{O=O} - 8E_{C=O} - 10E_{O-H} = 2,2 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (1.13)$$

du même ordre de grandeur que ce qui a été obtenu précédemment via les enthalpies standard de formation.

### III.4 Influence de la température et approximation d'Ellingham

Déterminons dans un premier temps l'influence de la température sur  $\Delta_r H^\circ$ , et donc sur l'enthalpie molaire partielle  $H_{m,i}^\circ$  :

$$\frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} = \frac{d}{dT} \left( \sum_i \nu_i H_{m,i}^\circ \right) \quad (1.14)$$

Par définition de la capacité thermique des constituants pris dans leur état standard, on a  $\frac{dH_{m,i}^\circ}{dT} = C_{p,m,i}^\circ$ . On aboutit à la loi de Kirschhoff :

$$\frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} = \Delta_r C_p^\circ = \sum_i \nu_i C_{p,m,i}^\circ \quad (1.15)$$

Par conséquent :

$$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^\circ(T) dT \quad (1.16)$$

Cependant, on utilise très couramment l'approximation suivante qui permet de tabuler les grandeurs thermodynamiques à 298 K :

On utilise ici une dérivée droite, car la pression est fixée à  $P^\circ$ .

### Approximation d'Ellingham

\* Si l'intervalle de température considéré est étroit, en l'absence de changement d'état de l'une des espèces, on peut négliger les variations d'enthalpie standard de réaction avec la température :

$$\Delta_r H^\circ(T) \simeq \text{cste} \quad (1.17)$$

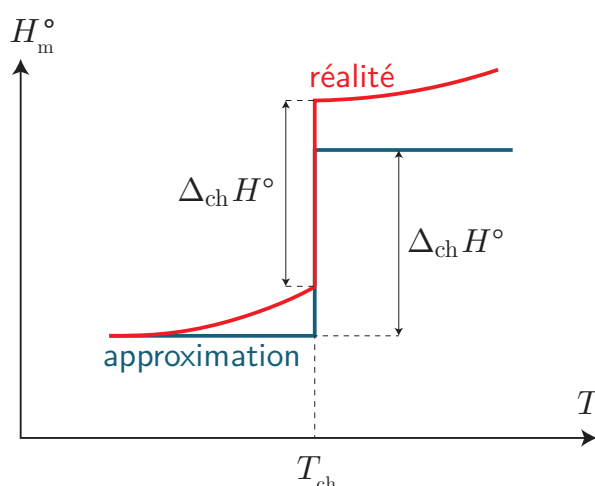
approximation connue sous le nom d'**approximation d'Ellingham**.

## III.5 Influence des changements d'état sur $\Delta_r H^\circ$

Lors d'une réaction où un constituant  $A_k$  de coefficient stœchiométrique algébrique  $\nu_k$  subit un changement d'état, on introduit l'enthalpie molaire standard de changement d'état :

$$\Delta_{\text{ch}} H^\circ = H_{\text{m,après}}^\circ - H_{\text{m,avant}}^\circ \quad (1.18)$$

traduisant le fait que l'enthalpie molaire partielle du constituant  $A_k$  est discontinue lors d'une variation de température au voisinage de la température de changement d'état, comme illustré ci-dessous avec ou sans l'approximation d'Ellingham :



Cela a alors une répercussion sur l'enthalpie standard de réaction, qui possède également une discontinuité lors du changement d'état :

$$\Delta(\Delta_r H^\circ) = \nu_k \Delta_{\text{ch}} H^\circ \quad (1.19)$$



### Exercice

Considérons la réaction d'oxydation du plomb  $2\text{Pb}(\ell) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{PbO}(\text{s})$ . Écrire l'expression de l'enthalpie standard de réaction associée. Données :  $\Delta_f H^\circ(\text{PbO}(\text{s})) = -219 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_{\text{fus}} H^\circ(\text{Pb}) = 4,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Le plomb solide et le dioxygène étant dans leur état standard, leur enthalpie de formation est nulle. Par conséquent en utilisant la loi de Hess et ce que l'on vient de voir concernant les changements d'état :

$$\Delta_r H^\circ = \underbrace{2\Delta_f H^\circ(\text{PbO}(\text{s}))}_{\Delta_r H^\circ \text{ avant chgt d'état}} - 2\Delta_{\text{fus}} H^\circ(\text{Pb}) = -447,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (1.20)$$

On utilise également couramment l'enthalpie massique de changement d'état, notée couramment  $\ell_{\text{ch}}$  ou  $\Delta_{\text{ch}} h^\circ$ .

## IV. Effets thermiques pour une transformation isobare

Cette section propose un bilan de l'ensemble du chapitre, avec quelques applications concrètes.



## IV.1 Variation d'enthalpie lors d'une réaction chimique

Dans le cadre du programme, on se place dans le cadre de **transformations isobares et isothermes**. Avec les approximations précédemment faites, on peut exprimer la variation d'enthalpie lors d'une réaction chimique afin de calculer le transfert thermique :

$$Q = \Delta H = \xi_f \Delta_r H^\circ \quad (1.21)$$

\* avec  $\xi_f$  l'avancement final de la réaction. Ainsi selon le signe de  $\Delta_r H^\circ$  :

- si  $\Delta_r H^\circ > 0$ , la réaction est endothermique et il y a consommation d'énergie thermique ;
- si  $\Delta_r H^\circ < 0$ , la réaction est exothermique et il y a production d'énergie thermique ;
- si  $\Delta_r H^\circ = 0$ , la réaction est athermique.

De la même façon lors d'un changement d'état :

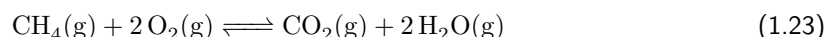
$$Q = \Delta H = n \Delta_{\text{ch}} H^\circ \quad (1.22)$$

\*

avec  $n$  le nombre de moles de l'espèce qui subit le changement d'état.

## IV.2 Application : température de flamme adiabatique

Dans un réacteur isobare et isolé thermiquement de l'extérieur, on s'intéresse à la combustion de  $n_0(\text{CH}_4) = n_0$  moles de méthane, avec la quantité d'air juste suffisante pour être dans les proportions stœchiométriques :



d'où  $n_0(\text{O}_2) = 2n_0$ .



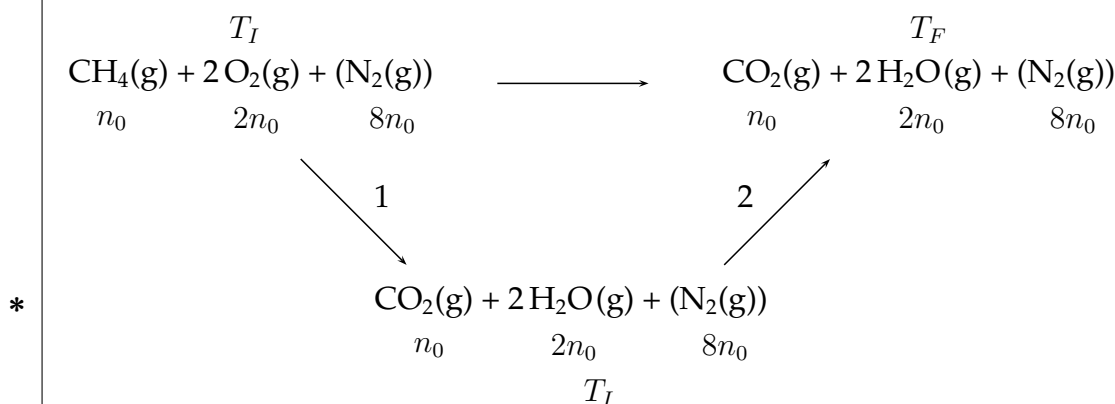
Lorsqu'on utilise de l'air, et non simplement du dioxygène, il est absolument essentiel de prendre en compte le diazote. Ici  $n_0(\text{O}_2) = 2n_0$  et donc  $n_0(\text{N}_2) = 4n_0(\text{O}_2) = 8n_0$ .

On suppose la réaction totale. La température initiale est  $T_I = 298 \text{ K}$  et on cherche la température finale  $T_F$  sachant que la réaction est adiabatique. On dispose pour cela des enthalpies standard de formation à la température initiale et des capacités thermiques molaires à pression constante de tous les composés (supposées indépendantes de la température).

L'idée est d'élaborer un cycle thermodynamique en 2 étapes :

- \* première étape : réaction isobare et isotherme à  $T_I$  ;
- \* deuxième étape : changement de température de  $T_I$  à  $T_F$ .

Cette méthode est pertinente dans la mesure où l'enthalpie est une fonction d'état.



La transformation étant isobare et adiabatique,  $\Delta H = 0$ , et comme  $H$  est une fonction d'état,  $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$ , avec

- $\Delta H_1 = \xi_f \Delta_r H^\circ = \xi_{\text{max}} \Delta_r H^\circ = n_0 \Delta_r H^\circ$  ;
- $\Delta H_2 = (n_0 C_{p,m}(\text{CO}_2(\text{g})) + 2n_0 C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) + 8n_0 C_{p,m}(\text{N}_2(\text{g}))) (T_F - T_I)$  ;

On constate que la variation de température est bien cohérente avec le signe de  $\Delta_r H^\circ$ , elle augmente bien si  $\Delta_r H^\circ < 0$ , et diminue dans le cas contraire.

\*

Ainsi

$$T_F = T_I - \frac{\Delta_r H^\circ}{C_{p,m}(\text{CO}_2(\text{g})) + 2C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) + 8C_{p,m}(\text{N}_2(\text{g}))} \quad (1.24)$$

soit, avec  $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4(\text{g})) + \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) - 2\Delta_f H^\circ(\text{O}_2(\text{g})) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4(\text{g}))$ , on obtient numériquement  $T_F = 2,2 \cdot 10^3 \text{ K}$ , cette dernière étant couramment appelée **température de flamme (adiabatique)**.

Quelques critiques à cette modélisation :

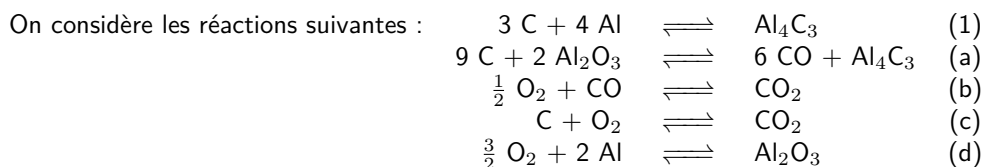
- l'approximation d'Ellingham n'est sans doute plus vérifiée au vu de l'augmentation importante de température ;
- l'approximation que la capacité thermique des corps ne dépend pas de la température est certainement imparfaite ;
- il faut tenir compte *a priori* de la capacité thermique du réacteur, ce dernier chauffant ;
- au vu des températures atteintes, la transformation ne peut pas être rigoureusement adiabatique.

Néanmoins cela permet d'obtenir un ordre de grandeur pertinent. Notons qu'inversement, la connaissance de la température finale et des capacités thermiques permet d'obtenir la valeur de l'enthalpie standard de réaction (de dissolution, de changement d'état, de simple réaction, etc.).

# Exercices

## 1. 1 Combinaison linéaire de réaction chimique

Les particules de carbure d'aluminium  $Al_4C_3$  finement dispersées dans une matrice d'aluminium améliorent ses performances mécaniques : elles réduisent la tendance du matériau à fluer.



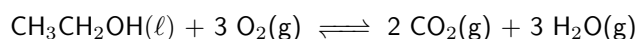
Données : Enthalpies standard de réaction :

Réaction	(a)	(b)	(c)	(d)
$\Delta_r H^\circ(T)$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	2559	-283	-393,5	-1675,7

- Montrer que la réaction (1) peut être considérée comme une combinaison linéaire des réactions (a), (b), (c) et (d).
- En déduire l'enthalpie standard de réaction de la réaction (1). La réaction est-elle endo- ou exothermique ?
- On fait réagir  $n = 1$  mol de C avec  $n = 1$  mol de Al selon la réaction (1). La réaction est totale et se fait à la température  $T$  et à la pression  $P^\circ$  constantes. En déduire la chaleur dégagée par la réaction.

## 1. 2 Combustion de l'éthanol

On considère la combustion de l'éthanol liquide en dioxyde de carbone et vapeur d'eau selon l'équation (1) :



Calculer l'enthalpie standard de cette réaction et comparer avec la valeur expérimentale déterminée par calorimétrie :  $\Delta_r H^\circ = -1365 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

Données : Enthalpie standard de vaporisation de l'éthanol :  $\Delta_{\text{vap}} H^\circ = 43,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

Énergies de liaison (kJ.mol<sup>-1</sup>) :

C-C	C-H	C-O	O-H	C=O	O=O
347	414	351	464	741	498

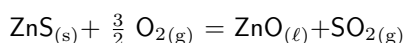
On utilise les enthalpies de liaison ainsi que l'enthalpie standard de vaporisation de l'éthanol (il faut partir d'éthanol gazeux) :

$$\Delta_r H^\circ = (3E_{O=O} + 5E_{C-H} + E_{C-C} + E_{C-O} + E_{O-H}) - (4E_{C=O} + 6E_{O-H}) + \Delta_{\text{vap}} H^\circ = -979 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (1.25)$$

On constate ainsi une grande différence avec la valeur expérimentale : bien que des incertitudes expérimentales puissent être possibles (surtout en calorimétrie), on constate ici le biais de l'utilisation des énergies de liaisons, qui ne sont pas les énergies de dissociation des liaisons dans les molécules mises en jeu, mais bien une moyenne générale sur un grand nombre de composés comportant cette liaison.

## 1. 3 Grillage de la blende

L'élément zinc est présent sur terre sous forme de sulfure de zinc  $ZnS$ . La première étape pour obtenir du zinc métallique est le grillage de  $ZnS$  pour obtenir de l'oxyde de zinc :



Cette réaction est réalisée à 1300 K.

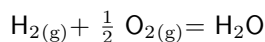
- Calculer l'enthalpie standard de la réaction de grillage à  $T = 1300 \text{ K}$ .
- Calculer la chaleur dégagée par le grillage d'une mole de  $ZnS$  à pression constante.
- À partir de la chaleur dégagée calculée à la question précédente, calculer la température à laquelle serait porté un mélange stœchiométrique des réactifs contenant une mole de blende ( $ZnS$ ) et suffisamment d'air initialement à 298 K. La réaction est-elle alors auto-entretenue ?
- En réalité le minerai n'est pas pur et contient une gangue constituée par de la silice  $SiO_2$ . Quelle doit être la teneur minimale du minerai en  $ZnS$  pour que la réaction soit auto-entretenue ?

Composé	ZnS <sub>(s)</sub>	ZnO <sub>(l)</sub>	SO <sub>2(g)</sub>	O <sub>2(g)</sub>	N <sub>2(g)</sub>	SiO <sub>2(s)</sub>
$\Delta_f H^\circ(298\text{ K}) (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-202,9	-348,0	-296,9	0	0	-
$C_{p,m}^\circ (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	58,1	51,6	51,1	34,2	30,7	72,5

## 1. 4 Température de flamme

Dans une pile à combustible à hydrogène, le dihydrogène réagit avec du dioxygène, produisant de l'eau.

Dans un réacteur isobare, une mole de dihydrogène réagit avec de l'air (20 % O<sub>2</sub>, 80 % N<sub>2</sub>) en proportions stœchiométriques selon la réaction totale suivante :



Les réactifs sont initialement à 298 K. La transformation est supposée adiabatique.

1. Déterminer la composition du mélange à l'état final.
2. Calculer la température finale en supposant que l'eau reste liquide. Commenter.
3. Calculer alors la vraie température finale.

Données :  $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)}, 298\text{ K}) = -285,8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_{\text{vap}} h^\circ(\text{H}_2\text{O}, 373\text{ K}) = 2258\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

Espèce	N <sub>2(g)</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>
$C_{p,m}^\circ (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	29,1	75,2	33,6

## 1. 5 Validité de l'approximation d'Ellingham

Les grandeurs molaires standard (enthalpie de formation  $\Delta_f H^\circ$ , capacité thermique molaire) du carbone et de ses oxydes à la température  $T_0 = 298\text{ K}$  sont indiquées ci-dessous.

Composé	O <sub>2(g)</sub>	C <sub>(gr)</sub>	CO <sub>(g)</sub>	CO <sub>2(g)</sub>
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	0	0	-110,5	-393,5
$C_{p,m}^\circ (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	34,6	8,50	29,1	37,1

1. Déterminer  $\Delta_r H^\circ(T = 298\text{ K})$  pour la réaction  $2\text{ C}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{ CO}_{(g)}$  puis  $\Delta_r H^\circ(T = 1500\text{ K})$ .
2. Évaluer l'écart relatif entre ces deux valeurs. Conclure.

- 
1. Appliquons la loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ(T = 298\text{ K}) = 2\Delta_f H^\circ(\text{CO}) - 0 = -221\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (1.26)$$

puis utilisons les capacités thermiques des composés :

$$\Delta_r H^\circ(T = 1500\text{ K}) = \Delta_r H^\circ(T = 298\text{ K}) + \Delta_r C_p^\circ(1500 - 298) \quad (1.27)$$

avec

$$\Delta_r C_p^\circ = 2C_{p,m}^\circ(\text{CO}) - C_{p,m}^\circ(\text{O}_2) - 2C_{p,m}^\circ(\text{C}) = 6,6\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (1.28)$$

d'où  $\Delta_r H^\circ(T = 1500\text{ K}) = -213\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

2. On a un écart relatif de 3,6%, donc l'approximation d'Ellingham est ici valable (dans la mesure, rappelons-le, où il n'y a pas de changement d'état).

## 1. 6 Combustion du gaz naturel

La réaction de combustion du méthane  $\text{CH}_{4(g)} + 2\text{ O}_{2(g)} = \text{CO}_{2(g)} + 2\text{ H}_2\text{O}_{(l)}$  est d'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H^\circ = -890,2\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  à 298 K.

1. On introduit 1,0 L de méthane dans une enceinte maintenue à pression constante  $P^\circ$ . Calculer la chaleur dégagée par la combustion de ce litre de méthane à 298 K.
2. L'unité tep (tonne équivalent pétrole) correspond à l'énergie libérée par la combustion d'une tonne de pétrole sous 298 K et 1 bar : 1 tep =  $42\cdot 10^9\text{ J}$ . Quelle est la masse de méthane dont la combustion libère la même énergie dans les mêmes conditions ? Commenter.

On considère maintenant que la réaction se déroule dans une enceinte isobare calorifugée. Lors de réaction de combustion de méthane, l'eau est à présent obtenue à l'état gazeux.

- Déterminer la température finale atteinte par le mélange gazeux, les réactifs étant introduits dans les proportions stœchiométriques à la température initiale de 298 K, si l'oxydation se fait uniquement avec du dioxygène.
- Même question si l'oxydation se fait dans l'air.
- Le méthane peut aussi s'oxyder selon la réaction d'oxydation incomplète  $\text{CH}_{4(g)} + \frac{3}{2} \text{O}_{2(g)} = \text{CO}_{(g)} + 2 \text{H}_2\text{O}$  d'enthalpie de réaction  $\Delta_r H^\circ = -533,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Quels sont les inconvénients majeurs de cette réaction ?

Données :

Enthalpie massique de vaporisation de l'eau à 373 K :  $\Delta_{\text{vap}} h^\circ(\text{H}_2\text{O}, 373 \text{ K}) = 2258 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

Composé	$\text{N}_{2(g)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{CO}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$
$C_{p,m}^\circ (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	29,3	29,4	46,7	33,6	75,2

## 1.7 Résolution de problème : consommation d'une voiture

Estimer la consommation de carburant d'une voiture roulant à  $90 \text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$ , exprimée en litres pour 100 km. Données :

- expression de la force de traînée exercée par un fluide sur un solide :  $F = \frac{1}{2} \rho v^2 S C_x$  où  $\rho$  est la masse volumique du fluide,  $v$  la vitesse du solide.  $S$  est la section du solide projeté dans la direction du déplacement,  $C_x$  est un nombre sans dimension caractéristique de la forme du solide, de l'ordre de 0,3 pour une voiture classique.
- enthalpie de vaporisation de l'octane :  $\Delta_{\text{vap}} H^\circ = 30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , densité 0,72 ;
- énergies de liaison données (cf. cours par exemple).

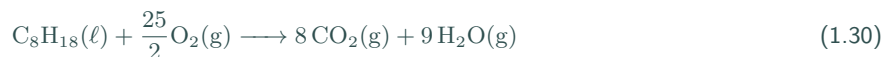
Un moteur thermique convertit l'énergie thermique  $Q$  reçue par la réaction de combustion en énergie mécanique  $\mathcal{E}_{\text{mec}}$  nécessaire pour compenser les frottements. Ainsi

- d'un point de vue mécanique :

$$\mathcal{E}_{\text{mec}} = F\ell = \frac{1}{2} \rho_{\text{air}} v^2 S C_x \ell \quad (1.29)$$

avec  $\ell = 100 \text{ km}$  la distance parcourue,  $\rho_{\text{air}} \simeq 1,2 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  la masse volumique de l'air (que l'on retrouve avec la loi des gaz parfaits),  $v = \frac{90}{3.6} = 25 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $S \sim 3 \text{ m}^2$  la surface projetée de la voiture ;

- d'un point de vue thermique, on peut calculer l'enthalpie standard de la réaction de combustion de l'octane :



à l'aide des énergies de liaison et de l'enthalpie de vaporisation :

$$\Delta_r H^\circ = 7E(\text{C}=\text{C}) + 18E(\text{C}-\text{H}) + \frac{25}{2} E(\text{O}=\text{O}) - 16E(\text{C}=\text{O}) - 18E(\text{O}-\text{H}) + \Delta_{\text{vap}} H^\circ = -4030 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (1.31)$$

L'énergie thermique cédée par la combustion de l'octane s'écrit alors :

$$Q = n \Delta_r H^\circ = \frac{\rho_{\text{oct}} V}{M_{\text{oct}}} \Delta_r H^\circ \quad (1.32)$$

avec  $\rho_{\text{oct}} = 0,72 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$  la masse volumique de l'octane,  $M_{\text{oct}} = 114 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  sa masse molaire et  $V$  le volume d'essence consommé ;

- soit enfin en utilisant le rendement du moteur  $\eta = \frac{\mathcal{E}_{\text{mec}}}{Q} \sim 0,35$ , on combine l'ensemble des données précédentes :

$$V = \frac{\rho_{\text{air}} v^2 S C_x \ell M_{\text{oct}}}{2 \eta \Delta_r H^\circ \rho_{\text{oct}}} \sim 3,9 \text{ L}/100 \text{ km} \quad (1.33)$$

C'est un ordre de grandeur cohérent comparativement à la consommation d'une voiture actuelle (entre 4 et 10 L/100 km en moyenne). On n'a par contre pas pris en compte les frottements dans la chaîne de transmission mécanique (courroies, roulements, etc), qui diminueraient le rendement de conversion thermique-mécanique (et donc augmenterait la consommation).