

Transformations chimiques de la matière : aspects thermodynamique et cinétique

Chapitre 1 : Application du premier principe

Introduction

Le programme de physique de première année a permis d'introduire les grands concepts de la thermodynamique dans le cas de systèmes de composition constante. Pour pouvoir les utiliser en chimie, il est nécessaire de prendre en compte l'**évolution de la composition**, ce qui soulève plusieurs questions :

- Comment rendre compte de l'évolution de la composition engendrée par des transformations chimiques ?
- Comment mesurer l'énergie mise en jeu lors d'une transformation chimique ?
- Peut-on prévoir la température finale atteinte par un système chimique ?

I) Composition d'un système siège d'une unique transformation chimique

1) Description du système

Constituant chimique et physico-chimique :

Un constituant chimique est une espèce chimique (atome, molécule, ions....). Lorsque l'on précise l'état physique de l'espèce, on parle alors de constituant physico-chimique.

Il faudra **toujours préciser l'état physique du constituant** : (g) : gazeux, (l) : liquide, (s) : solide et (aq) aqueux.

Variables étudiées :

- Paramètres physiques :
- Paramètres chimiques :

Equation de réaction :

On modélise la réaction chimique par une équation-bilan où il y a conservation :

- des atomes
- des charges

Remarque : Il n'y a pas d'électron dans une équation-bilan !

Nombre stœchiométrique :

Il s'agit d'un coefficient noté ν (« nu »). Il est algébrique :

- pour un réactif i : $\nu_i < 0$.
- pour un produit j : $\nu_j > 0$.

2) Avancement de réaction ξ

L'**avancement molaire** ξ est une grandeur algébrique permettant de lier les nombres de moles des différents produits et réactifs.

La définition de l'avancement molaire ξ est :

On l'utilise fréquemment dans les tableaux d'avancement qui permettent de faire un bilan de matière globale sur la réaction. On a ainsi accès aux quantités des réactifs et des produits.

Exemple : Dresser un bilan de matière dans un système siège de la dissociation de l'ammoniac, modélisé par l'équation de réaction $\text{N}_{2(\text{g})} + 3 \text{H}_{2(\text{g})} = 2 \text{NH}_{3(\text{g})}$.

3) Variation de l'avancement

Variation infinitésimale de l'avancement molaire

Soit une réaction chimique d'avancement molaire ξ . La variation infinitésimale de l'avancement molaire s'écrit alors :

Ainsi, dans un système modélisé par une unique réaction chimique, **les quantités de matière des constituants n'évoluent pas de manière indépendante** et sont liées par leurs coefficients stœchiométriques.

Transformation totale ou quantitative ?

Les réactions de fortes constantes d'équilibre ($K^{\circ} > 10^4$) sont en général des réactions qui consomment tous les réactifs. On distingue deux cas de figure :

- les réactions **totales** pour lesquelles il y a disparition totale d'un ou plusieurs réactifs. C'est le cas de réactions où plusieurs phases sont présentes.

Exemple : réaction du sodium solide avec l'eau.



- les réactions **quantitatives** pour lesquelles il reste des réactifs en quantité infinitésimale. C'est le cas des réactions en solution aqueuse.

Exemple : réaction entre l'acide chlorhydrique et la soude.

Equilibre chimique

Les réactions qui possèdent des constantes d'équilibre plus petites ($K^{\circ} < 10^4$) sont en général des réactions qui ne consomment pas entièrement les réactifs. Toutes les espèces coexistent alors dans un état d'**équilibre**.

Exemple : Réaction entre l'acide éthanoïque et l'eau

4) Un mélange initial particulier : les proportions stœchiométriques

Une réaction se produit dans des **proportions stœchiométriques** lorsque les quantités de réactifs sont dans les proportions identiques à celles de l'équation chimique.

Exemple : Déterminer les proportions stœchiométriques pour la réaction de dissociation de l'ammoniac : $N_{2(g)} + 3 H_{2(g)} = 2 NH_{3(g)}$.

Si les réactifs d'une transformation chimique sont introduits dans le milieu réactionnel en proportions stœchiométriques alors ils sont consommés entièrement si la réaction est totale.

II) Enthalpie de réaction

1) Intérêt de l'enthalpie H

Pour une transformation monobare :

$$P_{\text{ext}} = \text{constante}$$

Si l'équilibre mécanique avec l'extérieur est réalisé dans l'état initial et dans l'état final :

$$P_{\text{ini}} = P_{\text{final}} = P_{\text{ext}}$$

C'est le cas de beaucoup de réactions chimiques, d'où l'utilisation de l'enthalpie H pour calculer le transfert thermique Q du système. Soit une transformation monobare durant laquelle seules les forces de pression travaillent :

- 1^{er} principe de la thermodynamique :
- Expression du travail des forces de pression :

- Définition de l'enthalpie H :
- Expression de la différentielle dH :
- Expression de la variation macroscopique ΔH :

Remarques :

- Cette relation est a fortiori valable pour une transformation isobare ($P = \text{cste}$).
- Si d'autres forces que les forces de pression travaillent $\Delta H = W_u + Q$ où W_u représente les travail des forces autres que les forces de pression.

2) Différentielle de H sans réaction chimique

Soit une transformation sans réaction chimique durant laquelle seules les forces de pression travaillent :

- 1^{er} principe de la thermodynamique :
- Expression du travail des forces de pression :
- 2nd principe de la thermodynamique :
- Définition de l'enthalpie H :

- Expression de la différentielle dH par un chemin réversible :

Ainsi, l'enthalpie H dépend des variable S et P : $H(S,P)$.

3) Différentielle de H avec une unique réaction

Différentielle de H :

Soit une transformation siège d'une réaction chimique d'avancement ξ durant laquelle seules les forces de pression travaillent. Ainsi, l'enthalpie H dépend des variable S ,P et ξ : $H(S,P,\xi)$.

Enthalpie de réaction :

- **Définition :**

- **Unité :**

Remarque : Toute grandeur de réaction est nécessairement associé à une réaction chimique d'avancement ξ .

III) Etat standard d'un constituant physico-chimique

1) Définition

Définition : L'état standard d'un corps pur à la température T est défini comme le même état de la matière à la pression de 1 bar P° .

Ainsi pour les différents états :

- Gaz : l'état standard d'un gaz à la température T considérée est le gaz parfait associé (même formule chimique) hors mélange sous la pression standard $P^\circ=1$ bar.
- Phase condensée (solide ou liquide) : l'état standard d'une phase condensée à la température T considérée est le corps pur associé dans le même état physique sous la pression standard $P^\circ=1$ bar.
- Soluté : l'état standard d'un soluté à la température T considérée est l'état de ce soluté en solution infiniment diluée sous la pression standard $P^\circ=1$ bar extrapolé à une concentration de soluté $c = c^\circ=1$ mol/L

Exemples :

Remarque : L'état standard d'un constituant physico-chimique est un état particulier, réel ou hypothétique.

2) Enthalpie standard de réaction

Définition : L'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ est la variation d'enthalpie de réaction entre les réactifs dans leur état standard et les produits dans leur état standard.

Unité :

Remarque : Approximation d'Ellingham

IV) Echanges thermiques lors d'une réaction chimique

1) Expression du transfert thermique à T et P constantes

Soit une transformation isobare et isotherme siège d'une réaction chimique durant laquelle seules les forces de pression travaillent. On va chercher à exprimer le transfert thermique Q grâce à l'enthalpie $H(T,P,\xi)$:

- Expression de la différentielle de H pour la transformation isobare et isotherme :
- Utilisation du 1^{er} premier principe de la thermodynamique pour exprimer dH pour la transformation isobare et isotherme :
- Utilisation des 2 expressions :

2) Interprétation de l'enthalpie standard de réaction

La transformation chimique peut dégager de l'énergie thermique au milieu extérieur ou en absorber. On a ainsi les cas suivants :

- **Réaction exothermique :**
- **Réaction endothermique :**
- **Réaction athermique :**

V) Température finale d'un système en évolution isobare adiabatique

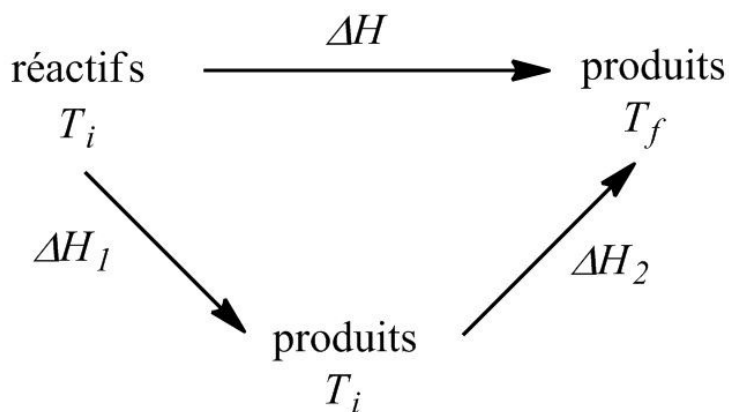
1) Principe général

Soit une transformation isobare et adiabatique siège d'une réaction chimique d'avancement ξ durant laquelle seules les forces de pression travaillent. On va chercher à déterminer la température finale du système.

Capacités calorifiques :

- Définition :
- Unité :
- Capacités calorifiques molaires et massiques :

Méthode : On utilise un cycle thermodynamique en deux étapes. On modélise la transformation par une réaction chimique suivie par un chauffage des constituants.



2) Calcul d'une température de flamme sans changement d'état

Définition : La température de flamme est la température atteinte par une réaction de combustion adiabatique à pression constante.

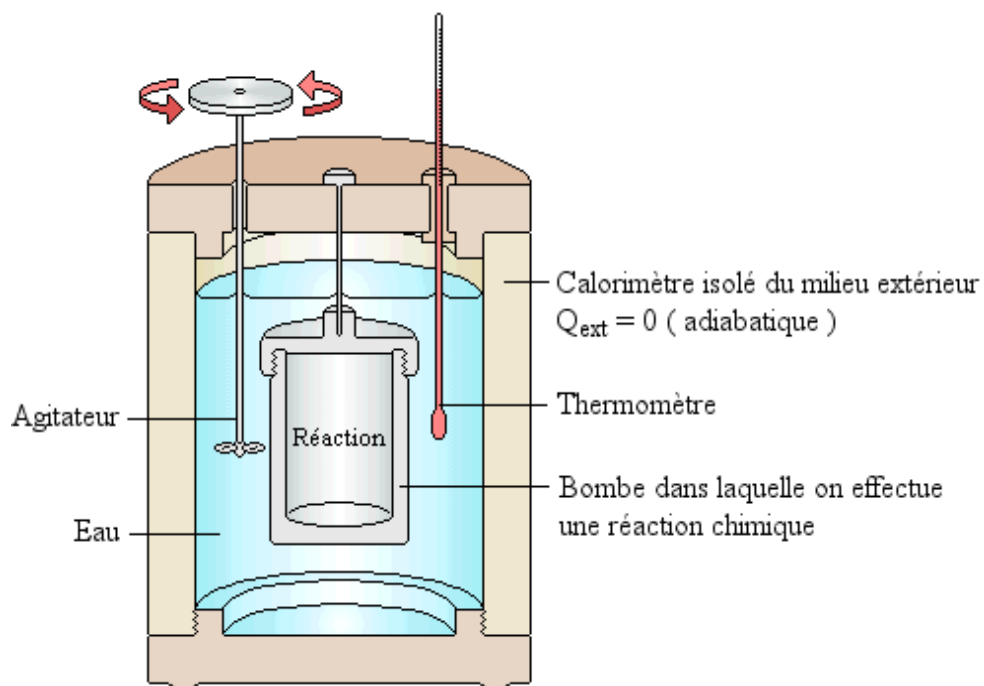
Exemple : Déterminer la température de flamme de l'acétylène.

- Enthalpie standard de combustion d'une mole d'acétylène : -1300 kJ/mol
- Capacités calorifiques des gaz à P constante, en J/mol/K :

O ₂	CO ₂	H ₂ O	N ₂	C ₂ H ₂
30	44	30	28	44

VI) Calorimétrie

1) Le calorimètre



2) Détermination d'une enthalpie standard de réaction

VII) Grandeurs fondamentales de la thermodynamique chimique

1) Etat standard de référence d'un élément chimique

L'état standard de référence d'un élément à une température T donnée est :

- l'état standard de son corps simple le plus stable,
- dans sa phase (s, l ou g) la plus stable à la température donnée.

Exemples : A T = 298 K :

2) Enthalpie standard de formation d'un constituant physico-chimique

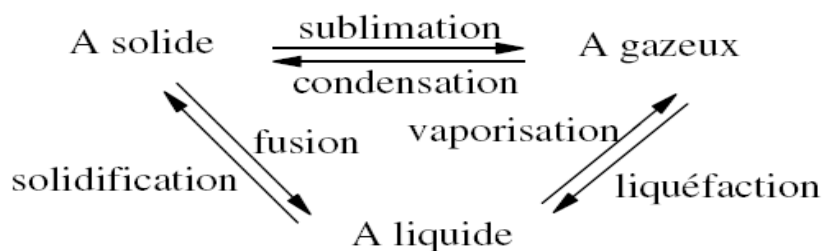
Définition : L'enthalpie standard de formation, $\Delta_f H^\circ$, est l'enthalpie standard de la réaction de formation d'une mole d'un composé à partir des éléments pris dans leur état standard de référence. Elle est définie pour une température donnée (souvent 298 K).

Exemples :

Corps pur	Na _(s)	Na _(g)	N _{2(g)}	NO _(g)	NH _{3(g)}
$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)	0	108,7	0	90,37	-46,19

3) Quelques enthalpies standard usuelles

Changement d'état :



On appelle **enthalpie standard (ou chaleur latente) de changement d'état** l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ de la réaction à T : $A_{(\text{état } 1)} \rightarrow A_{(\text{état } 2)}$

Exemples :

Ionisation et attachement électronique

On appelle **enthalpie d'ionisation** de A l'enthalpie standard de réaction $\Delta_{\text{ion}} H^\circ$ de la réaction d'ionisation de A en phase gazeuse à T = 0 K : $A_{(\text{g})} = A_{(\text{g})}^+ + e^-$.

On appelle **enthalpie d'attachement électronique** de A l'enthalpie standard $\Delta_{\text{att}} H^\circ$ de la réaction de capture d'un électron par A en phase gazeuse à T = 0 K : $A_{(\text{g})} + e^- = A_{(\text{g})}^-$

Remarque : Afin d'avoir un paramètre positif, on utilise plutôt l'**affinité électronique**, notée AE qui est l'opposé de l'enthalpie d'attachement électronique : **AE = - $\Delta_{\text{att}} H^\circ$** .

Exemples :

Dissociation d'une liaison

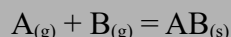
On appelle **énergie de dissociation** d'une liaison covalente l'enthalpie standard $\Delta_{\text{diss}}H^\circ$ la réaction de rupture homolytique d'une liaison A – B en phase gazeuse à T = 0 K :



Exemples :

Energie réticulaire

On appelle énergie de constitution d'un cristal ionique AB l'enthalpie standard $\Delta_{\text{ret}}H^\circ$ de la réaction de constitution du cristal à partir des ions constitutifs pris à l'état gazeux :



Exemple :

VIII) Détermination d'une enthalpie standard de réaction

1) Loi de Hess

Pour une réaction donnée, l'enthalpie standard de réaction s'exprime comme la somme des enthalpies standard de formation pondérées par les coefficients stœchiométriques des différents constituants :

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

Exemples :

- Dissolution du sel dans l'eau :

- Oxydation de l'éthanol :

2) Méthode des cycles

L'enthalpie H étant une **fonction d'état**, sa variation ne dépend pas du chemin suivi. Ainsi on peut construire des cycles thermodynamiques pour déterminer une enthalpie standard de réaction désirée.

Exemple : Déterminer l'enthalpie standard de réaction associée à l'équation (3). La transformation est-elle exo ou endothermique?

