Transformations chimiques de la matière : aspects thermodynamique et cinétique

Chapitre 1 : Application du premier principe

Savoir	Savoir faire
Fonctions d'état : énergie interne et enthalpie	Déterminer une température de flamme ou exploiter des mesures de calorimétrie
Premier principe de la thermodynamique	
Etat standard	
Grandeur de réaction	
Capacités calorifiques	
Etat standard de référence	Déterminer une enthalpie standard de réaction à l'aide de la loi de Hess ou de cycle thermodynamique
Enthalpie standard de formation	
Enthalpies standard usuelles de réaction	
Loi de Hess	

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 mesurer l'énergie mise en jeu lors d'une transformation chimique ?
- Peut-on prévoir la température finale atteinte par un système chimique ?

I) Enthalpie de réaction

1) Intérêt de l'enthalpie H

Pour une transformation monobare :

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

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

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

Soit une transformation monobare durant laquelle seules les forces de pression travaillent :

- 1er 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 = 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 :

- 1er 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,ξ)**.

Enthalpie de réaction :

- **Définition** :

- **Unité** :

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

II) 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 :

- Phase condensée (solide ou liquide) :

- Soluté :

2) Enthalpie standard de réaction

Définition : L'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H°$ 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

III) 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,ξ) :

- Expression de la différentielle de H pour la transformation isobare et isotherme :

- Utilisation du 1er 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** :

IV) 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.

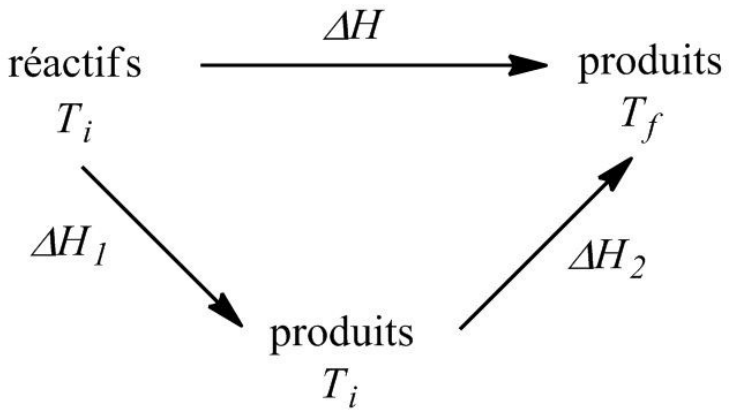
Capacités calorifiques :

- 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.

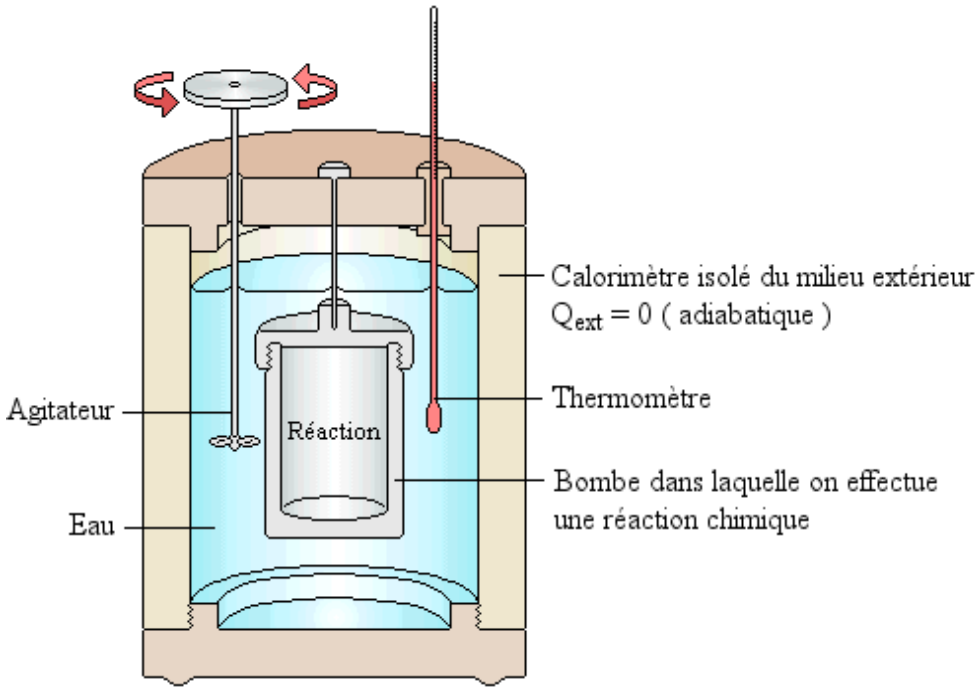
Exemple : Déterminer la température de flamme de l'acétylène.

- 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_2O	N_2	C_2H_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, $\Delta_f H°$, 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).

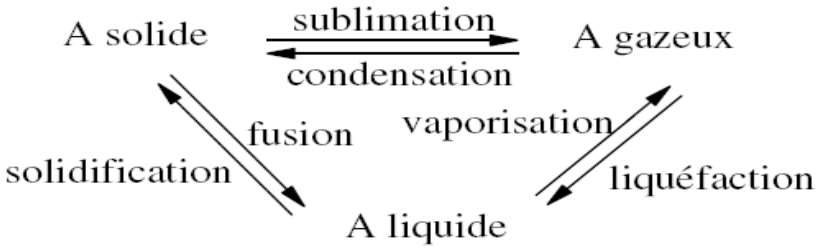
Exemples :

Corps pur	$Na_{(s)}$	$Na_{(g)}$	$N_{2(g)}$	$NO_{(g)}$	$NH_{3(g)}$
$\Delta_f H°$ (kJ/mol)	0	108,7	0	90,37	-46,19

3) Quelques enthalpies standard usuelles

Enthalpie standard de changement d'état	Changement d'état physique (solide, liquide, gaz)
Ionisation : $\Delta_{ion}H°$	$A_{(g)} = A^+_{(g)} + e^-$.
Attachement électronique : $\Delta_{att}H°$	$A_{(g)} + e^- = A^-_{(g)}$
Affinité électronique : AE	$AE = -\Delta_{att}H°$
Energie de dissociation de liaison : $\Delta_{diss}H°$	$A\text{-}B_{(g)} = A_{(g)} + B_{(g)}$
Energie réticulaire d'un cristal ionique	$A^+_{(g)} + B^-_{(g)} = AB_{(s)}$

Changement d'état :



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

Exemple :

Ionisation et attachement électronique

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

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

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 : **$AE = -\Delta_{att}H°$** .

Exemple :

Dissociation d'une liaison

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

$$A\text{-}B_{(g)} = A°_{(g)} + B°_{(g)}$$

Exemples :

Energie réticulaire

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

$$A_{(g)} + B_{(g)} = AB_{(s)}$$

Exemple **:**

VII) 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 :

$$\Delta_r H° = \sum_i \nu_i . \Delta_f H_i°$$

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?

(1) $C_{(gr)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)}$ $\Delta_r H°_1 = -393$ kJ.mol^{-1}

(2) $2\ CO_{(g)} + O_{2(g)} = 2\ CO_{2(g)}$ $\Delta rH°_2 = -563$ kJ.mol^{-1}

(3) $2\ C_{(gr)} + O_{2(g)} = 2\ CO_{(g)}$