



Enthalpie de réaction chimique

Plan du cours

I	Système en transformation chimique	2
I.A	Définition du système thermodynamique	2
I.B	Définition de la transformation thermodynamique.	3
II	Variation d'enthalpie lors d'une transformation chimique	4
II.A	État standard.	4
II.B	Enthalpie standard de réaction.	5
II.C	Calculer l'enthalpie standard de réaction : loi de Hess	6
III	Effets thermiques des transformations monobares	10
III.A	Cas d'une transformation isotherme : transfert thermique libéré	10
III.B	Cas d'une transformation adiabatique : température de fin de réaction.	10

Au programme

Extrait du programme officiel : partie 5 « Transformations chimiques : aspects thermodynamiques », bloc 1 « Premier principe de la thermodynamique appliqué aux transformations physico-chimiques ».

Dans cette partie, l'étude des transferts thermiques, abordée en première année dans le cadre du cours de physique relatif aux transformations physiques du corps pur, est ici généralisée aux transformations physico-chimiques. Les enthalpies standard de réaction sont considérées comme indépendantes de la température. Les notions et contenus sont illustrés à travers des applications liées à la vie quotidienne (contenu calorifique des aliments, pouvoir calorifique des carburants, etc.), à la recherche (apport des techniques calorimétriques modernes, etc.) ou au domaine industriel.

Notions et contenus	Capacités exigibles
État standard. Enthalpie standard de réaction. Loi de Hess. Enthalpie standard de formation, état standard de référence d'un élément.	Déterminer l'enthalpie standard de réaction à l'aide de tables de données thermodynamiques. Associer le signe de l'enthalpie standard de réaction au caractère endothermique ou exothermique de la réaction.
Effets thermiques pour une transformation monobare : ▷ transfert thermique associé à la transformation chimique en réacteur monobare isotherme ; ▷ variation de température en réacteur adiabatique monobare.	Prévoir à partir de données thermodynamiques le sens et la valeur du transfert thermique entre un système siège d'une transformation physico-chimique et le milieu extérieur. Évaluer la température atteinte par un système siège d'une transformation chimique supposée monobare et réalisée dans un réacteur adiabatique. <u>Capacité numérique</u> : Simuler à l'aide d'un langage de programmation l'évolution temporelle de la température pour un système siège d'une transformation adiabatique modélisée par une seule réaction chimique dont les caractéristiques cinétiques et l'enthalpie standard de réaction sont données. Déterminer une enthalpie standard de réaction.

En **gras**, les points devant faire l'objet d'une approche expérimentale.

Ces cinq dernières années au concours

- ▷ Écrit : tous les ans à l'épreuve de chimie.
- ▷ Oral : assez souvent.

L'énergie nécessaire au fonctionnement de nombre de machines thermiques au sens le plus large provient de la combustion de dérivés du pétrole ou du gaz naturel : elle est donc libérée par une transformation chimique sous forme de transfert thermique. L'objectif de ce chapitre est d'apprendre à le calculer.

L'approche est assez similaire à l'étude des changements d'états : nous apprendrons à calculer la variation d'enthalpie d'un système au cours d'une transformation chimique, puis à l'aide du premier principe nous la relierons aux grandeurs d'intérêt que sont le transfert thermique libéré ou la température en fin de réaction.

I - Système en transformation chimique

I.A - Définition du système thermodynamique



On appelle **constituant physico-chimique** une espèce chimique dans un état physique donné.

Exemples : $\text{Fe}_{(s)}$; $\text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$; $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ et $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ sont une même espèce chimique mais deux constituants physico-chimiques différents.



Le système thermodynamique étudié est constitué de l'ensemble des constituants physico-chimiques contenus dans un réacteur, que l'on suppose fermé.

Ainsi, ce système peut échanger de l'énergie avec l'extérieur, mais pas de matière. Cependant, sa composition est susceptible d'évoluer sous l'effet de transformations physiques (changements d'état) ou chimiques. Un tel système est qualifié de **système physico-chimique**.

Certains constituants peuvent ne pas participer aux transformations : ils sont alors qualifiés d'**inertes** ou de **spectateurs**.

Remarque pour le futur : en combinant ce chapitre avec le cours de thermodynamique industrielle, il ne reste en fait qu'un pas pour considérer le cas des réacteurs ouverts.

• Description d'un système physico-chimique

Pour décrire complètement un système physico-chimique à un instant donné, il faut connaître :

- ▷ les quantités de matière n_i des différents constituants physico-chimiques, ce qui peut se faire de manière indirecte, en particulier via la connaissance d'un avancement de réaction ξ et des quantités de matière initiales ;
- ▷ deux grandeurs d'état, la plupart du temps T et P ou parfois T et V .

• Rappel : paramètres intensifs décrivant la composition du système

- ▷ **Fraction molaire** du constituant i :

$$x_i = n_i / n_{\text{tot}}$$

$$\rightsquigarrow \text{puisque } \sum_i n_i = n_{\text{tot}}, \text{ alors } \sum x_i = 1.$$

Espace 1

- ▷ S'il s'agit d'un gaz, **pression partielle** :

$$p_i = x_i P \text{ avec } P \text{ la pression totale}$$

$$\rightsquigarrow \text{puisque } \sum_i x_i = 1, \text{ alors } \sum_i p_i = P.$$

Espace 2

Physiquement, la pression partielle représente la pression qui règnerait dans le réacteur si le constituant i y était seul : même quantité de matière dans le même volume total à la même température ... mais sans les autres gaz. Pour un gaz parfait (hypothèse implicite),

$$p_i = x_i P = \frac{x_i n_{\text{tot}} RT}{V} = \frac{n_i RT}{V}$$

Remarque : Rappelons au passage que la pression P d'un mélange de gaz se calcule à partir de l'équation d'état impliquant la quantité de matière **totale** de gaz n_{tot} , et inversement.

- ▷ S'il s'agit d'un soluté, **concentration molaire** :

$$c_i = n_i / V$$

Espace 3

I.B - Définition de la transformation thermodynamique



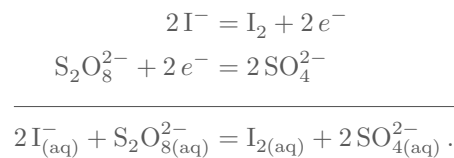
La transformation thermodynamique étudiée est un avancement des transformations physico-chimiques dans des conditions opératoires précisées (monobare, monotherme, adiabatique, etc.).

Cela signifie concrètement que l'avancement ξ de la réaction évolue de $\Delta\xi = \xi_F - \xi_I \dots$ mais en pratique, on suppose toujours $\xi_I = 0$ et on note simplement ξ au lieu de $\Delta\xi$.

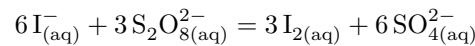
• Avancement de réaction et équation bilan

Exemple : réaction entre les ions iodure I^- et peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$ (couples redox : I_2/I^- et $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$).

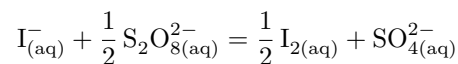
Équation bilan, à partir des demi-équations :



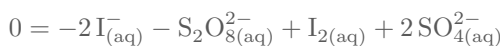
Remarque : Les nombres stœchiométriques ν_i ne font que traduire un bilan de matière global, on peut librement les multiplier par une même constante. Par exemple, une autre équation décrivant la même réaction serait



Ils peuvent également être fractionnaires :



Pour utiliser des relations formelles, on utilise souvent des **nombres stœchiométriques algébriques**. Conventionnellement, $\nu_i < 0$ si l'espèce i est un réactif et $\nu_i > 0$ s'il s'agit d'un produit. La réaction de l'exemple ci-dessus se réécrit alors



Espace 4

À cause de la transformation, les quantités de matière varient, mais ce qu'indique l'équation bilan est que ces variations ne sont pas indépendantes les unes des autres.

↪ ces liens sont explicités par un **tableau d'avancement**.

	$2 I^-$	$+ S_2O_8^{2-}$	$= I_2$	$+ 2 SO_4^{2-}$
État initial	n_1	n_2	n_3	n_4
Avancement quelconque	$n_1 - 2\xi$	$n_2 - \xi$	$n_3 + \xi$	$n_4 + 2\xi$

On peut en déduire une relation générale : entourer le nbre stoechio algébrique

$$n_i = n_i(0) + \nu_i \xi,$$

avec ν_i le nombre stœchiométrique algébrique.

Remarque : En raisonnant sur l'équation multipliée écrite ci-dessus, on obtiendrait par exemple

$$n_{S_2O_8^{2-}} = n_2 - 3\xi' = n_2 - \xi$$

... ce qui peut sembler contradictoire ! Comme il s'agit du même système, de la même transformation, et du même instant t , la quantité de matière a nécessairement la même valeur. Cela impose forcément $\xi = 3\xi'$. Cet exemple montre que l'avancement dépend des nombres stœchiométriques, et n'a donc de sens que pour une écriture de l'équation bilan.

- **Taux d'avancement**

On appelle **taux d'avancement** d'une transformation chimique le rapport

$$\tau = \frac{\xi}{\xi_{\max}}$$

Il est compris entre 0 et 1, et ne dépend pas de l'écriture de l'équation bilan.

II - Variation d'enthalpie lors d'une transformation chimique

Idée qualitative : lors d'un changement d'état, par exemple la vaporisation isotherme isobare d'une masse m , la variation d'enthalpie du système s'écrit

$$\Delta H = m \Delta_{\text{vap}} h$$

où l'enthalpie de changement d'état $\Delta_{\text{vap}} h$ est une grandeur tabulée. L'objectif de ce paragraphe est d'aboutir au même type de relation pour une transformation chimique : nous allons montrer que lorsqu'une transformation chimique avance de ξ de manière isotherme monobare, la variation d'enthalpie du système physico-chimique s'écrit

$$\Delta H = \xi \Delta_r H^\circ,$$

où l'**enthalpie standard de réaction** $\Delta_r H^\circ$ se détermine elle aussi à partir de tables thermodynamiques.

Cependant, la situation est ici plus compliquée : tabuler toutes les enthalpies de changement d'état de toutes les espèces chimiques n'est pas chose aisée ... et cela devient infaisable s'il faut considérer toutes les combinaisons d'espèces chimiques donnant lieu à toutes les réactions imaginables, sans même parler de prendre en compte l'influence de la température et de la pression. La construction et l'utilisation de tables de thermochimie est donc nécessairement plus complexe pour pouvoir contourner cette difficulté.

II.A - État standard

Les grandeurs thermodynamiques relatives à chaque espèce chimique ne sont tabulées que dans un état particulier appelé **état standard**.

Notation : toute grandeur thermodynamique relative à l'état standard est indiquée d'un rond en exposant, p.ex. H_m° pour une enthalpie molaire standard qui se lit « standard » ou « zéro ».

On appelle **état standard** d'un constituant physico-chimique pur ou dans un mélange un état où il est pur, dans une phase idéale, à la pression standard $p^\circ = 1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, et à la même température T que le système réel.

↪ les états standards sont par définition des états fictifs.

État physique	État standard associé
Constituant gazeux, pur ou en mélange.	Corps pur se comportant en gaz parfait
Constituant en phase condensée, pur ou en mélange.	Corps pur se comportant en phase condensée indilatable incompressible
Solvant	Corps pur se comportant en liquide indilatable incompressible
Soluté	Concentration $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ se comportant en solution infiniment diluée

Remarque : les tables thermodynamiques sont généralement données à 298 K, mais il ne s'agit que d'un cas particulier, il n'y a pas de température standard.

II.B - Enthalpie standard de réaction

Considérons une réaction chimique, impliquant un ensemble de constituants physico-chimique A_i , d'équation bilan



• Définition par rapport à l'avancement

On appelle **enthalpie de réaction**

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

L'enthalpie de réaction dépend a priori de T , P et ξ . Elle s'exprime en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Interprétation physique :

$dH|_{T,P} = \Delta_r H d\xi$: variation d'enthalpie du système lorsque la réaction avance de $d\xi$ de façon isotherme isobare.

Espace 5

• Lien aux enthalpies molaires des constituants

On admet¹ que l'enthalpie de réaction est liée aux enthalpies molaires des différents constituants par

$$\Delta_r H = \sum_i \nu_i H_{m,i} = \sum_{\text{produits}} \nu_p H_{m,p} - \sum_{\text{réactifs}} \nu_r H_{m,r}$$

avec $H_{m,i}$ l'enthalpie molaire du constituant i et ν_i son nombre stœchiométrique algébrique.

Par ailleurs, l'enthalpie d'un gaz parfait et celle d'une phase condensée idéale sont indépendantes de la pression, et les effets de mélange sont faibles en ce qui concerne l'enthalpie, ce qui rend l'enthalpie molaire du constituant i indépendante des autres constituants présents dans le système : on peut donc faire l'approximation

$$\forall i, \quad H_{m,i}(T, P, \xi) \simeq H_{m,i}(T, p^\circ) = H_{m,i}^\circ(T).$$

On note dans ce cas

$$\Delta_r H(T, P, \xi) \simeq \Delta_r H^\circ(T) = \sum_{\text{produits}} \nu_p H_{m,p}^\circ - \sum_{\text{réactifs}} \nu_r H_{m,r}^\circ,$$

où $\Delta_r H^\circ$ est appelée l'**enthalpie standard de réaction**.

⚠ Attention ! Cette approximation n'est vraie *que* pour l'enthalpie. En particulier, la différence est non négligeable et lourde de conséquences concernant l'entropie : c'est parce que l'entropie de réaction n'est pas égale à l'entropie standard de réaction qu'il existe des transformations chimiques !

• Influence de la température

Les variations de l'enthalpie standard de réaction avec la température sont liées aux différences de capacités thermiques entre les réactifs et les produits. Ces variations étant généralement assez faibles, on choisit (à notre niveau) de les négliger :

Approximation d'Ellingham :

Tant qu'aucun constituant ne change d'état,
l'enthalpie standard de réaction est indépendante de la température.
En revanche, elle est discontinue aux températures de changement d'état.

(R)

1. La démonstration serait à notre portée, mais s'avère assez subtile et n'aide pas à comprendre la physique sous-jacente.

- **Variation d'enthalpie d'un système en transformation chimique**

Par définition de l'enthalpie de réaction,

$$dH|_T = \Delta_r H^\circ d\xi$$

et par intégration sur l'ensemble de la transformation supposée isotherme on obtient

$$\Delta H|_T = \int_{\widehat{IF}} dH|_T = \Delta_r H^\circ \int_0^\xi d\xi = \Delta_r H^\circ \xi.$$

Espace 6

La variation d'enthalpie du système physico-chimique au cours d'une transformation isotherme où la réaction chimique avance de ξ s'écrit

$$\Delta H = \xi \Delta_r H^\circ.$$

Attention ! Cette relation n'est vraie que si la transformation est isotherme.

On retrouve comme promis l'analogie de l'enthalpie de changement d'état,

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{vap}} h &= h_V - h_L & \longleftrightarrow & \quad \Delta_r H^\circ = \sum_{\text{produits}} \nu_p H_{m,p}^\circ - \sum_{\text{réactifs}} \nu_r H_{m,r}^\circ \\ \Delta H &= m \Delta_{\text{vap}} h & \longleftrightarrow & \quad \Delta H = \xi \Delta_r H^\circ \end{aligned}$$

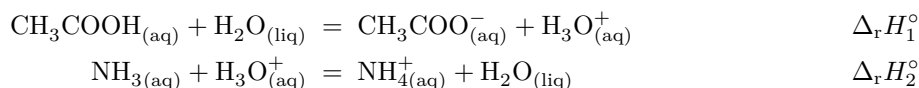
Seule différence de taille, l'enthalpie de changement d'état est conventionnellement massique alors que l'enthalpie de réaction est molaire. De plus, un changement d'état est presque toujours isotherme mais ce n'est pas le cas d'une transformation chimique.

II.C - Calculer l'enthalpie standard de réaction : loi de Hess

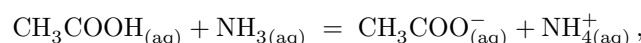
La définition de l'enthalpie standard de réaction donnée au paragraphe précédent permet de comprendre sa signification physique, mais pas de la calculer en pratique. En effet, exactement comme une énergie potentielle, les enthalpies molaires des constituants ne sont connues qu'à une constante additive près, ou autrement dit l'état pour lequel elles sont nulles peut être choisi librement. Le but de ce paragraphe est d'expliquer comment contourner cette difficulté.

- **Calcul par combinaison linéaire**

Un exemple pour comprendre : On suppose connues les enthalpies standard des deux réactions ci-dessous :



On cherche à en déduire la valeur de l'enthalpie standard de la réaction



qui est formellement la somme des deux précédentes. Par définition,

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= H_m^\circ(\text{NH}_4^+) + H_m^\circ(\text{CH}_3\text{COO}^-) - H_m^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}) - H_m^\circ(\text{NH}_3) \\ &= H_m^\circ(\text{CH}_3\text{COO}^-) - H_m^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}) + H_m^\circ(\text{H}_3\text{O}^+) - H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}) \\ &\quad + H_m^\circ(\text{NH}_4^+) - H_m^\circ(\text{NH}_3) - H_m^\circ(\text{H}_3\text{O}^+) + H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}) \\ &= \Delta_r H_1^\circ + \Delta_r H_2^\circ \end{aligned}$$

Généralisation :

Pour toute réaction (R) s'écrivant comme combinaison linéaire de deux autres réactions,

$$(R) = a(R_1) + b(R_2)$$

avec a et b éventuellement fractionnaires et/ou algébriques, alors

$$\Delta_r H^\circ = a \Delta_r H_1^\circ + b \Delta_r H_2^\circ.$$

(R)

↪ connaître toutes les enthalpies standard de réaction pour une « base » (au sens mathématique de famille libre et génératrice) de réactions bien choisies permettrait de déterminer toutes les autres par combinaisons linéaires.

- **Réaction de formation et enthalpie standard de formation d'un constituant**

Rappel : une espèce chimique est appelée **corps simple** lorsqu'elle est formée d'entités chimiques ne contenant qu'un seul type d'atomes, par exemple $\text{Cu}_{(s)}$ ou $\text{N}_{2(g)}$.

⚠ **Attention !** Ne pas confondre avec corps pur, qui n'a rien à voir : un corps pur est l'opposé d'un mélange.

On appelle **réaction de formation** d'un constituant physico-chimique la réaction chimique conduisant à la formation de ce constituant

uniquement à partir de corps simples dans leur phase thermodynamiquement stable.

L'espèce formée apparaît par convention avec un nombre stoéchiométrique égal à 1 dans l'équation bilan.

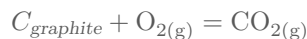
On appelle **enthalpie standard de formation** d'un constituant l'enthalpie standard de sa réaction de formation.

↪ ce sont ces enthalpies de formation qui sont tabulées à partir de mesures expérimentales.

Remarque : Lorsque plusieurs corps simples sont possibles pour un même élément, par exemple O_2 et O_3 , c'est celui de plus faible atomicité qu'il faut considérer.

Exemples :

▷ Réaction de formation standard du $\text{CO}_{2(g)}$ à 25 °C :



Espace 7

▷ Réaction de formation standard de $\text{HBr}_{(g)}$ à 25 °C :



Espace 8

Cas particulier très important : exemple du dioxygène gazeux à 298 K.

Réaction de formation $\text{O}_2 = \text{O}_2$ donc $\Delta_f H^\circ(\text{O}_2) = \Delta_r H^\circ = H_{m,\text{O}_2} - H_{m,\text{O}_2} = 0$

Espace 9

L'enthalpie de formation d'un corps simple dans sa phase thermodynamiquement stable est nulle.

(R)

⚠ **Attention !** Il y a une condition sur l'état physique du constituant physico-chimique.

► **Pour approfondir :** Le paragraphe ci-dessus présente ce qui nous sera utile en pratique, mais peut être davantage formalisée en s'appuyant sur la notion d'état de référence d'un élément chimique. Rappelons qu'un élément correspond à une case du tableau périodique : on distingue l'élément hydrogène, l'élément azote, etc.

▷ On définit l'état standard de référence d'un élément chimique comme l'état standard du corps simple formé par cet élément le plus stable thermodynamiquement à la température considérée. Ainsi, $\text{O}_{2(g)}$ sous 1 bar est l'état standard de référence de l'élément chimique oxygène.

▷ La réaction de formation d'un constituant est la réaction produisant ce constituant à partir de ses éléments dans leur état standard de référence à la température considérée avec un nombre stoéchiométrique de +1 pour l'espèce d'intérêt.

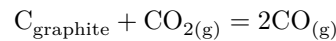
Par ailleurs, le cas des ions pose des difficultés : une solution étant globalement neutre, la formation d'un cation à partir d'espèces moléculaires (par réaction chimique ou dissolution) est nécessairement associée à la formation d'un anion. Il n'est donc pas possible d'écrire une réaction de formation pour un ion seul. Résoudre la difficulté ne peut passer que par

la définition conventionnelle d'un ion de référence : on choisit que l'enthalpie standard de formation de l'ion H^+ est nulle à toute température. Ce faisant, il devient possible de définir (et calculer) les enthalpies de formation de tous les anions, mais aussi de tous les cations en raisonnant par combinaison linéaire de deux réactions impliquant le même anion, H^+ pour l'une et le cation d'intérêt pour l'autre. ■

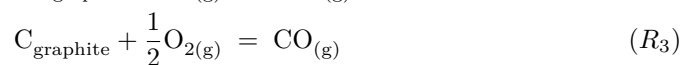
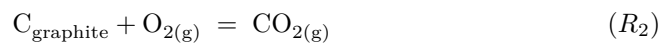
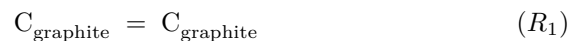
• Loi de Hess

Une réaction quelconque peut toujours s'écrire comme combinaison linéaire des réactions de formation des différents constituants. Une réaction de formation faisant intervenir un nombre stœchiométrique 1 pour l'espèce d'intérêt, les coefficients de la combinaison linéaire s'identifient aux nombres stœchiométriques et les corps simples additionnels se simplifient.

Exemple : la réaction (R) d'équation bilan



peut s'écrire sous la forme $(R) = 2(R_3) - (R_2) - (R_1)$ avec les réactions de formation



On constate que les O_2 se simplifient dans la combinaison linéaire.

On peut alors calculer l'enthalpie standard de réaction par combinaison linéaire :

Loi de Hess :

L'enthalpie standard de la réaction

$$0 = \sum_i \nu_i A_i \quad \longleftrightarrow \quad \sum_{\text{réactifs}} \nu_r A_r = \sum_{\text{produits}} \nu_p A_p.$$

s'obtient à partir des enthalpies standard de formation de tous les constituants

$$\Delta_r H^\circ(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ(T) = \sum_{\text{produits}} \nu_p \Delta_f H_p^\circ(T) - \sum_{\text{réactifs}} \nu_r \Delta_f H_r^\circ(T).$$

Remarque : La loi de Hess se généralise en fait à toute fonction d'état additive, et pas seulement à l'enthalpie.

Mise en pratique : on rappelle que, par définition, la combustion d'un hydrocarbure est sa réaction avec le dioxygène formant de l'eau et du CO_2 .

Application 1 : Enthalpie d'une réaction de combustion

Écrire l'équation bilan de la combustion du méthane et calculer son enthalpie de réaction.

Données :

	$CH_{4(g)}$	$CO_{2(g)}$	$H_2O_{(g)}$
$\Delta_f H^\circ$ (kJ · mol ⁻¹)	-74,8	-393,5	-241,8

Par définition, la combustion d'un hydrocarbure est sa réaction avec le dioxygène formant de l'eau et du CO_2 :



$$\Delta_r H^\circ = -393,5 - 2 \times 241,8 + 74,8 - 2 \times 0 = -802,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

• Complément hors-programme : prise en compte des changements d'état

Application 2 : Pile à combustible

La réaction qui a lieu dans une pile à combustible hydrogène-oxygène s'écrit $2\text{H}_{2(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})} = 2\text{H}_2\text{O}$. On se place sous une pression de 1 bar.

1 - Calculer l'enthalpie standard de la réaction à 80 °C, où l'eau est formée à l'état liquide.

2 - Reprendre la question à 200 °C, où elle est formée à l'état gazeux. On raisonnera par combinaison linéaire de réactions physico-chimiques.

Données :

▷ Enthalpie standard de formation de l'eau liquide à 25 °C : $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = -285 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

▷ Enthalpie molaire standard de vaporisation de l'eau sous 1 bar : $\Delta_{\text{vap}} H^\circ = 44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$\boxed{1} \text{ \AA } 80 \text{ }^\circ\text{C} : \Delta_r H^\circ(80) \underset{\substack{\uparrow \\ \text{Ellingham}}}{=} \Delta_r H^\circ(25) = 2\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = -570 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\boxed{2} \text{ \AA } 300 \text{ }^\circ\text{C}$: raisonnons par combinaison linéaire de réactions,



d'où on obtient par combinaison linéaire $(R) = (R_1) + 2(R_2)$

$$\Delta_r H^\circ(200) = \Delta_r H^\circ(80) + 2\Delta_{\text{vap}} H^\circ = -482 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

III - Effets thermiques des transformations monobares

Vous savez depuis bien longtemps qu'une transformation chimique, « ça chauffe ». Nous allons apprendre dans ce paragraphe à quantifier ces effets dans deux cas limites :

- ▷ transformation isotherme : la température du système est constante, toute l'énergie dégagée par la transformation chimique est instantanément transmise au milieu extérieur ;
- ▷ transformation adiabatique : la transformation chimique est trop rapide pour que les transferts thermiques avec l'extérieur aient lieu, l'énergie chimique libérée est conservée par le système qui voit donc sa température augmenter ;
- ▷ le cas intermédiaire sera étudié numériquement en DM, en appliquant le schéma d'Euler.

III.A - Cas d'une transformation isotherme : transfert thermique libéré

Calculons le transfert thermique libéré par une transformation isotherme monobare.



Le transfert thermique libéré au cours d'une transformation physico-chimique monobare isotherme s'écrit

$$Q_{\text{libéré}} = -\xi \Delta_r H^\circ .$$

- ▷ Si $Q_{\text{libéré}} > 0$ c'est-à-dire $\Delta_r H^\circ < 0$ la transformation est dite **exothermique**.
- ▷ Si $Q_{\text{libéré}} = 0$ c'est-à-dire $\Delta_r H^\circ = 0$ la transformation est dite **athermique**.
- ▷ Si $Q_{\text{libéré}} < 0$ c'est-à-dire $\Delta_r H^\circ > 0$ la transformation est dite **endothermique**.

Réaction exothermique :

transfert thermique effectivement cédé à l'extérieur.

Réaction endothermique :

il faut fournir un transfert thermique au système pour que la réaction ait lieu.

Espace 12

Espace 13

Remarque : le transfert thermique libéré est parfois appelé chaleur de réaction.

III.B - Cas d'une transformation adiabatique : température de fin de réaction

Il est fréquent que la durée sur laquelle la réaction chimique a lieu soit bien plus courte que le temps nécessaire aux transferts thermiques avec l'extérieur. L'énergie libérée chauffe alors le milieu réactionnel, c'est-à-dire les produits de réaction et les excès de réactifs, et peut ensuite être récupérée ou dissipée dans l'environnement.

On appelle **température de flamme**

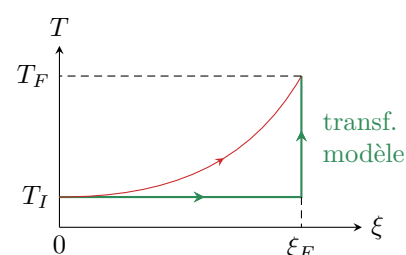
la température du système à l'issue d'une transformation chimique monobare adiabatique.

↪ interprétation physique :

La température de flamme est la température maximale qui puisse être atteinte sous l'effet de la transformation.

Espace 14

Méthode de calcul : l'enthalpie étant une fonction d'état, on peut décomposer la transformation réelle comme la succession de deux transformations modèles :



- ❶ d'abord, transformation chimique isotherme à la température initiale T_I ;
- ❷ ensuite, chauffage de **tout** le contenu du réacteur dans l'état final (produits + excès de réactifs + constituants inertes) de T_I à T_F .

$$\Delta H = 0 = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er P}}}{\xi} \Delta_r H^\circ + C_{P,F}(T_F - T_I)$$

Espace 15

La capacité thermique totale dans l'état final $C_{P,F}$ se calcule par additivité :

$$C_{P,F} = \sum_{\text{produits}} n_{p,F} C_{P,p}^{\circ} + \sum_{\text{réactifs}} n_{r,F} C_{P,r}^{\circ} + \sum_{\text{inertes}} n_i C_{P,i}^{\circ}$$

où les quantités de matières se calculent dans l'état final F et les capacités thermiques C_P° sont molaires.

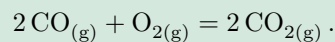
🔴🔴🔴 **Attention !** Les constituants inertes n'interviennent pas dans la réaction, mais il ne faut pas oublier de les prendre en compte dans l'échauffement.

↪ erreur fréquente : ne pas oublier le diazote pour les transformations avec de l'air !

Mise en pratique :

Application 3 : Combustion isobare du monoxyde de carbone

On s'intéresse à la combustion isobare de n_0 mol de monoxyde de carbone initialement à $T_0 = 298$ K décrite par la réaction totale



Son enthalpie de réaction vaut $\Delta_r H^{\circ} = -565 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Données : capacités thermiques molaires isobares, supposées indépendantes de la température.

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

1 - La réaction est-elle exothermique ou endothermique ? Prévoir sans calcul si l'on observe une hausse ou une baisse de température du milieu réactionnel.

2 - On réalise la transformation en utilisant du dioxygène pur apporté dans les conditions stoéchiométriques. Quelle est la quantité de matière de dioxygène utilisée ? Calculer la température de flamme adiabatique.

3 - On utilise maintenant un excès d'air tel que l'on a initialement $2n_0$ mol de dioxygène dans le réacteur. Calculer la nouvelle température de flamme et la comparer à la précédente. Expliquer.

1 Exothermique, donc hausse de température.

2 Faire un tableau d'avancement pour bien tout réexpliquer. La réaction consomme moitié moins de dioxygène que de CO, donc dans les proportions stoéchiométriques on a initialement $n_0/2$ mol de dioxygène.

Par définition des proportions stoéchiométriques, il n'y a que du CO₂ dans l'état final, d'où

$$\Delta H = 0 = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er P transf}}}{\frac{n_0}{2}} \Delta_r H^{\circ} + n_0 C_P^{\circ}(\text{CO}_2) (T_F - T_0) \quad \text{d'où} \quad T_F = T_0 - \frac{\Delta_r H^{\circ}}{2C_P^{\circ}(\text{CO}_2)} = 7,4 \cdot 10^3 \text{ K}$$

3 Refaire un tableau d'avancement. Les $2n_0$ mol de dioxygène s'accompagnent de $8n_0$ mol de diazote. L'énergie libérée par la réaction doit donc chauffer non seulement le CO₂ formé, mais aussi l'excès de dioxygène restant ($3n_0/2$ mol) et le diazote inerte. Il vient alors

$$T'_F = T_0 - \frac{\Delta_r H^{\circ}}{2C_P^{\circ}(\text{CO}_2) + 3C_P^{\circ}(\text{O}_2) + 16C_P^{\circ}(\text{N}_2)} = 1,2 \cdot 10^3 \text{ K}$$