

**PT** PHYSIQUE

# **THERMO 2**

**Thermochimie  
1<sup>e</sup> principe.**



# OBJECTIFS DU CHAPITRE

- À la fin de ce chapitre, vous devez être capable de :

- justifier la nullité d'une *enthalpie standard de formation* ;
- calculer l'*enthalpie standard de réaction* d'une réaction à partir des enthalpies standard de formation des espèces mises en jeu ;
- déduire du signe de l'enthalpie standard de réaction le caractère *exo ou endothermique* d'une réaction ;
- calculer l'*énergie thermique de réaction* d'une réaction monobare et monotherme à partir des enthalpies standard de formation et de l'avancement réactionnel ;
- calculer la *température de flamme* d'une réaction monobare et adiabatique en exploitant un chemin thermodynamique fictif.



[illegible]

- 
- A clear glass three-necked round-bottom flask is shown against a white background. The flask has a central neck and two side necks, all with white stoppers. A small side arm with a stopcock is located on the left side. The flask is partially filled with a bright blue liquid. The text "2000ml" is printed on the front of the flask.

# APPROCHE THERMODYNAMIQUE DE LA RÉACTION CHIMIQUE

## Coefficients stœchiométriques algébriques

Soit l'équation de réaction écrite sous la forme :

$$0 = \underbrace{-\alpha_1 R_1 - \dots - \alpha_N R_N}_{N \text{ réactifs}} + \underbrace{\beta_1 P_1 + \dots + \beta_M P_M}_{M \text{ produits}}$$

On appelle *coefficient stœchiométrique algébrique*, les grandeurs :

- $\nu_i = -\alpha_i$  si l'espèce  $i$  est un réactif,
- $\nu_i = \beta_i$  si l'espèce  $i$  est un produit.

## Variables d'état de la réaction chimique

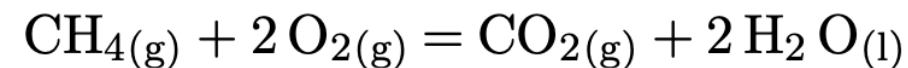
Les variables d'état retenues pour décrire une réaction chimique et les diverses fonctions d'état sont :

- variables d'état physiques :  $P$  et  $T$  ;
- variable d'état chimique : l'avancement de réaction  $\xi$ .



# EXERCICE D'APPLICATION I

La réaction de combustion du méthane est une réaction quantitative, et peut être modélisée par l'équation de réaction suivante :



1. Déterminer les coefficients stoechiométriques algébriques de cette équation de réaction.

On place le réactif dioxygène en excès (on prendra  $n_{\text{O}_2(\text{g})}^{\circ} = 3n_{\text{CH}_4(\text{g})}^{\circ} = 3n_0$ ).

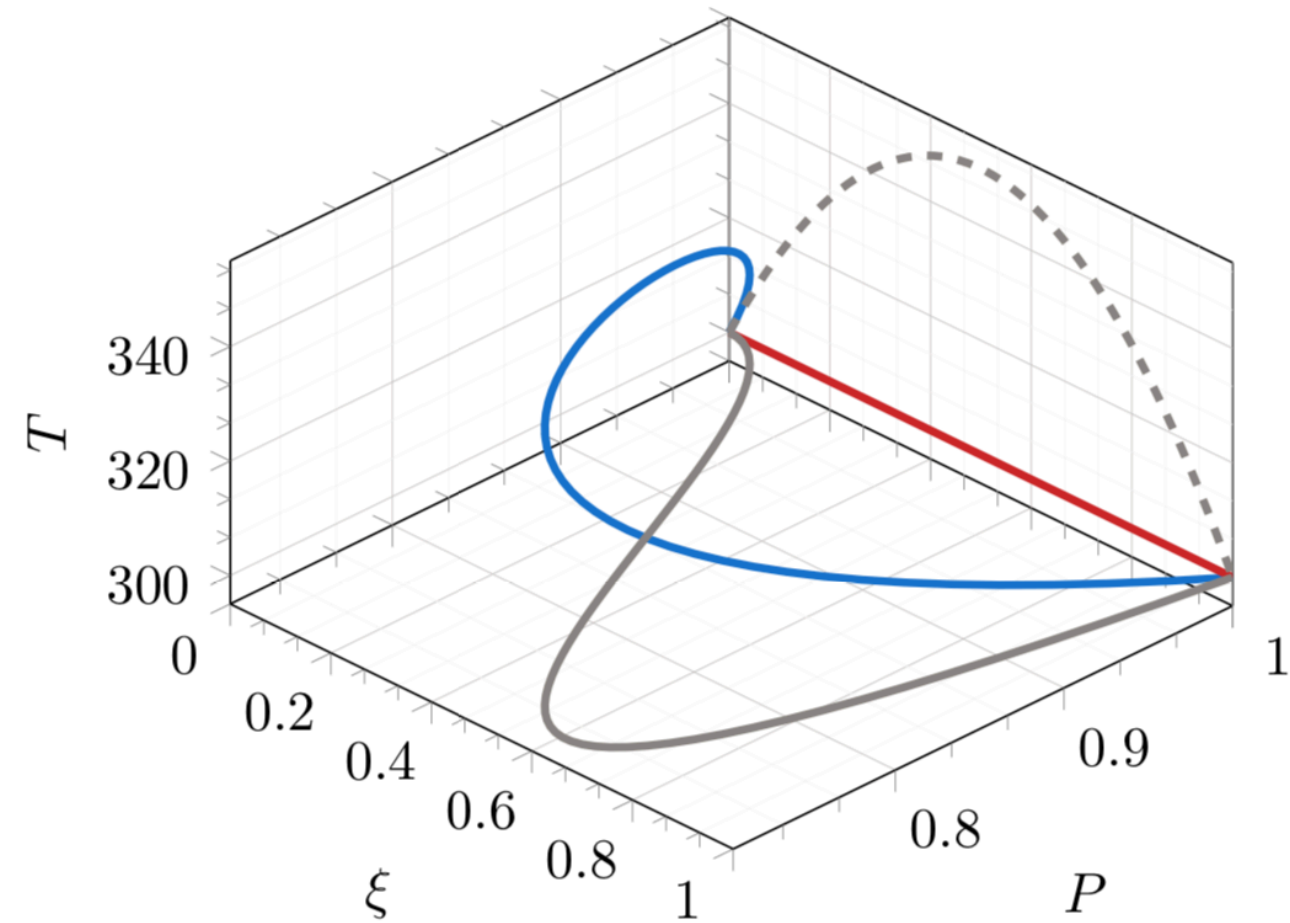
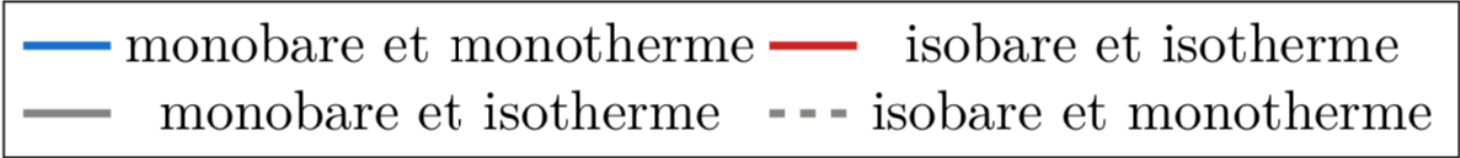
2. Tracer un tableau d'avancement.
3. En déduire l'avancement maximal, puis la composition du milieu réactionnel à l'équilibre.

On donne  $K^{\circ}$  la constante d'équilibre de cette réaction, qui n'est donc plus supposée quantitative. Le réactif dioxygène est toujours en excès avec  $n_{\text{O}_2(\text{g})}^{\circ} = 3n_{\text{CH}_4(\text{g})}^{\circ} = 3n_0$  et la réaction est faite à pression constante  $P_{\text{op}}$ .

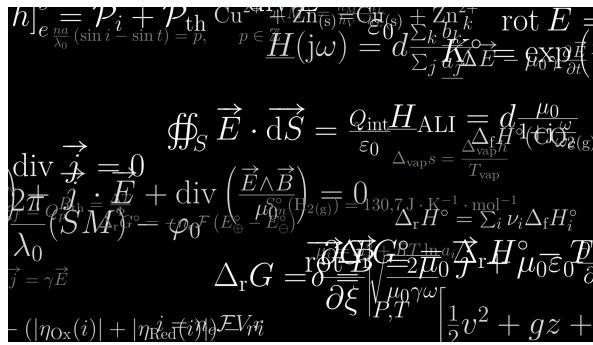
4. Établir l'équation permettant de relier l'avancement réactionnel  $\xi$  aux constantes  $K^{\circ}$ ,  $n_0$ ,  $P^{\circ}$  et  $P_{\text{op}}$ .

$$\begin{aligned}
 n]_e^{\frac{na}{\lambda_0}} &= \mathcal{P}_i + \mathcal{P}_{th} \\
 \frac{Cu^{2+} + Zn^{2+}}{p} &\in \frac{H(j\omega)}{d_{\sum_j \frac{b_j}{\omega_j}} K_{\Delta E}} \exp\left(\frac{1}{\mu_0 \varepsilon_0}\right) \\
 \oint_S \vec{E} \cdot d\vec{S} &= \frac{Q_{int}}{\varepsilon_0} \\
 \Delta_{vap} s &= \frac{\Delta_{vap} h}{T_{vap}} \\
 \Delta_r G &= \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ - RT \ln Q \\
 \Delta_r G &= \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ - RT \ln Q
 \end{aligned}$$

# CHEMIN RÉEL VS. CHEMIN THERMODYNAMIQUE



Chemin monobare & monotherme vs. chemin isobare et isotherme



# ENTHALPIE STANDARD DE RÉACTION

## Enthalpie de réaction

On appelle *enthalpie de réaction*, la grandeur intensive notée  $\Delta_r H$ , fonction de  $T$ ,  $P$  et  $\xi$ , exprimée en  $[\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]$  telle que :

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

## Enthalpie standard de réaction

On appelle *enthalpie standard de réaction*, la grandeur intensive notée  $\Delta_r H^\circ$ , fonction de  $T$ , et exprimée en  $[\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]$  :

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H(P = P^\circ, T, \xi)$$

où  $P^\circ = 1,00 \times 10^5 \text{ Pa}$  est la *pression standard*.



# ÉTAT STANDARD DE RÉFÉRENCE ET ENTHALPIE STANDARD DE FORMATION

## État standard de référence

On appelle *état standard de référence*, le corps pur le plus stable, pris dans l'état physique standard à  $P = P^\circ = 1,0 \times 10^5 \text{ Pa}$ , et à la température  $T$  de la réaction étudiée.

On retiendra :

- H, O, N, F et Cl : gaz parfait diatomique à toute température,
- C : carbone sous forme graphite à toute température.

## Enthalpie standard de formation

On appelle *enthalpie standard de formation* d'un composé chimique la grandeur  $\Delta_f H^\circ(T)$  l'énergie nécessaire, exprimée en  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ , pour former une mole de ce corps pur composé, à partir de corps purs simples pris dans leur état standard de référence.

## Enthalpie standard de formation d'un corps pur simple

L'enthalpie standard de formation d'un corps pur simple, pris dans son état standard de référence est toujours nulle :

$$\Delta_f H^\circ(\text{corps pur simple}) = 0$$

$$\begin{aligned}
 n]_e^{\frac{na}{\lambda_0}}(\sin i - \sin t) &= p, & \text{Cu}^{2+} + \text{Zn(s)} &\rightleftharpoons \text{Cu(s)} + \text{Zn}^{2+} \\
 p \in \mathbb{H}(\mathbb{j}\omega) &= d_{\sum_j \frac{b_j}{\omega_j}} \exp\left(\frac{1}{\omega_j}\right) & \text{rot } E &= \\
 \oint_S \vec{E} \cdot d\vec{S} &= \frac{Q_{\text{int}}}{\varepsilon_0} & \Delta_{\text{vap}} S &= \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T_{\text{vap}}} \\
 \text{div } \vec{A} &= 0 & \Delta_f H^\circ &= \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ \\
 2\pi \vec{A} \cdot \vec{E} + \text{div} \left( \frac{\vec{E} \wedge \vec{B}}{\mu_0} \right) &= 0 & \Delta_f H^\circ &= \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ \\
 \frac{1}{T} \left( SM \right) &= \frac{1}{T} \left( E_{\text{S}} - \mu_{\text{S}} \right) & \Delta_r G &= \Delta_r G^\circ + RT \ln Q \\
 \lambda_0 &= \frac{c}{\nu} & \Delta_r G &= \Delta_r G^\circ + RT \ln Q \\
 \vec{j} &= \gamma \vec{E} & & \\
 + (|\eta_{\text{Ox}}(i)| + |\eta_{\text{Red}}(i)|) &EV_i & & \\
 \frac{1}{2}v^2 + gz &+ & &
 \end{aligned}$$

# ENTHALPIE STANDARD DE FORMATION $\Delta_{\text{f}}H^\circ$

Molécule	$\Delta_{\text{f}}H^\circ$ (kJ · mol <sup>-1</sup> )	Molécule	$\Delta_{\text{f}}H^\circ$ (kJ · mol <sup>-1</sup> )
O <sub>2</sub> (g)	0	O <sub>2</sub> (l)	3,41
C <sub>(graphite)</sub>	0	C <sub>(diamant)</sub>	1,9
Cl <sub>2</sub> (g)	0	H <sub>2</sub> (l)	3,41
Br <sub>2</sub> (l)	0	Br <sub>2</sub> (g)	30,8
H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub>	-285,10	H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	-241,8

Exemples d'enthalpie standard de formation à 298 K

# EXERCICE D'APPLICATION 2

- Les équations de réactions suivantes ont-elles une enthalpie standard de réaction égale à l'enthalpie standard de formation ?
  - $\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
  - $\text{O}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
  - $\text{O}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
  - $2 \text{C}(\text{gr}) + \frac{3}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$
- Donner l'équation de réaction de la synthèse de  $\text{CH}_4(\text{g})$  dont l'enthalpie standard de réaction est égale à l'enthalpie standard de formation de  $\text{CH}_4(\text{g})$ .



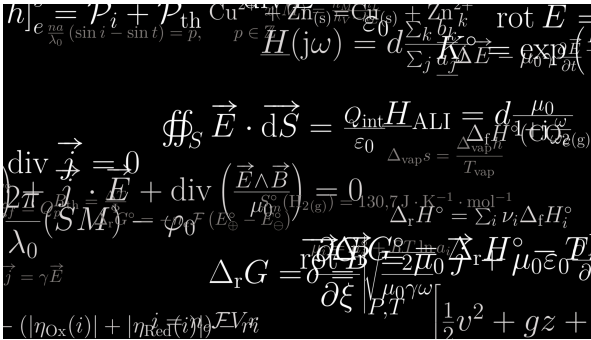
$$\begin{array}{l} n]e = P_i + P_{th}^{Cu^{+2} + Zn(s) \rightleftharpoons Cu_0^{(s)} + Zn^{+2}} \quad \text{rot } E = \\ \lambda_0 \frac{\sin i - \sin t}{\sin i} = p, \quad p \in H(j\omega) = d \frac{\sum_k K_k z^k}{\sum_l L_l z^{-l}} = \exp\left(\frac{j\omega}{\omega_0}\right) \\ \oint_S \vec{E} \cdot d\vec{S} = \frac{Q_{int}}{\varepsilon_0} \Delta_{vap} = \frac{d}{\Delta_{vap} T_{vap}} \frac{\mu_0}{\rho_g} (\overline{\alpha}_g)_c \\ \operatorname{div} \vec{x} = 0 \\ 2\pi \vec{i} \cdot \vec{E} + \operatorname{div} \left( \frac{\vec{E} \wedge \vec{B}}{\mu_0^{\mathrm{SS}}(H_2(g))} \right) = 0 \\ \frac{1}{L} = \varphi_0 \frac{1}{(SM)^2} = \varphi_0^T(E_\oplus - E_\ominus) \frac{1}{-130,71 \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}} \\ \frac{\lambda_0}{j} = \gamma \vec{E} \qquad \Delta_r G = 0 \\ -(n_{Ox}(i) + |n_{red}(i)|) eV r_i \\ \frac{1}{2} v^2 + g z +$$

État initial			
$n_1^0$	$n_2^0$	$n_3^0$	$n_4^0$

État final			
$n_1^0 - \alpha_1 \xi_f$	$n_2^0 - \alpha_2 \xi_f$	$n_3^0 + \alpha_3 \xi_f$	$n_4^0 - \alpha_4 \xi_f$

$$P^\circ, T$$
 $P^\circ, T$ 

## État standard de référence



# LOI DE HESS

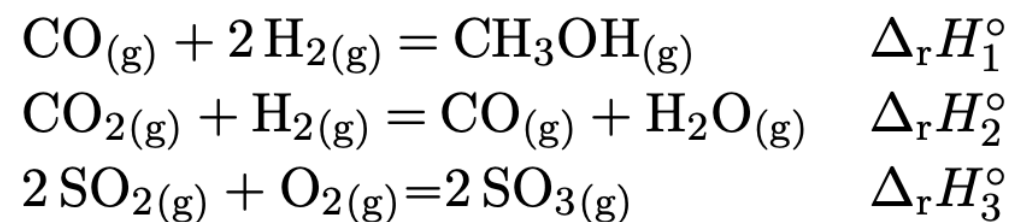
## Loi de Hess

L'enthalpie standard de réaction, notée  $\Delta_r H^\circ$ , de la réaction  $0 = \sum_i \nu_i A_i$  est égale à la somme des enthalpies standard de formations des constituants  $\Delta_f H^\circ(A_i)$  pondérées par leurs coefficients stœchiométriques algébriques respectifs :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ(A_i)$$

# EXERCICE D'APPLICATION 3

On donne les équations de réaction suivantes :



1. Calculer les valeurs des divers  $\Delta_{\text{r}}H_i^{\circ}$ .

**Données à 298 K :**

	CO <sub>(g)</sub>	H <sub>2(g)</sub>	CH <sub>3</sub> OH <sub>(g)</sub>	CO <sub>2(g)</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	SO <sub>2(g)</sub>	O <sub>2(g)</sub>	SO <sub>3(g)</sub>
$\Delta_{\text{f}}H^{\circ}$ en kJ · mol <sup>-1</sup>	-110,35		-201,2	-393,5	-242	-297		-396



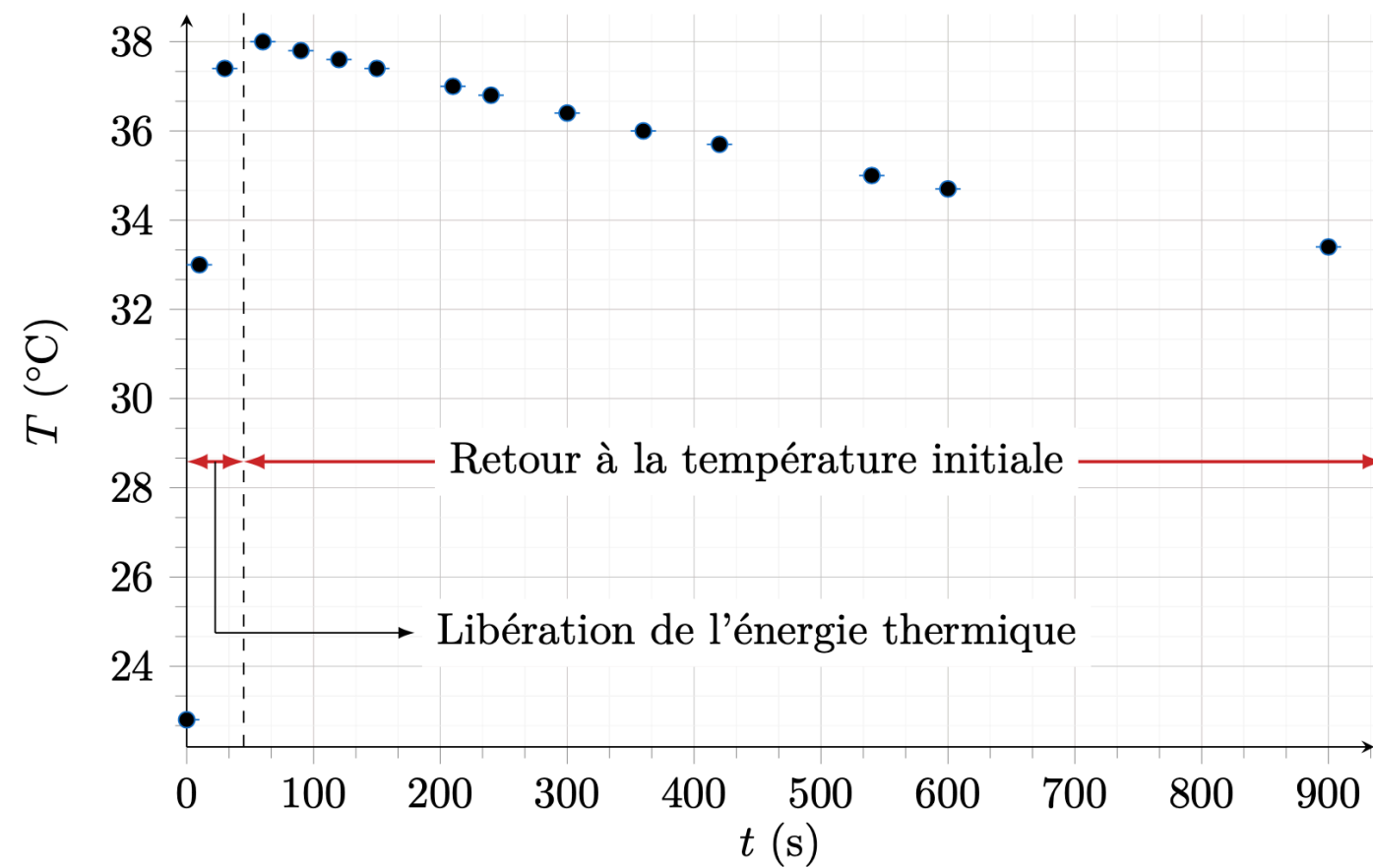
$$h]_e^{\frac{na}{\lambda_0}(\sin i - \sin t) = p, \quad p \in \frac{H(j\omega)}{d_{\sum_j \frac{b_j}{\lambda_j}}}, \quad \text{rot } E = \frac{\mu_0}{\epsilon_0} \frac{dI}{dt}$$

$$\oint_S \vec{E} \cdot d\vec{S} = \frac{Q_{\text{int}}}{\epsilon_0} \quad \Delta_{\text{vap}} = \frac{\Delta_{\text{vap}}^H}{T_{\text{vap}}}$$

$$\text{div } \vec{A} = 0 \quad \Delta_r G = \sum_i \nu_i \Delta_f G_i^\circ + RT \ln Q$$

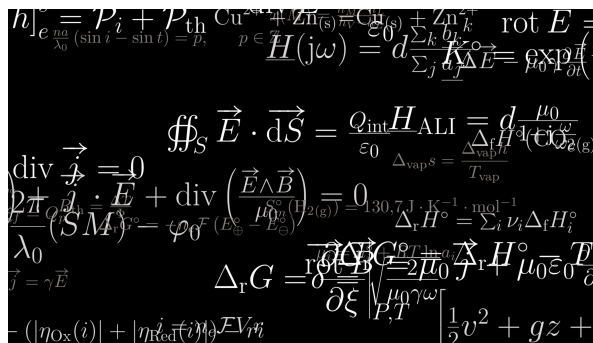
$$\frac{1}{2}v^2 + gz + \dots$$

# MODÈLES THERMIQUES DES RÉACTIONS CHIMIQUES



Évolution de la température dans un bécher lors d'une réaction chimique

- Les modèles thermiques disponibles sont
  - monotherme / isotherme ;
  - adiabatique.



# RÉACTION MONOTHERME : CHALEUR DE RÉACTION $Q$

## Chaleur de réaction

On appelle *chaleur de réaction*, l'énergie thermique  $Q$  reçue par le système  $\{\text{milieu réactionnel}\}$  lors d'une réaction monobare et monotherme.

$$Q = \Delta_r H^\circ \xi_f$$

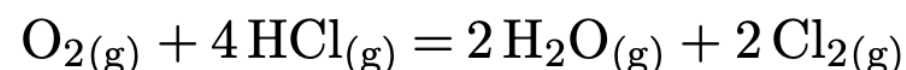
## Thermicité d'une réaction

On appelle

- *réaction exothermique*, une réaction telle que :  $\Delta_r H^\circ < 0$  ;
- *réaction endothermique*, une réaction telle que :  $\Delta_r H^\circ > 0$  ;
- *réaction athermique*, une réaction telle que :  $\Delta_r H^\circ = 0$ .

# EXERCICE D'APPLICATION 4

La réaction dite de l'équilibre de DEACON permet de régénérer du dichlore ( $\text{Cl}_2$ ) à partir de l'acide chlorhydrique ( $\text{HCl}$ ) selon la réaction d'équation de réaction :



1. Pourquoi les valeurs d'enthalpie standard de formation des espèces dioxygène et dichlore ne sont pas données ?
2. Calculer l'enthalpie standard de réaction de cette réaction. Commenter.

On cherche à obtenir 1 kg de dichlore à 298 K.

3. Quelle énergie thermique est mise en jeu pour y parvenir ?

**Données à 298 K :**

$$M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g mol}^{-1}$$

	$\text{O}_{2(\text{g})}$	$\text{HCl}_{(\text{g})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	$\text{Cl}_{2(\text{g})}$
$\Delta_f H^\circ$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		-92	-242	



$$h]_e^{\frac{na}{\lambda_0}(\sin i - \sin t) = p, \quad p \in \frac{p}{H(j\omega)} = d \frac{\sum_k b_k \omega_k}{\sum_j a_j \omega_j} \exp \left( \frac{\mu_0}{T_{\text{vap}}} \right)$$

$$\oint_S \vec{E} \cdot d\vec{S} = \frac{q_{\text{int}}}{\epsilon_0} = \frac{d}{dt} \frac{\mu_0}{T_{\text{vap}}} \left( \frac{1}{\epsilon_0} \right)$$

$$\text{div} \vec{A} = 0 \quad \oint_S \vec{E} \cdot d\vec{S} = 0 \quad \text{div} \left( \frac{\vec{E} \wedge \vec{B}}{\mu_0} \right) = 0 \quad \Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ$$

$$\frac{2\pi}{h} \frac{d}{dt} \left( \frac{SM}{\gamma} \right) = \frac{2\pi}{h} \frac{d}{dt} \left( \frac{SM}{\gamma} \right) = \frac{2\pi}{h} \frac{d}{dt} \left( \frac{SM}{\gamma} \right) = \frac{2\pi}{h} \frac{d}{dt} \left( \frac{SM}{\gamma} \right)$$

$$\lambda_0 \quad \Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S \quad \Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S \quad \Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S$$

$$\vec{j} = \gamma \vec{E} \quad \Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S \quad \Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S$$

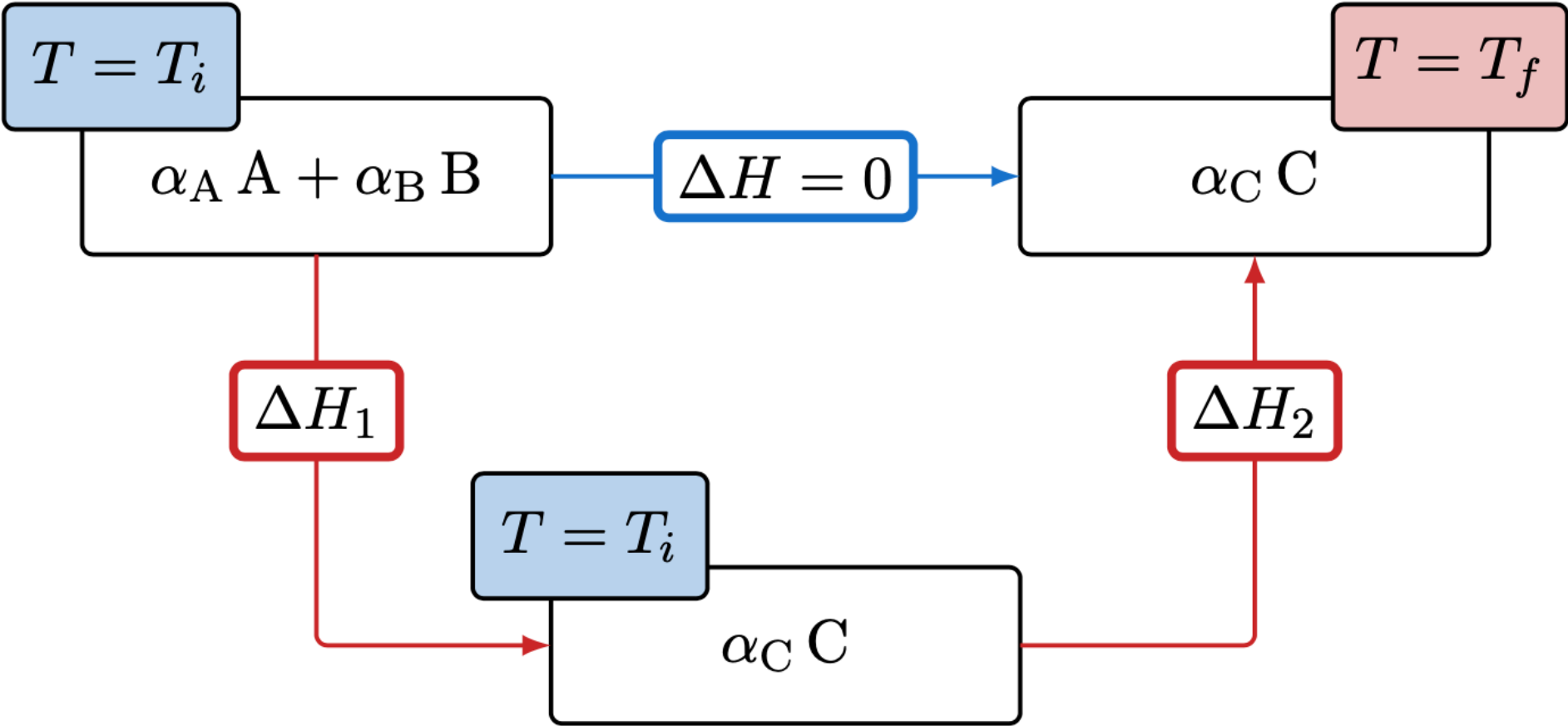
$$+ (|\eta_{\text{Ox}}(i)| + |\eta_{\text{Red}}(i)|) \mathcal{F} V_i$$

$$\frac{1}{2} v^2 + gz +$$

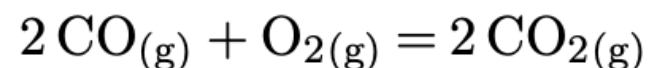
# RÉACTION ADIABATIQUE : TEMPÉRATURE DE FLAMME $T_F$

## Température de flamme

On appelle *température de flamme*, la température  $T_F$  atteinte par le système {milieu réactionnel} lors d'une réaction chimique isobare et adiabatique.



On s'intéresse à la combustion du monoxyde de carbone selon la réaction :



On suppose qu'à l'instant initial les réactifs sont placés, à l'équilibre thermique, dans un réacteur adiabatique à la température ambiante de  $T_0 = 298 \text{ K}$  et à la pression  $p = 1 \text{ bar}$ .

On considère que, dans un premier temps, à l'instant initial, les réactifs sont seuls présents dans le réacteur et en proportions stœchiométriques. On place  $n_0 = 1 \text{ mol}$  de monoxyde de carbone dans le réacteur.

1. Calculer l'enthalpie standard de réaction. Commenter.
2. Calculer la température atteinte par le système.

On place toujours  $n_0 = 1 \text{ mol}$  de monoxyde carbone dans le réacteur, mais cette fois la combustion se fait en proportions stœchiométriques mais en présence d'air.

3. Calculer l'enthalpie standard de réaction. Commenter.
4. Calculer la température atteinte par le système.

#### Données à 298 K :

	$\text{CO}_{(\text{g})}$	$\text{C}_{(\text{s})}$	$\text{CO}_{2(\text{g})}$	$\text{O}_{2(\text{g})}$	$\text{N}_{2(\text{g})}$
$\Delta_f H^\circ$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-110,5	0,0	-393,5	0	0
$C_{p,m}^\circ$ en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	29,1	8,5	37,1	29,5	30,6