

7. Transformations de la matière : aspects thermodynamiques et cinétiques

7.1. Premier principe de la thermodynamique appliqué aux transformations physico-chimiques	
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 thermodynamique. Associer le signe de l'enthalpie standard de réaction au caractère endothermique ou exothermique de la réaction.
Effets thermiques en réacteur monobare : – transfert thermique associé à la transformation chimique en réacteur monobare, isotherme ; – variation de température en réacteur monobare, adiabatique.	Prévoir, à partir de données thermodynamiques, le sens et estimer 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. Mettre en œuvre une transformation physico-chimique en réacteur adiabatique monobare pour déterminer une enthalpie standard de réaction.

Application du premier principe à la transformation physico-chimique

I. Transfert thermique au cours d'une réaction chimique

II. Tables thermodynamiques

Etat standard de référence d'un corps pur :

C'est l'état du corps pur sous l'état thermodynamiquement stable à T donnée et sous la pression standard $P^\circ = 1 \text{ bar}$.

Exemples : pour le carbone il existe deux variétés allotropiques stables sous 1 bar
C graphite et C diamant : l'état de référence choisi est C graphite

Sous 1 bar, on peut trouver l'oxygène sous forme O_2 ou O_3 (ozone) la forme la plus abondante étant O_2 ce sera l'état de référence pour le corps pur oxygène.

L'état standard de l'eau est liquide à 25°C et gazeux à 200°C .

Réaction de formation :

Réaction de formation d'une mole d'une substance à partir des corps purs simples qui la composent pris dans leur état standard.

Cette réaction est isotherme sous pression standard.

Cette réaction est totale.

Les conditions initiales sont telles qu'on forme exactement 1 mole du corps i.

Enthalpie standard de formation du corps i :

$\Delta_f H^\circ(i) = Q_{\text{réaction de formation}} = \Delta H(\text{réaction de formation})$	unités :
---	-----------------

Il s'agit du transfert thermique de la réaction de formation, donné dans les tables thermodynamiques

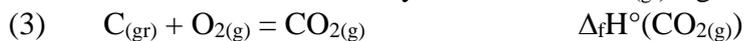
Exemples : Réaction de formation de l'eau à 25°C :



Réaction de formation de l'eau à 200°C :



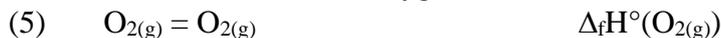
Réaction de formation du dioxyde de carbone $C_{(gr)}$ signifie carbone graphite :



Réaction de formation du carbone diamant ($C_{(d)}$) :



Réaction de formation du dioxygène :



L'enthalpie de formation de tous les <u>corps purs simples</u> pris dans leur état de référence quelle que soit la température est nulle.
--

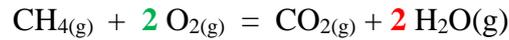
$$\Delta_f H^\circ(O_{2(g)}) = 0 ; \Delta_f H^\circ(H_{2(g)}) = 0 ; \Delta_f H^\circ(C_{(gr)}) = 0$$

Les enthalpies standard de formation des corps purs composés sont données dans des tables à 25°C . On supposera qu'elles ne dépendent pas de la température.

(6) Réaction de formation du chlorure d'ammonium :

III. Calcul d'une enthalpie standard de réaction :

Exemple : réaction de combustion du méthane



Etat initial : 1 mol de $\text{CH}_{4(\text{g})}$ à T et P°
2 mol de $\text{O}_{2(\text{g})}$ à T et P°

$$\Delta H_{\text{RC}} = H_{\text{final}} - H_{\text{initial}}$$

Etat final : 1 mol de $\text{CO}_{2(\text{g})}$ à T et P°
2 mol de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ à T et P°

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= 2 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) + 1 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) - 2 \Delta_f H^\circ(\text{O}_2(\text{g})) - 1 \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4(\text{g})) \\ &= 2 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) + 1 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) - 2 * 0 - 1 \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4(\text{g})) \\ &= 2 * (-214,8) + 1 * (-393,5) - 2 * 0 - 1 * (-74,8) \end{aligned}$$

$$\Delta_r H^\circ = -802 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Il s'agit de la combinaison linéaire des enthalpies de formation des constituants de la réaction chimique affectés de leur coefficient stœchiométrique algébrique. C'est la **loi de Hess**.

$$\Delta_r H^\circ = \sum_{i=1}^N \nu_i \Delta_f H^\circ_i$$

L'enthalpie standard de réaction dépend des coefficients stœchiométriques de la réaction !

IV. Expression du transfert thermique au cours d'une réaction chimique isotherme, monobare

V. Mesures calorimétriques (cf TP)

1. Cas du changement d'état : Détermination de l'enthalpie de fusion de la glace

Donnée : capacité thermique massique de l'eau $c = 4,2 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$

1. Dans un récipient parfaitement calorifugé contenant une masse $m_1 = 200\text{g}$ d'eau à $\theta_1 = 20^\circ\text{C}$, on verse une masse $m_2 = 200\text{g}$ d'eau à 50°C . La température d'équilibre est $34,3^\circ\text{C}$. Déterminer la capacité thermique du calorimètre.

2. Dans les 400g d'eau à l'équilibre à $34,3^\circ\text{C}$ on introduit $m_3 = 145\text{g}$ de glace à $\theta_0 = 0^\circ\text{C}$. Toute cette glace fond et la nouvelle température d'équilibre est $\theta_f = 5,0^\circ\text{C}$. En déduire l'enthalpie de fusion de la glace.

3. Quelle grandeur peut-on alors rajouter dans les tables thermodynamiques ?

2. Température finale des constituants d'un mélange après réaction dans un calorimètre

1. Calculer l'énergie thermique libérée, à 500°C , par la combustion complète d'un kg de charbon. Donnée : $\Delta_r H^\circ(298\text{K}) = -393,5 \text{ kJ.mol}^{-1} \approx \Delta_r H^\circ(500^\circ\text{C})$

On suppose que la réaction de combustion est suffisamment rapide pour être adiabatique et isobare. On suppose aussi que le dioxygène provient de l'air et que le mélange est stœchiométrique au départ.

2. Déterminer la température maximale atteinte par les produits de la réaction.

Données supplémentaires : $C_{pM}^\circ(\text{CO}_2) = 44 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $C_{pM}^\circ(\text{N}_2) = 28 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$