



Application  
du premier  
principe de  
la thermody-  
namique à la  
transforma-  
tion  
chimique

Transformation  
d'un système  
physico-  
chimique

Premier  
principe

Enthalpie de  
réaction

Grandeurs  
tabulées

Calorimétrie

# Application du premier principe de la thermodynamique à la transformation chimique



Application  
du premier  
principe de  
la thermody-  
namique à la  
transforma-  
tion  
chimique

Transformation  
d'un système  
physico-  
chimique

Premier  
principe

Enthalpie de  
réaction

Grandeurs  
tabulées

Calorimétrie

1

# Transformation d'un système physico-chimique



## Cadre d'étude

Application  
du premier  
principe de  
la thermody-  
namique à la  
transforma-  
tion  
chimique

Transformation  
d'un système  
physico-  
chimique

Premier  
principe

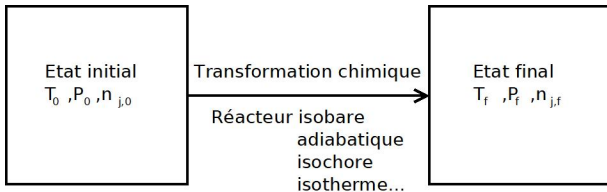
Enthalpie de  
réaction

Grandeurs  
tabulées

Calorimétrie



- ▶ Objectif : Déterminer les transferts thermiques qui ont lieu lors d'une transformation chimique.
- ▶ NEW : Système fermé dont la composition varie



- ▶ Outils : Utilisation de grandeurs tabulées, modélisation par un état standard.



# État standard

Application du premier principe de la thermodynamique à la transformation chimique

Transformation d'un système physico-chimique

Premier principe

Enthalpie de réaction

Grandeurs tabulées

Calorimétrie



∃ une grande variété d'espèces chimiques, de réactions et de conditions opératoires ( $T, p$ )

- ▶ Nécessité de tabuler des grandeurs de référence que l'on peut combiner.
- ▶ Évolution du système physico-chimique réel associé à un système fictif « système standard ».

système à ( $T, p$ )	État standard
gaz	GP pur à $T, p = p^\circ = 1 \text{ bar}$
solide / liquide	solide / liquide pur à $T, p = p^\circ = 1 \text{ bar}$
solvant	liquide pur à $T, p = p^\circ = 1 \text{ bar}$
soluté	soluté à $T, c^\circ = 1 \text{ mol/L}, p = p^\circ = 1 \text{ bar}$ , pas d'interaction entre particules



Application  
du premier  
principe de  
la thermody-  
namique à la  
transforma-  
tion  
chimique

Transformation  
d'un système  
physico-  
chimique

Premier  
principe

Enthalpie de  
réaction

Grandeurs  
tabulées

Calorimétrie

## Remarques :

- ▶  $\neq$  de température standard  
⇒ toujours préciser la température à laquelle on se place.

La plupart du temps, les grandeurs thermodynamiques sont fournies à 298 K

- ▶ Une grandeur  $X$  caractéristique d'un système pris dans son état standard est notée  $X^\circ$
- ▶ L'activité d'une espèce chimique prise dans son état standard est égale à 1

Nature du constituant	gaz		Phase condensée		solvant	soluté
	pur	en mélange	pur	en mélange		
Activité $a_i$	$\frac{p}{p^\circ}$	$\frac{p_i}{p^\circ}$	1	$x_i$	1	$\frac{c}{c^\circ}$
Activité standard	1		1		1	1



## Exemples :

- ▶ État standard de  $O_{2(g)}$  à 298 K et  $p = 2 \text{ bar}$  ?

.....

- ▶ État standard de  $H_2O_{(l)}$  à  $50^\circ\text{C}$  et  $p = 50 \text{ bar}$  ?

.....

- ▶ État standard de  $H_2O_{(g)}$  à  $50^\circ\text{C}$  et  $p = 50 \text{ bar}$

.....

- ▶ État standard de  $Na^+_{(aq)}$  à 298 K et  $p = 0.1 \text{ bar}$ ,  
 $[Na^+_{(aq)}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  ?

.....

Application  
du premier  
principe de  
la thermody-  
namique à la  
transforma-  
tion  
chimique

Transformation  
d'un système  
physico-  
chimique

Premier  
principe

Enthalpie de  
réaction

Grandeurs  
tabulées

Calorimétrie



Application  
du premier  
principe de  
la thermody-  
namique à la  
transforma-  
tion  
chimique

Transformation  
d'un système  
physico-  
chimique

**Premier  
principe**

Enthalpie de  
réaction

Grandeurs  
tabulées

Calorimétrie

2

Premier principe



# Application du premier principe

Application du premier principe de la thermodynamique à la transformation chimique

Transformation d'un système physico-chimique

Premier principe

Enthalpie de réaction

Grandeurs tabulées

Calorimétrie

On considère un système physico-chimique macroscopiquement au repos, uniquement soumis aux forces de pression et composé de  $N$  constituants à  $T$  et  $p$ . La quantité de matière du  $i^{ieme}$  constituant est notée  $n_i$  et l'ensemble des quantités de matières  $\{n_1, \dots, n_i, \dots, n_N\}$  est noté  $\{n_i\}$ . Ce système évolue (transformation chimique, variation de  $T$ ,  $p$ ...) entre un état initial et un état final, nouvel état d'équilibre.

Relier la variation d'énergie interne du système  $\Delta U$  au transfert thermique  $Q$  dans le cas d'une transformation isochore.

.....  
.....  
.....





# Énergie interne molaire d'un corps pur

Application  
du premier  
principe de  
la thermody-  
namique à la  
transforma-  
tion  
chimique

.....

.....

.....

.....

Transformation  
d'un système  
physico-  
chimique

.....

.....

**Premier  
principe**

.....

.....

Enthalpie de  
réaction

.....

.....

Grandeurs  
tabulées

.....

.....

Calorimétrie



# Cas des mélanges : grandeurs molaires partielles

Application du premier principe de la thermodynamique à la transformation chimique

Transformation d'un système physico-chimique

Premier principe

Enthalpie de réaction

Grandeurs tabulées

Calorimétrie

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....



Application  
du premier  
principe de  
la thermody-  
namique à la  
transforma-  
tion  
chimique

.....

.....

.....

.....

Transformation  
d'un système  
physico-  
chimique

.....

.....

Premier  
principe

.....

Enthalpie de  
réaction

.....

Grandeurs  
tabulées

.....

Calorimétrie

.....



Application  
du premier  
principe de  
la thermody-  
namique à la  
transforma-  
tion  
chimique

Transformation  
d'un système  
physico-  
chimique

Premier  
principe

Enthalpie de  
réaction

Grandeurs  
tabulées

Calorimétrie

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....



# Cas des réacteurs monobares

Application  
du premier  
principe de  
la thermody-  
namique à la  
transforma-  
tion  
chimique

Transformation  
d'un système  
physico-  
chimique

Premier  
principe

Enthalpie de  
réaction

Grandeurs  
tabulées

Calorimétrie

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....



Application  
du premier  
principe de  
la thermody-  
namique à la  
transforma-  
tion  
chimique

Transformation  
d'un système  
physico-  
chimique

Premier  
principe

Enthalpie de  
réaction

Grandeurs  
tabulées

Calorimétrie

Remarques :

► Pour une phase condensée :  $H^{\circ}_m = U^{\circ}_m + \underbrace{p^{\circ}V^{\circ}_m}_{\ll U^{\circ}_m} \approx U^{\circ}_m$

► Pour les gaz  $\rightarrow$  GP  $\Rightarrow H^{\circ}_m = U^{\circ}_m + RT$

La tabulation d'une seule grandeur suffit

$\Rightarrow$  On s'intéresse donc généralement à l'enthalpie.



Application  
du premier  
principe de  
la thermody-  
namique à la  
transforma-  
tion  
chimique

Transformation  
d'un système  
physico-  
chimique

Premier  
principe

**Enthalpie de  
réaction**

Grandeurs  
tabulées

Calorimétrie

3

## Enthalpie de réaction



Application  
du premier  
principe de  
la thermody-  
namique à la transfor-  
mation  
chimique

Transformation  
d'un système  
physico-  
chimique

Premier  
principe

Enthalpie de  
réaction

Grandeurs  
tabulées

Calorimétrie

Équation de réaction :

$$\sum_i^N \nu_i A_i = 0$$

- ▶  $\nu_i > 0 \rightarrow$  produit
- ▶  $\nu_i < 0 \rightarrow$  réactif

$$H = H(T, p, \xi)$$

$$dH =$$

Définition :

Avancement :

$$\xi = \frac{n_i - n_i(0)}{\nu_i}$$

Pour une évolution infinitési-  
male,

$$dn_i = \nu_i d\xi$$

(variables de De Donder)





Écrire de nouveau la différentielle  $dH$  en utilisant cette fois les variables de Gibbs et en déduire une seconde expression de l'enthalpie de réaction.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Application du premier principe de la thermodynamique à la transformation chimique

Transformation d'un système physico-chimique

Premier principe

Enthalpie de réaction

Grandeurs tabulées

Calorimétrie



# Transfert thermique en réacteur monotherme et monobare

Application  
du premier  
principe de  
la thermody-  
namique à la  
transforma-  
tion  
chimique

Transformation  
d'un système  
physico-  
chimique

Premier  
principe

Enthalpie de  
réaction

Grandeurs  
tabulées

Calorimétrie

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....



Application  
du premier  
principe de  
la thermody-  
namique à la  
transforma-  
tion  
chimique

Transformation  
d'un système  
physico-  
chimique

Premier  
principe

Enthalpie de  
réaction

**Grandeurs  
tabulées**

Calorimétrie

4

## Grandeurs tabulées



## État standard de référence

Application  
du premier  
principe de  
la thermody-  
namique à la  
transforma-  
tion  
chimique

Transformation  
d'un système  
physico-  
chimique

Premier  
principe

Enthalpie de  
réaction

Grandeurs  
tabulées

Calorimétrie

∃ une infinité de réactions envisageables.

⇒ On ne peut pas toutes les tabuler.

⇒ Certaines réactions simples ont été choisies comme base  
puis on les combine entre-elles.

Afin de choisir une référence univoque, on introduit la notion  
d'état standard de référence d'un élément.

### Définition :

L'état standard de référence d'un élément à la température  $T$   
est l'état standard du corps simple dans l'état physique le plus  
stable à cette température  $T$ .



Application  
du premier  
principe de  
la thermody-  
namique à la  
transforma-  
tion  
chimique

Transformation  
d'un système  
physico-  
chimique

Premier  
principe

Enthalpie de  
réaction

Grandeurs  
tabulées

Calorimétrie

## Exceptions :

- ▶ Quand il existe plusieurs corps simples stables de l'élément à l'état gazeux, l'état de référence est le corps de faible atomicité en quantité notable.
- ▶ Pour l'élément carbone, l'état de référence est l'état standard du graphite à toute température.
- ▶ Pour les éléments, autres que les gaz nobles, dont le corps simple a une température d'ébullition inférieure à 298 K sous  $p^\circ$ , l'état de référence est le gaz parfait diatomique sous  $p^\circ$  à toute température. Ceci concerne en particulier les éléments H, N, O, F et Cl.



## Exemples

Application  
du premier  
principe de  
la thermody-  
namique à la  
transforma-  
tion  
chimique

Transformation  
d'un système  
physico-  
chimique

Premier  
principe

Enthalpie de  
réaction

Grandeurs  
tabulées

Calorimétrie

Élément	État standard de référence à 298 K
H	
C	
O	
N	
Cl	
Br	
I	
Fe	



# Enthalpie standard de formation

Application  
du premier  
principe de  
la thermody-  
namique à la  
transforma-  
tion  
chimique

Transformation  
d'un système  
physico-  
chimique

Premier  
principe

Enthalpie de  
réaction

Grandeurs  
tabulées

Calorimétrie

## Définition :

La réaction standard de formation d'une espèce chimique est la réaction qui a pour produit une mole de cette espèce chimique dans un état physique donné et à une température  $T$  formée à partir des corps simples qui la composent, pris dans leur état standard de référence.

## Définition :

L'enthalpie standard de formation d'une espèce chimique dans un état physique donné et à une température  $T$  (notée  $\Delta_f H^\circ$ ) correspond à l'enthalpie standard de réaction associée à la réaction standard de de formation de cette espèce.

## Remarque :

Par définition l'enthalpie standard d'un corps simple pris dans son état standard de référence vaut  $0 \text{ J/mol}$



## Exemples

Écrire les réactions standard de formation des espèces chimiques suivantes à 298 K :

$\text{NH}_3(g)$  : .....

$\text{CO}_2(g)$  : .....

$\text{NO}_2(g)$  : .....

$\text{H}_2\text{O}(l)$  : .....

$\text{H}_2\text{O}(g)$  : .....

$\text{NaCl}(s)$  : .....

Application  
du premier  
principe de  
la thermody-  
namique à la  
transforma-  
tion  
chimique

Transformation  
d'un système  
physico-  
chimique

Premier  
principe

Enthalpie de  
réaction

Grandeurs  
tabulées

Calorimétrie





# Changements d'états

Application  
du premier  
principe de  
la thermody-  
namique à la  
transforma-  
tion  
chimique

Transformation  
d'un système  
physico-  
chimique

Premier  
principe

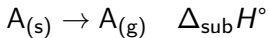
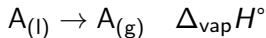
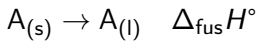
Enthalpie de  
réaction

Grandeurs  
tabulées

Calorimétrie

## Définition :

L'enthalpie standard de changement d'état d'une espèce A à la température  $T$  correspond à l'énergie algébriquement reçue par une mole de corps pur A sous la pression  $p^\circ$  et à la température du changement d'état ?



Remarque :

$\Delta_{\text{fus}} H^\circ$ ,  $\Delta_{\text{vap}} H^\circ$  et  $\Delta_{\text{sub}} H^\circ$  sont  $>0$  car il faut fournir de l'énergie au système pour rompre des liaisons

À l'inverse  $\Delta_{\text{sol}} H^\circ$  associée à  $A_{(l)} \rightarrow A_{(s)}$  est  $<0$ .



## Dissociation de liaison

Application  
du premier  
principe de  
la thermody-  
namique à la  
transforma-  
tion  
chimique

Transformation  
d'un système  
physico-  
chimique

Premier  
principe

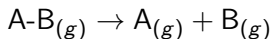
Enthalpie de  
réaction

Grandeurs  
tabulées

Calorimétrie

### Définition :

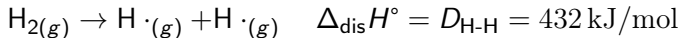
L'enthalpie standard de dissociation de liaison  $\Delta_{\text{dis}}H^\circ$  est l'enthalpie standard associée à la réaction de rupture de la liaison A-B en phase gazeuse :



### Remarque :

En première approximation  $\Delta_{\text{dis}}H^\circ$  correspond à l'énergie de la liaison A-B

### Exemple :





## Transferts d'électrons

Application  
du premier  
principe de  
la thermody-  
namique à la  
transforma-  
tion  
chimique

Transformation  
d'un système  
physico-  
chimique

Premier  
principe

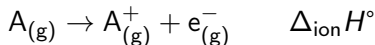
Enthalpie de  
réaction

Grandeurs  
tabulées

Calorimétrie

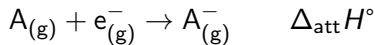
### Définition :

L'enthalpie standard d'ionisation  $\Delta_{\text{ion}}H^\circ$  est l'énergie qu'il faut fournir (à une température  $T$ ) à une mole de l'espèce chimique considérée en phase gazeuse pour lui arracher une mole électrons :



### Définition :

L'enthalpie standard d'attachement électronique  $\Delta_{\text{att}}H^\circ$  est l'énergie qu'il faut fournir (à une température  $T$ ) à une mole de l'espèce chimique considérée en phase gazeuse pour capturer une mole électrons :





Application  
du premier  
principe de  
la thermody-  
namique à la  
transforma-  
tion  
chimique

Transformation  
d'un système  
physico-  
chimique

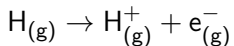
Premier  
principe

Enthalpie de  
réaction

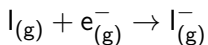
Grandeurs  
tabulées

Calorimétrie

Exemples :



$$\Delta_{\text{ion}} H^{\circ}(298 \text{ K}) = 1312 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta_{\text{att}} H^{\circ}(298 \text{ K}) = -295 \text{ kJ/mol}$$



## Loi de Hess

Application  
du premier  
principe de  
la thermody-  
namique à la  
transforma-  
tion  
chimique

Transformation  
d'un système  
physico-  
chimique

Premier  
principe

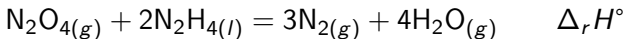
Enthalpie de  
réaction

Grandeurs  
tabulées

Calorimétrie

Exemple :

La propulsion des fusées exploite la réaction entre le tétraoxyde d'azote et l'hydrazine d'équation :



Déterminer l'expression de l'enthalpie de réaction à 298 K en fonction des enthalpies standard de formation des différentes espèces chimiques mise en jeu.



Application  
du premier  
principe de  
la thermody-  
namique à la  
transforma-  
tion  
chimique

Transformation  
d'un système  
physico-  
chimique

Premier  
principe

Enthalpie de  
réaction

Grandeurs  
tabulées

Calorimétrie

Énoncé :



## Application 1

Application  
du premier  
principe de  
la thermody-  
namique à la  
transforma-  
tion  
chimique

Transformation  
d'un système  
physico-  
chimique

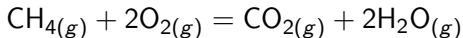
Premier  
principe

Enthalpie de  
réaction

Grandeurs  
tabulées

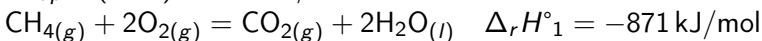
Calorimétrie

Déterminer l'enthalpie standard de réaction à 100 °C pour la réaction suivante :



Données à 373 K :

$$\Delta_{\text{vap}}H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 40.5 \text{ kJ/mol}$$





# Réaction exothermique / réaction endothermique

## Définition :

- ▶ Au cours d'une transformation chimique, si le système **cède** de l'énergie thermique ( $Q < 0$ ) alors la réaction est dite ..... et .....

Exemple : Vaporisation d'un liquide

- ▶ Au cours d'une transformation chimique, si le système **reçoit** de l'énergie thermique ( $Q > 0$ ) alors la réaction est dite ..... et .....

Exemple : Dissolution de pastilles de soude dans l'eau

- ▶ Dans le cas où  $Q = 0$ , la réaction est dite ..... et .....

Exemple : Réactions d'estérification

Application  
du premier  
principe de  
la thermody-  
namique à la  
transforma-  
tion  
chimique

Transformation  
d'un système  
physico-  
chimique

Premier  
principe

Enthalpie de  
réaction

Grandeurs  
tabulées

Calorimétrie





## Application 2

Application  
du premier  
principe de  
la thermody-  
namique à la  
transforma-  
tion  
chimique

Transformation  
d'un système  
physico-  
chimique

Premier  
principe

Enthalpie de  
réaction

Grandeurs  
tabulées

Calorimétrie

Calculer l'énergie thermique dégagée lors de la formation de 1 kg d'eau liquide à 25 °C sous pression atmosphérique à partir de  $O_{2(g)}$  et  $H_{2(g)}$ .

Données :  $\Delta_f H^\circ(H_2O_{(l)}) = -282.5 \text{ kJ/mol}$  à 298 K



## Échauffement monobare d'un système physico-chimique

Application du premier principe de la thermodynamique à la transformation chimique

Transformation d'un système physico-chimique

Premier principe

Enthalpie de réaction

Grandeurs tabulées

Calorimétrie

Si  $\Delta_r H^\circ \neq 0$  la réaction dégage ou absorbe de l'énergie thermique au système.

Pour un système constitué d'un ensemble de constituants  $A_1 \dots A_i \dots A_N$ . Soit  $C_{p,m,i}$  la capacité thermique molaire du constituant  $i$ .

Hypothèses :

- ▶ Les  $C_{p,m,i}$  ne dépendent pas de  $T$  sur l'intervalle de température considéré
- ▶ Les  $C_{p,m,i}$  ne dépendent pas de  $p$ . En particulier on peut les considérer à  $p = p^\circ \Rightarrow C_{p,m,i} = C^\circ_{p,m,i}$

Loi de Joule :



## Application 3 : Réacteur monobare adiabatique

Application  
du premier  
principe de  
la thermody-  
namique à la  
transforma-  
tion  
chimique

Transformation  
d'un système  
physico-  
chimique

Premier  
principe

Enthalpie de  
réaction

Grandeurs  
tabulées

Calorimétrie

### Définition

La température maximale atteinte par le système lors d'une transformation monobare dans un réacteur adiabatique est appelée **température de flamme**

On considère un mélange d'une mole de dioxyde de soufre pour 4 moles d'air initialement à 298 K et on réalise la conversion totale de  $\text{SO}_{2(g)}$  en  $\text{SO}_{3(g)}$  par le dioxygène de l'air.

Déterminer la température finale  $T_f$

Données à 298 K :

Espèces	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{N}_{2(g)}$	$\text{SO}_{2(g)}$	$\text{SO}_{3(g)}$
$\Delta_f H^\circ$ en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	0	0	-296,9	-395,2
$C_{p,m}^\circ$ en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	34,2	31,2	51,1	76,6



Application  
du premier  
principe de  
la thermody-  
namique à la  
transforma-  
tion  
chimique

Transformation  
d'un système  
physico-  
chimique

Premier  
principe

Enthalpie de  
réaction

Grandeurs  
tabulées

**Calorimétrie**

5

## Calorimétrie



## Schéma d'un calorimètre, modélisation

Application  
du premier  
principe de  
la thermody-  
namique à la  
transforma-  
tion  
chimique

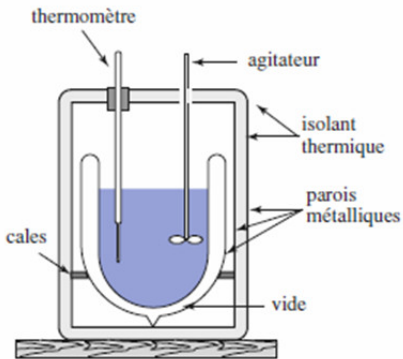
Transformation  
d'un système  
physico-  
chimique

Premier  
principe

Enthalpie de  
réaction

Grandeurs  
tabulées

Calorimétrie



- ▶ Transformation isobare
- ▶ Parois adiabatiques
- ▶ Calorimètre dont les parois intérieures ont une capacité thermique

$$C_{calo} = \mu_e C_{eau}$$

$\mu_e$  : valeur en eau du calorimètre.



## Application 4 : Détermination expérimentale d'une enthalpie de réaction

Application du premier principe de la thermodynamique à la transformation chimique

Transformation d'un système physico-chimique

Premier principe

Enthalpie de réaction

Grandeurs tabulées

Calorimétrie

Dans un calorimètre adiabatique de capacité thermique  $C_{calo} = 0.10 \text{ kJ/K}$  on introduit  $m_e = 200 \text{ g}$  d'eau ( $c_{eau} = 4.18 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). L'équilibre thermique initial s'établit à  $\theta_i = 20.0^\circ\text{C}$ .

On ajoute alors  $m = 4.48 \text{ g}$  de sulfate de cuivre anhydre en poudre ( $M = 159.6 \text{ g/mol}$ ). On agite le milieu. La température de la solution s'élève jusqu'à  $\theta_f = 22.2^\circ\text{C}$ .

Déterminer l'enthalpie de réaction associée à la réaction de dissolution du sulfate de cuivre dans l'eau