

# Transformations de la matière : aspects thermodynamiques et cinétiques 1

## Premier principe de la thermodynamique appliqué aux transformations physicochimiques

## COMPÉTENCES

A la fin de ce chapitre, je saurai :

- 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.
- Prévoir, à partir de données thermodynamiques, le sens et estimer la valeur du transfert thermique entre un système, siège d'une transformation physicochimique et le milieu extérieur.
- Évaluer la température atteinte par un système siège d'une transformation chimique supposée monobare et réalisée dans un réacteur adiabatique.

## RÉSUMÉ DU COURS

### 1 Grandeur standard

#### 1.1 État standard

La pression standard est la pression  $P^\circ = 1 \text{ bar} = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$ . La pression standard est approximativement égale à la pression atmosphérique.

La température de référence est la température  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C} = 298,15 \text{ K}$ .

L'état standard d'une substance est un état particulier servant de référence pour les tables de grandeurs physicochimiques. L'état standard d'un corps pur est l'état physique (liquide, solide ou gaz) le plus stable à la pression standard. Si l'état le plus stable est l'état gazeux, on prend le gaz parfait comme état standard.

L'état standard de référence est l'état standard à la température de référence.

#### APPLICATION

Quel est l'état standard de l'eau à 350 K ?

#### APPLICATION

Quel est l'état standard de référence l'eau ?

#### APPLICATION

Quel est l'état standard de référence du chlorure de sodium ?

#### 1.2 Grandeur de réaction

Lorsqu'une réaction chimique se produit, des grandeurs thermodynamiques du système peuvent varier. Les grandeurs de réaction représentent à quel point la grandeur varie lorsque la réaction se produit.



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

Avec

- $X$  une grandeur thermodynamique quelconque
- $\Delta_r X$  la grandeur  $X$  de réaction (unité de  $X \text{ mol}^{-1}$ )
- $\xi$  l'avancement de la réaction ((mol))
- $T$  la température et  $P$  la pression<sup>a</sup>

<sup>a</sup>La notation  $\left. \right)_{T,P}$  signifie qu'on dérive en supposant que  $T$  et  $P$  sont constants. On lit « dérivée à température et pression constante ».

#### EXEMPLE

On utilise souvent l'enthalpie de réaction  $\Delta_r H = \left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P}$  qui se mesure en  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$  et l'entropie de réaction  $\Delta_r S = \left( \frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,P}$  qui se mesure en  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

#### Grandeur de réaction en fonction des grandeurs molaires

$$\Delta_r X = \sum \nu_i X_{m,i}$$

Avec

- $X$  une grandeur thermodynamique quelconque
- $\Delta_r X$  la grandeur  $X$  de réaction (unité de  $X \text{ mol}^{-1}$ )
- $\nu_i$  le coefficient stœchiométrique algébrique<sup>a</sup> du  $i$ -ième produit (sans unité)
- $X_{m,i}$  la grandeur  $X$  molaire du  $i$ -ième produit (unité de  $X \text{ mol}^{-1}$ )

<sup>a</sup>Les coefficients stœchiométriques algébriques sont positifs pour les réactifs et négatifs pour les produits.

### 1.3 Grandeur standard de réaction

Une grandeur standard de réaction est une grandeur de réaction pour laquelle on considère chaque constituant du mélange dans son état standard. On note les grandeurs standards avec un °.

#### Grandeur standard de réaction en fonction des grandeurs molaires



$$\Delta_r X^\circ = \sum \nu_i X_{m,i}^\circ$$

Avec

- $X$  une grandeur thermodynamique quelconque
- $\Delta_r X^\circ$  la grandeur  $X$  standard de réaction (unité de  $X \text{ mol}^{-1}$ )
- $\nu_i$  le coefficient stœchiométrique algébrique du  $i$ -ième produit (sans unité)
- $X_{m,i}^\circ$  la grandeur  $X$  molaire du  $i$ -ième produit dans son état standard (unité de  $X \text{ mol}^{-1}$ )

Déterminer l'entropie standard de réaction de  $\text{Ni}(\text{CO})_4(\text{g}) = \text{Ni}(\text{s}) + 4 \text{CO}(\text{g})$ .

Espèces chimiques	$\text{Ni}(\text{CO})_4(\text{g})$	$\text{Ni}(\text{s})$	$\text{CO}(\text{g})$
$S_m^\circ$ ( $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	409	30	198

## 1.4 Loi de Hess

La loi de Hess est un cas particulier de la formule précédente pour l'enthalpie.

On ne peut pas parler d'enthalpie molaire d'un réactif car l'enthalpie est définie à une constante additive près<sup>1</sup>. On choisit alors une « origine » des enthalpies : les corps simples dans leur état standard.

Un corps simple est un corps constitué d'un seul type d'atome.

Parmi les substances suivantes, lesquelles sont des corps simples ? Graphite, diamant, eau pure, eau de mer, air, diazote, argon.

Quels sont les corps simples dans leur état standard de référence pour les éléments suivants ? Carbone, hydrogène, oxygène, azote.

La réaction de formation d'une espèce X est une réaction dont le seul produit est X, avec comme coefficient stœchiométrique 1, et dont les réactifs sont des corps simples dans leur état standard.

Écrire les réactions de formation des espèces suivantes : eau liquide, dioxyde de carbone gazeux, diazote liquide.

L'enthalpie standard de formation  $\Delta_f H^\circ$  d'une espèce est l'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H^\circ$  pour la réaction de formation de cette espèce. L'enthalpie standard de formation d'un corps simple dans son état standard est donc nulle.

Donner l'enthalpie standard de formation  $\Delta_f H^\circ$  des espèces suivantes :  $\text{H}_2(\text{g})$ ,  $\text{C}(\text{gr})$ ,  $\text{O}_2(\text{g})$ .

Avec

$$\Delta_r H^\circ = \sum \nu_i \Delta_f H^\circ$$

- $\Delta_r H^\circ$  l'enthalpie standard de réaction ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
- $\nu_i$  le coefficient stœchiométrique algébrique du  $i$ -ième produit (sans unité)
- $\Delta_f H^\circ$  l'enthalpie standard de formation du  $i$ -ième produit ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Déterminer l'enthalpie standard de réaction de la combustion du méthane  $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

Espèces chimiques	$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$\Delta_f H_m^\circ$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	-74,9	-393,52	-241,8

<sup>1</sup>Le premier principe définit l'énergie interne comme une grandeur dont la variation est reliée au travail et à la chaleur. L'énergie interne est donc définie à une constante additive près. Comme l'enthalpie est définie à partir de l'énergie interne, l'enthalpie est définie à une constante additive près.



- Si  $\Delta_r H^\circ > 0$ , la réaction est dite endothermique
- Si  $\Delta_r H^\circ < 0$ , la réaction est dite exothermique

## APPLICATION

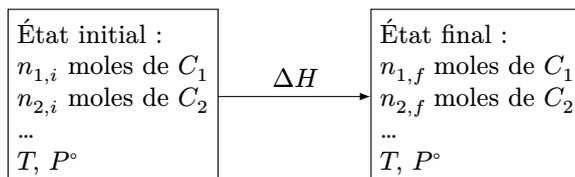


Est-ce que la combustion du méthane est endothermique ou exothermique ?

## 2 Effets thermiques pour une transformation isobare

### 2.1 Transfert thermique causé par une transformation chimique

Lorsqu'une réaction chimique se produit au contact d'un thermostat, la variation d'entropie due à la réaction entraîne un transfert thermique avec le thermostat.



## Variation de l'entropie



*Hypothèses* La réaction est isotherme, isobare

*Avec*

- $\Delta H^\circ$  la variation d'enthalpie standard (J)
- $\Delta_r H^\circ$  l'enthalpie standard de réaction ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
- $\xi$  l'avancement (mol)

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

## Chaleur échangée



*Hypothèses* La réaction est isotherme, isobare

*Avec*

- $\Delta H^\circ$  la variation d'enthalpie standard (J)
- $Q$  la chaleur échangée avec le thermostat (J)

$$\Delta H^\circ = Q$$

- Pour une réaction exothermique, la chaleur va du système vers le thermostat ( $Q < 0$ )
- Pour une réaction endothermique, la chaleur va du thermostat vers le système ( $Q > 0$ )

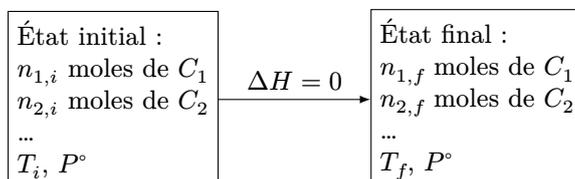
## APPLICATION



Déterminer la chaleur libérée par la combustion de 0,5 mol de méthane.

### 2.2 Température de flamme

La température de flamme est la température atteinte par un système lors d'une réaction adiabatique, isobare. Pour une transformation adiabatique, la variation d'enthalpie est nulle.



**Hypothèses**

- La transformation est isobare, adiabatique
- La capacité thermique des produits est indépendante de la température

$$T_f = T_i - \frac{\xi \Delta_r H^\circ}{C_P}$$

**Avec**

- $T_f$  la température finale du système (= température de flamme) (K)
- $T_i$  la température initiale du système (K)
- $\xi$  l'avancement (mol)
- $\Delta_r H^\circ$  l'enthalpie standard de réaction ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
- $C_P$  la capacité thermique à pression constante du système après réaction<sup>a</sup> ( $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

<sup>a</sup>Attention, si des réactifs ont complètement disparu, ils n'interviennent pas dans  $C_P$ .

Il est également possible d'exprimer la température de flamme en fonction de la capacité thermique du système avant réaction plutôt qu'après réaction.

**APPLICATION**

Déterminer la température de flamme du méthane en réaction avec du dioxygène pur, dans les proportions stœchiométriques et avec une température initiale  $T_i = 25^\circ\text{C}$ .

Espèces chimiques	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$C_{P,m}$ ( $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	40	36,5

# MÉTHODES

## 1 Déterminer l'enthalpie standard de réaction à partir de données thermodynamiques

1. Compléter la table :  $\Delta_f H^\circ = 0$  pour les corps simples dans leur état standard.
2. Appliquer la loi de Hess.

## 2 Prévoir, le sens la valeur du transfert thermique entre un système et le milieu extérieur

1. Déterminer l'enthalpie de réaction.
2. Déterminer l'avancement.
3. En déduire la variation d'enthalpie.
4. En déduire le transfert thermique.
5. Le transfert thermique est conventionnellement pris rentrant :  $Q > 0$  signifie que de la chaleur va de l'extérieur vers le système.

## 3 Évaluer la température de flamme

1. Déterminer l'enthalpie de réaction.

- Déterminer l'avancement. Si on connaît seulement les proportions des réactifs et pas leur quantité, introduire leur quantité de matière, elle se simplifiera par la suite. En déduire la composition du système après réaction chimique.
- Introduire un état intermédiaire entre l'état initial et l'état final pour lequel la réaction chimique a déjà eu lieu mais pas l'élévation de température.
- Déterminer la variation d'enthalpie entre l'état initial et l'état intermédiaire (réaction isotherme, isobare) en fonction de l'enthalpie standard de réaction.
- Déterminer la capacité thermique du système après réaction chimique.
- Déterminer la variation d'enthalpie entre l'état intermédiaire et l'état final (transformation isobare sans réaction chimique) en fonction de la capacité thermique.
- Écrire la relation sur les deux variations d'enthalpie calculées (leur somme est nulle).
- En déduire la température de flamme.

# TD

## 1 Élaboration d'un ciment

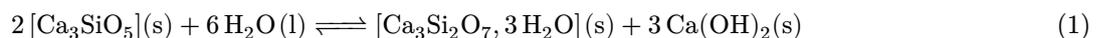
Atome	H	O	Ca	Si
$M \text{ (g} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$	1,00	16,0	40,0	28,0

TAB. 1 : Masses molaires de différents éléments chimiques.

Ce problème s'intéresse à l'étude de quelques propriétés physico-chimiques du ciment et des bétons armés. Le clinker est le principal constituant d'un ciment, il est obtenu à partir d'un mélange de 80% de calcaire ( $\text{CaCO}_3(\text{s})$ ) et de 20% d'argile (silicoaluminates).

Le ciment est principalement utilisé pour fabriquer le béton qui est un mélange de ciment, sable, granulats et eau. Le béton forme après la « prise » une véritable roche artificielle. La « prise » est le phénomène de durcissement en présence d'eau.

Le ciment est modélisé par la seule espèce :  $[\text{Ca}_3\text{SiO}_5](\text{s})$ . La réaction à l'origine de la « prise » est volontairement simplifiée sous la forme suivante :



L'hydroxyde de calcium  $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$  est appelée *portlandite*. On mélange  $m_1 = 228,0 \text{ g}$  de ciment et  $m_2 = 90,0 \text{ g}$  d'eau liquide. On mélange rapidement dans un calorimètre et on place un dispositif de mesure de la température. On mesure une élévation de la température :  $\Delta\theta = 15,0^\circ\text{C}$ .

- Calculer numériquement les quantités de matière en ciment et en eau (notées  $n_1$  et  $n_2$ ) initialement introduites.
- En supposant la réaction totale, indiquer quel est le réactif limitant et calculer les quantités de matière en chacune des espèces présentes en fin d'évolution.
- Le système constitué par le calorimètre et son contenu sont supposés en évolution adiabatique. Estimer la valeur de l'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H^0$  associée à l'équation-bilan (1). On négligera la capacité thermique du calorimètre.

*Données* : Capacités thermiques  $C_{P,m}^0(\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})) = 80 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $C_{P,m}^0([\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7, 3 \text{H}_2\text{O}](\text{s})) = 340 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $C_{P,m}^0(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = 75 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ .

Espèce	PbS(s)	O <sub>2</sub> (g)	N <sub>2</sub> (g)	PbO(s)	SO <sub>2</sub> (g)
$C_{p,m}^0$ (J · K <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup> )	49,5	29,4	29,1	45,8	29,9
$\Delta_f H^0$ (kJ · mol <sup>-1</sup> )	-100,4	...	...	-217,9	-296,9

TAB. 2 : Données thermodynamiques standards à 298 K. Les capacités calorifiques sont supposées indépendantes de la température.

## 2 Température de flamme du sulfure de plomb

On s'intéresse ici à la réaction de grillage du sulfure de plomb PbS(s). Il s'agit de la réaction de combustion de PbS(s) (réaction avec O<sub>2</sub>(g)) qui fournit PbO(s) et SO<sub>2</sub>(g). La réaction est supposée totale.

1. Remplir les deux cases vides du tableau de données.
2. Écrire l'équation-bilan de cette réaction avec un coefficient stœchiométrique algébrique égal à  $-1$  pour PbS(s).
3. Calculer l'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H^0$  à 298 K pour la réaction écrite question 2.
4. On part d'un mélange PbS(s)/O<sub>2</sub>(g) dans les proportions stœchiométriques, à la température initiale  $T_i = 298$  K. La réaction est menée de façon isobare adiabatique, calculer la température de flamme (température finale atteinte).
5. Reprendre le calcul de la question 4 en supposant que le mélange initial est constitué d'air (80% de diazote et 20% de dioxygène). La quantité d'air ajoutée est juste suffisante pour provoquer la disparition de la totalité de PbS(s).