

# **Transformations de la matière : aspects thermodynamiques et cinétiques 1**

## **Premier principe de la thermodynamique appliqué aux transformations physico-chimiques**

### **Compétences**

- 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.

### **Entrainements**

- [28.1](#)
- [28.2](#)
- [28.9](#)
- [28.10](#)
- [28.11](#)
- [28.13](#)
- [28.14](#)
- [28.15](#)

### **Exercices**

- [Exercice 1](#)
- [Exercice 2](#)
- [Exercice 3](#)
- [Exercice 4](#)

# Résumé du cours

## 1. Grandeur standard

### 1.1. État standard

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

La température de référence est la température  $T = 25^\circ\text{C} = 298.15 \text{ K}$ .

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

1

Quel est l'état standard de l'eau à 400 K ?

#### APPLICATION

2

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

#### APPLICATION

3

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.

#### Grandeur de réaction

♥

$$\Delta_r Y = \frac{\partial Y}{\partial \xi} \Big|_{T,P}$$

Avec

- $\Delta_r Y$  la grandeur Y de réaction (unité de  $Y \text{ mol}^{-1}$ )
- Y une grandeur thermodynamique extensive quelconque
- $\xi$  l'avancement (mol)
- T la température (K)
- P la pression (Pa)

#### EXEMPLE

♥

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

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

♥

$$\Delta_r Y = \sum \nu_i Y_{m(X_i)}$$

Avec

- $\Delta_r Y$  la grandeur Y de réaction (unité de  $Y \text{ mol}^{-1}$ )
- $Y_{m(X_i)}$  la grandeur Y molaire de l'espèce  $X_i$  (unité de  $Y \text{ mol}^{-1}$ )
- $\nu_i$  le coefficient stœchiométrique algébrique du i-ème produit (sans unité)

### 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  $^\circ$ .

#### Grandeur de réaction

$$\Delta_r Y^\circ = \sum \nu_i Y_{m(X_i)}^\circ$$

Avec

- $\Delta_r Y$  la grandeur Y de réaction (unité de  $Y \text{ mol}^{-1}$ )
- $Y_{m(X_i)}$  la grandeur Y molaire de l'espèce  $X_i$  (unité de  $Y \text{ mol}^{-1}$ )
- $\nu_i$  le coefficient stœchiométrique algébrique du i-ème produit (sans unité)

#### APPLICATION

4

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

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

#### APPLICATION

5

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

#### APPLICATION

6

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.

#### APPLICATION

7

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.

#### APPLICATION

8

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

<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 partie de l'énergie interne, l'enthalpie est définie à une constante additive près.



$$\Delta_r H^\circ = \sum \nu_i \Delta_f H(X_i)^\circ$$

Avec

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

## APPLICATION

9

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

Espèces chimiques	$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	-74.9	-393.52	-241.8

## Classification des réactions chimiques selon l'enthalpie de réaction

Si  $\Delta_r H^\circ > 0$ , la réaction est dite endothermique.

Avec

- $\Delta_r H$  l'enthalpie de réaction ( $\text{J mol}^{-1}$ )

Si  $\Delta_r H^\circ < 0$ , la réaction est dite exothermique.

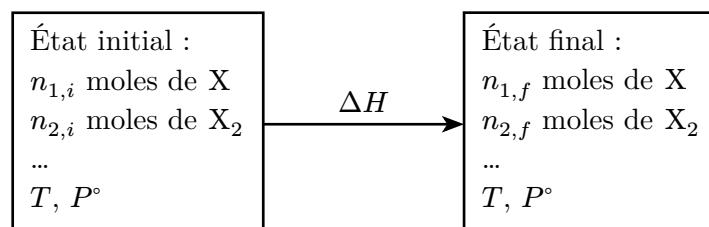
## APPLICATION

10

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
- La réaction est isobare

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

Avec

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

*Hypothèses :*

- La réaction est isotherme
- La réaction est isobare

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

Avec

- $\Delta H$  la variation d'enthalpie (J)
- $Q$  la chaleur échangée (J)

- 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

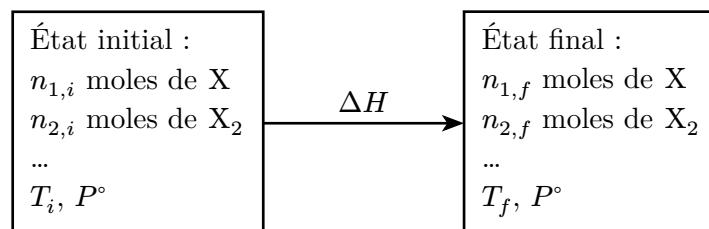
↗<sup>13</sup>

Calculer 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.



## Température de flamme

↗<sup>14</sup>*Hypothèses :*

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

Avec

- $T_i$  la température initiale (K)
- $T_f$  la température finale (K)
- $\xi$  l'avancement (mol)
- $\Delta_r H$  l'enthalpie de réaction (J mol<sup>-1</sup>)
- $C_P$  la capacité thermique à pression constante des produits et des réactifs non consommés (JK<sup>-1</sup>)

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

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

↗<sup>15</sup>

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

Espèces chimiques	CO <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> O(g)
$C_{P,m}$ (JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	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.
2. 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.
3. 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.
4. Déterminer la variation d'enthalpie entre l'état initial et l'état intermédiaire (réaction isotherme, isobare) en fonction de l'enthalpie standard de réaction.
5. Déterminer la capacité thermique du système après réaction chimique.
6. Déterminer la variation d'enthalpie entre l'état intermédiaire et l'état final (transformation isobare sans réaction chimique) en fonction de la capacité thermique.
7. Écrire la relation sur les deux variations d'enthalpie calculées (leur somme est nulle).
8. En déduire la température de flamme.

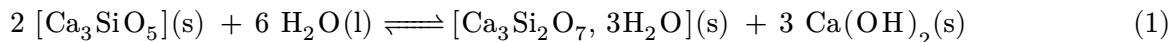
# Exercices

## 1. Élaboration d'un ciment

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 simplifiée sous la forme suivante :



L'hydroxyde de calcium  $\text{Ca(OH)}_2(\text{s})$  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 :  $\Delta\theta = 15,0 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**1/** Calculer numériquement les quantités de matière en ciment et en eau (notées  $n_1$  et  $n_2$ ) initialement introduites.

**2/** 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.

**3/** 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

Espèce	$\text{Ca(OH)}_2(\text{s})$	$[\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7, 3\text{H}_2\text{O}](\text{s})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
$C_{P,m} (\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$	80	340	75

Atome	H	O	Ca	Si
Masse molaire ( $\text{g mol}^{-1}$ )	1.00	16.0	40.0	28.0

## 2. Température de flamme du sulfure de plomb

On s'intéresse ici à la réaction de grillage du sulfure de plomb  $\text{PbS}(\text{s})$ . Il s'agit de la réaction de combustion de  $\text{PbS}(\text{s})$  (réaction avec  $\text{O}_2(\text{g})$ ) qui fournit  $\text{PbO}(\text{s})$  et  $\text{SO}_2(\text{g})$ . 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 stoechiométrique algébrique égal à  $-1$  pour  $\text{PbS}(\text{s})$ .

**3/** Calculer l'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H^\circ$  à  $298 \text{ K}$  pour la réaction écrite à la question précédente

**4/** On part d'un mélange  $\text{PbS}(\text{s}) / \text{O}_2(\text{g})$  dans les proportions stoechiométriques, à la température initiale  $T_i = 298 \text{ K}$ . La réaction est menée de façon isobare adiabatique et les capacités thermiques sont supposées indépendantes de la température, calculer la température de flamme (température finale atteinte).

**5/** Reprendre le calcul de la question précédente 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  $\text{PbS}(\text{s})$ .

## Données

Espèce	PbS(s)	O <sub>2</sub> (g)	N <sub>2</sub> (g)	PbO(s)	SO <sub>2</sub> (g)
$C_{P,m}^\circ$ ( J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	49.5	29.4	29.1	45.8	29.9
$\Delta_f H^\circ$ ( kJ mol <sup>-1</sup> )	- 100.4	...	...	- 217.9	- 296.9

### 3. Calories d'un shot de vodka

Cet exercice est un problème ouvert. Il nécessite de prendre des initiatives et de faire des choix dans la modélisation. Des approximations et des estimations sont souvent nécessaires pour arriver à une solution.

Lorsqu'il est ingéré, l'éthanol contenu dans les boissons alcoolisées est très bien métabolisé par l'organisme en dioxyde de carbone et en eau, apportant quasiment toute son énergie à l'organisme.

**Combien de kilocalories ( kcal) sont apportées par un shot de vodka de 3 cL contenant 40 % en volume d'éthanol ? À combien de carreaux de sucre de 4g cela correspond-il ?**

## Données

- Densité de l'éthanol : 0.789
- Enthalpie de combustion de l'éthanol :  $\Delta_r H^\circ = - 277.0 \text{ kJ mol}^{-1}$
- Masse molaire de l'éthanol : 46.0 g mol<sup>-1</sup>
- Enthalpie de combustion du sucre : 4.0 kcal g<sup>-1</sup>
- 1 cal = 4.184 J

### 4. Combustion de l'acétylène

L'acétylène C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> est un gaz très utilisé en soudure, notamment en raison de la température élevée de la flamme qu'il produit lorsqu'il brûle en présence d'oxygène.

**1/ Écrire l'équation de la réaction de combustion complète de l'acétylène en présence de dioxygène. Les états physiques des espèces chimiques seront précisés et on prendra un coefficient stoechiométrique relatif égal à -1 pour l'acétylène.**

**2/ Calculer l'enthalpie standard de formation de H<sub>2</sub>O(g).**

**3/ Calculer l'enthalpie standard de la réaction de combustion de l'acétylène.**

La capacité thermique molaire à pression constante de l'eau et du dioxyde de carbone changent beaucoup entre la température ambiante (prise à 25 °C) et la température de flamme. Pour rendre de compte de cette variation, on introduit les polynômes NASA dont les coefficients ont été déterminés expérimentalement pour coller au mieux aux données expérimentales :

$$\frac{c_{P,m}}{R} = a_0 T^{-2} + a_1 T^{-1} + a_2 + a_3 T + a_4 T^2 + a_5 T^3 + a_6 T^4$$

Les coefficients  $a_i$  sont répertoriés dans les données à la fin de l'exercice.

**4/ Définir les fonctions `cpm_CO2(T)` et `cpm_H2O(T)` qui renvoient la capacité thermique molaire à pression constante du dioxyde de carbone et de l'eau, respectivement, en fonction de la température  $T$  (en Kelvin). On utilisera les polynômes NASA pour les calculer.**

**5/ On considère un mélange de dioxygène  $n_1$  mol de CO<sub>2</sub> et  $n_2$  mol de H<sub>2</sub>O passant de la température  $T_i = 25^\circ\text{C}$  à une température  $T_f$ . Écrire l'expression de la variation d'enthalpie  $\Delta H$  du mélange comme une intégrale faisant intervenir  $c_{p,m}(\text{CO}_2)(T)$ ,  $c_{p,m}(\text{H}_2\text{O})(T)$ ,  $n_1$  et  $n_2$ .**

**6/ En exhibant un cycle, montrer que la température de flamme  $T_f$  d'un mélange de dioxygène et d'acétylène dans les proportions stoechiométriques vérifie l'équation**

$$\int_{T_i}^{T_f} \left( 2c_{p,m}(\text{CO}_2 \text{ (g)})(T) + c_{P,m}(\text{H}_2\text{O (g)})(T) \right) dT + \Delta_r H^\circ = 0$$

On note  $f$  la fonction définie par

$$f(\theta) = \int_{T_i}^{\theta} \left( 2c_{p,m}(\text{CO}_2 \text{ (g)})(T) + c_{P,m}(\text{H}_2\text{O (g)})(T) \right) d\theta + \Delta_r H^\circ$$

On cherche à évaluer numériquement le zéro de cette fonction, qui correspond à la température de flamme.

**7/ Exprimer  $f'(\theta)$ .**

**8/ Définir les fonctions Python `df(theta)` et `f(theta)` qui calculent respectivement  $f'(\theta)$  et  $f(\theta)$ . On pourra utiliser la fonction `quad(f, a, b)` du module `scipy.integrate` qui renvoie un couple dont le premier élément est l'intégrale de la fonction `f` entre les bornes `a` et `b`.**

**9/ En utilisant la méthode de Newton, déterminer une valeur approchée de la température de flamme  $T_f$  du mélange acétylène/dioxygène. On arrêtera l'itération lorsque la différence entre deux estimations successives de la température sera inférieure à 0.1 K.**

### Données

espèce	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g)	O <sub>2</sub> (g)	CO <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> O (l)
$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	227	...	-394	-286

Chaleur latente de vaporisation de l'eau : 2 257 kJ kg<sup>-1</sup>

Masse molaire de l'eau : 18.0 g mol<sup>-1</sup>

Constante des gaz parfaits :  $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$a_5$	$a_6$
CO <sub>2</sub> (g) entre 300 K et 1 000 K	$4.94 \cdot 10^4$	$-6.26 \cdot 10^2$	5.30	$2.50 \cdot 10^{-3}$	$-2.13 \cdot 10^{-7}$	$-7.69 \cdot 10^{-10}$	$2.85 \cdot 10^{-13}$
CO <sub>2</sub> (g) entre 1 000 K et 6 000 K	$1.18 \cdot 10^5$	$-1.79 \cdot 10^3$	8.29	$-9.22 \cdot 10^{-5}$	$4.86 \cdot 10^{-9}$	$-1.89 \cdot 10^{-12}$	$6.33 \cdot 10^{-16}$
H <sub>2</sub> O (g) entre 300 K et 1 000 K	$-3.95 \cdot 10^4$	$5.76 \cdot 10^2$	$9.32 \cdot 10^{-1}$	$7.22 \cdot 10^{-3}$	$-7.34 \cdot 10^{-6}$	$4.96 \cdot 10^{-9}$	$-1.34 \cdot 10^{-12}$
H <sub>2</sub> O (g) entre 1 000 K et 6 000 K	$1.03 \cdot 10^{-6}$	$-2.41 \cdot 10^3$	4.65	$2.29 \cdot 10^{-3}$	$-6.84 \cdot 10^{-7}$	$9.43 \cdot 10^{-11}$	$-4.82 \cdot 10^{-15}$

On pourra copier-coller les listes python suivantes pour ne pas avoir à recopier les coefficients manuellement :

```
coefs_co2_basse = [4.94e4, -6.26e2, 5.30, 2.50e-3, -2.13e-7, -7.69e-10, 2.85e-13]
coefs_co2_haute = [1.18e5, -1.79e3, 8.29, -9.22e-5, 4.86e-9, -1.89e-12, 6.33e-16]
coefs_h2o_basse = [-3.95e4, 5.76e2, 9.32e-1, 7.22e-3, -7.34e-6, 4.96e-9, -1.34e-12]
coefs_h2o_haute = [1.03e-6, -2.41e3, 4.65, 2.29e-3, -6.84e-7, 9.43e-11, -4.82e-15]
```