

Grandeurs standard de réaction

Dans ce chapitre, vont être étudiées des grandeurs thermodynamiques qui nous permettront d'effectuer des bilans énergétiques de réactions chimiques dans des conditions comparables. Ces conditions qualifiées de *standard* apparaîtront sans doute un peu artificielles mais elles sont très adaptées à la réalisation de tables thermodynamiques qui permettront d'étudier de façon théorique un nombre considérable de processus. Comme nous le comprendrons plus tard, les grandeurs thermodynamiques tabulées nous permettront non seulement d'effectuer des bilans énergétiques mais, grâce à elles, nous pourrons aussi effectuer des prévisions sur l'évolution des systèmes chimiques mis hors d'équilibre. Ces développements ne s'appliquent pas uniquement aux réactions chimiques mais, en fait, à tous les systèmes à composition variable comme ceux où s'effectuent des changements d'état.

1 Grandeurs molaires

1.1 Variables de Gibbs

La description d'un système à composition variable peut être effectuée à l'aide de nombreux paramètres que l'on classe en deux catégories :

◇ Intensifs

◇ Extensifs

En notant A_i une espèce chimique du milieu réactionnel, ν_i son coefficient stoechiométrique et n_i la quantité de matière en moles de cette espèce dans le système étudié, on peut décrire toutes les grandeurs thermodynamiques extensives traditionnelles comme des fonctions de la pression p , de la température T et des nombres de moles n_i des espèces présentes dans le système. En notant X une grandeur thermodynamique extensive, on aura :

$$X = X(T, p, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots)$$

X peut représenter l'énergie interne U , l'enthalpie H , l'entropie S et bien d'autres grandeurs encore. . .

Les variables $(T, p, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots)$ sont les variables de GIBBS. Pour simplifier par la suite, on notera (T, p, n_i) l'ensemble des variables de GIBBS.

1.2 Grandeur molaire partielle

Si l'on effectue le calcul de la différentielle dX de la grandeur extensive $X(T, p, n_i)$, alors on a :

$$dX = \left. \frac{\partial X}{\partial T} \right|_{p, n_i} dT + \left. \frac{\partial X}{\partial p} \right|_{T, n_i} dp + \sum_i \left. \frac{\partial X}{\partial n_i} \right|_{T, p, n_{j \neq i}} dn_i$$

On appelle grandeur molaire partielle de l'espèce A_i , la grandeur $x_{i,m}(T, p, n_i) = \left. \frac{\partial X}{\partial n_i} \right|_{T, p, n_{j \neq i}}$. La différentielle dX peut alors s'écrire :

$$dX = \left. \frac{\partial X}{\partial T} \right|_{p, n_i} dT + \left. \frac{\partial X}{\partial p} \right|_{T, n_i} dp + \sum_i x_{i,m} dn_i$$

On admettra¹ que la fonction $X(T, p, n_i)$ s'écrit :

$$X(T, p, n_i) = \sum_i x_{i,m} n_i$$

1. Cette propriété est liée au caractère particulier de la fonction $X(T, p, n_i)$ qui est une fonction homogène de degré $a = 1$ pour la variable n_i ce qui signifie que $X(T, p, \lambda n_i) = \lambda^a X(T, p, n_i) = \lambda X(T, p, n_i)$ avec $a = 1$.

Cette dernière relation peut apparaître comme très intéressante pour exprimer une grandeur thermodynamique. Par exemple, une enthalpie s'écrit $H(T, p, n_i) = \sum_i h_{i,m} n_i$. En fait pour utiliser cette expression, il faut connaître l'enthalpie molaire partielle $h_{i,m}$ de l'espèce A_i . Or, cette enthalpie ne va pas être spécifique du constituant A_i , elle dépend de l'environnement de A_i du fait des interactions entre les divers constituants du système qui vont changer d'un système à l'autre.

1.3 Grandeur molaire

Lorsque l'espèce A_i est pure dans une seule phase où elle est présente à raison de n_i moles, on peut définir les grandeurs molaires $x_{i,m}^{pur}$ de façon très simple :

$$x_{i,m}^{pur} = \frac{X_{A_i}^{1\text{ phase}}}{n_i}$$

On a alors $X_{A_i}^{1\text{ phase}} = x_{i,m}^{pur} n_i$ mais il ne faut surtout pas écrire la sommation pour un système de plusieurs espèces toujours du fait des interactions internes. On retiendra que :

$$X(T, p, n_i) = \sum_i x_{i,m} n_i \neq \sum_i x_{i,m}^{pur} n_i$$

Cette relation peut être comprise lorsqu'on se réfère au volume d'un système de deux liquides solubles comme l'eau et l'éthanol. Lorsqu'on mélange un volume V_1 d'eau et un volume V_2 d'éthanol, le volume final obtenu est plus faible que la somme des deux volumes pris séparément. Ceci est dû aux interactions intermoléculaires entre les molécules d'eau H_2O et celles d'éthanol $CH_3 - CH_2OH$. On a $V < V_1 + V_2 = n_1 v_{1,m}^{pur} + n_2 v_{2,m}^{pur}$.

1.4 Mélange idéal

Si l'on envisage un système comme consistant en un mélange idéal, cela signifie que l'on néglige toutes les interactions entre les constituants de ce système. C'est par exemple le cas d'un mélange de gaz parfaits. On peut alors penser que les grandeurs molaires partielles vont s'identifier aux grandeurs molaires. C'est effectivement le cas à une exception près (par rapport aux connaissances acquises jusqu'à présent...) tout à fait notable. On peut démontrer que l'énergie interne et l'enthalpie peuvent s'écrire comme la somme des contributions de chaque espèce :

Mélange idéal : $U = \sum_i n_i u_{i,m}^{pur}$ et $H = \sum_i n_i h_{i,m}^{pur}$

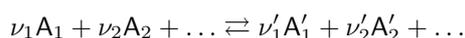
Il en va de même pour le volume. Par contre, cette égalité ne doit en aucun cas être transposée à l'entropie S même pour un mélange idéal. Ceci est lié à la question de la création d'entropie lorsque les constituants A_i se mélangent.

Malgré les observations que nous venons de faire sur la nécessité d'avoir un mélange idéal pour que $x_{i,m} = x_{i,m}^{pur}$, il est assez fréquent que l'on considère l'égalité de la grandeur molaire partielle et de la grandeur molaire pour un mélange réel. Cette hypothèse est totalement erronée si l'on étudie le volume d'un mélange eau-éthanol comme cela a été signalé avant mais elle est raisonnable pour l'étude de bilans énergétiques par exemple.

2 Grandeurs de réaction

2.1 Avancement

On considère un processus se déroulant dans un système et qui a pour conséquence celle de modifier la composition du système, c'est-à-dire de modifier la quantité de matière n_i de l'espèce A_i au cours du temps. Le processus étudié (en clair une réaction chimique ou un changement d'état) peut être décrit à l'aide d'une équation écrite avec des coefficients stœchiométriques notés ν_i . Le choix de ces coefficients est d'une certaine façon un peu arbitraire, on essaie de les choisir de telle sorte qu'ils soient le plus souvent constitués par des entiers les plus petits possibles même si le recours à des coefficients rationnels n'est pas interdit. L'équation traduisant le processus s'écrit :



Pour faciliter les calculs, on utilise des coefficients stœchiométriques algébriques en comptant les coefficients des réactifs négatifs comme pour $\nu_1 < 0$ ci-dessus et les coefficients des produits comme étant positifs ($\nu'_1 > 0$). L'équation du processus peut alors s'écrire sous la forme conventionnelle suivante :

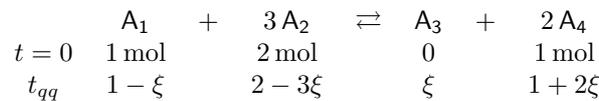
$$\sum_i \nu_i A_i \rightleftharpoons 0$$

Lors d'un bilan de matière, la conservation de cette dernière impose que la variation dn_i du nombre de moles de l'espèce A_i est liée au coefficient stœchiométrique ν_i par la relation :

$$\boxed{\frac{dn_i}{\nu_i} = d\xi \quad \forall i}$$

où ξ est appelé *avancement* du processus. Cette grandeur extensive qui s'exprime en mole est très importante car c'est l'unique caractéristique quantitative de l'état d'avancement d'un processus. La connaissance des conditions initiales et de l'avancement $\xi(t)$ à une date t suffit à déterminer complètement l'état du système par intégration de l'équation précédente.

Proposons un exemple :



On constate que, d'une façon générale, on peut écrire que :

$$n_i(t) = n_{i,0} + \nu_i \xi(t)$$

2.2 Grandeurs de réaction

Les coefficients stœchiométriques étant posés et conservés pour tout un problème donné, les variables de GIBBS peuvent se réduire de $(T, p, n_1, n_2, \dots, n_i \dots)$ à (T, p, ξ) . La différentielle de la fonction thermodynamique extensive $X(T, p, \xi)$ évolue elle aussi pour devenir :

$$dX = \left. \frac{\partial X}{\partial T} \right|_{p, \xi} dT + \left. \frac{\partial X}{\partial p} \right|_{T, \xi} dp + \left. \frac{\partial X}{\partial \xi} \right|_{T, p} d\xi$$

Cette expression différentielle conduit à la définition d'une grandeur de réaction associée à la fonction X . On la note d'une façon sans doute un peu surprenante au départ :

$$\boxed{\text{Grandeur de réaction : } \Delta_r X = \left. \frac{\partial X}{\partial \xi} \right|_{T, p}}$$

On définit très couramment l'enthalpie de réaction $\Delta_r H = \left. \frac{\partial H}{\partial \xi} \right|_{T, p}$ et l'entropie de réaction $\Delta_r S = \left. \frac{\partial S}{\partial \xi} \right|_{T, p}$.

Il est moins souvent question de l'énergie interne de réaction $\Delta_r U$ définie sur le même principe. Cette liste est d'ailleurs loin d'être exhaustive comme on le verra plus tard. Pour être plus concret, on présentera la suite des développements soit avec $X = H$, soit avec $X = S$.

2.3 Variation des grandeurs extensives

La notation utilisée pour représenter une grandeur de réaction peut prêter à confusion. En effet, il est très important de ne pas confondre la variation de la fonction d'état enthalpie $\Delta H = H_f - H_i$ en J qui représente la différence entre l'enthalpie du système à l'état final pour lequel l'avancement est $\xi = \xi_f$ et l'enthalpie du système à l'état initial pour lequel l'avancement est $\xi = \xi_i = 0$, avec l'enthalpie de réaction $\Delta_r H$ en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Si on considère un processus se déroulant à température et à pression constante, alors on pourra écrire que $\Delta H = \int_i^f \left. \frac{\partial H}{\partial \xi} \right|_{T, p} d\xi = \int_i^f \Delta_r H d\xi$. On comprend mieux ainsi qu'il est indispensable de ne pas confondre ΔH et $\Delta_r H$. Par contre, il faut bien retenir que les grandeurs de réactions peuvent être très utiles pour effectuer, entre autres, des bilans énergétiques. En effet, nous savons que :

$$\text{Processus isochore : } \Delta U = Q_V$$

$$\text{Processus monobare (ou isobare) : } \Delta H = Q_p$$

2.4 Lien avec les grandeurs molaires partielles

Nous avons vu dans le cadre de la présentation des variables de GIBBS que $dH = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_{p, n_i} dT + \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_{T, n_i} dp + \sum_i \left. \frac{\partial H}{\partial n_i} \right|_{T, p, n_{j \neq i}} dn_i$. Cette différentielle s'écrit encore en fonction de l'enthalpie molaire partielle : $dH = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_{p, n_i} dT + \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_{T, n_i} dp + \sum_i h_{i,m} dn_i$. En utilisant le fait que $dn_i = \nu_i d\xi$, on arrive à :

$$dH = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_{p, \xi} dT + \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_{T, \xi} dp + \left(\sum_i \nu_i h_{i,m} \right) d\xi$$

On peut donc identifier dans cette dernière expression, l'enthalpie de réaction :

$$\Delta_r H = \sum_i \nu_i h_{i,m}$$

Cette dernière expression est bien sûr transposable à l'énergie interne et à l'entropie par exemple : $\Delta_r U = \sum_i \nu_i u_{i,m}$ et $\Delta_r S = \sum_i \nu_i s_{i,m}$.

2.5 Conclusion

Pour évaluer une grandeur de réaction, il faudrait donc posséder toutes les grandeurs molaires partielles d'un système mais comme celles-ci sont dépendantes de chaque système, cela n'est pas possible. L'idée consiste à remplacer l'étude d'un processus réel, d'une réaction chimique réelle par l'étude d'une réaction dite *réaction de référence* dans des conditions bien précises appelées *conditions standard*. Les informations tirées de l'étude d'une réaction référence dans les conditions standard permettent d'avoir une idée assez précise de ce qui se produira lors de la réaction réelle.

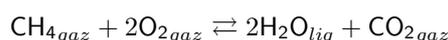
3 Réaction de référence - État standard

3.1 État standard

Considérons une espèce A_i élément simple d'un système décrit par l'équation $\sum_i \nu_i A_i \rightleftharpoons 0$ où ν_i est le coefficient stoechiométrique algébrique. Parler d'état standard pour l'espèce A_i consiste à la considérer comme si elle était seule (isolée du reste du système) à la pression qualifiée de standard, à savoir $p = p^\circ = 1$ bar. Le choix de cette pression n'est pas effectué au hasard, il s'agit évidemment d'une pression voisine de la pression moyenne régnant la surface de la Terre. La définition de l'état standard impose encore de préciser l'état (solide, liquide ou gaz) de l'espèce considérée. Pour cela, il est indispensable de préciser la valeur de la température T . Mais, il est important de noter que la définition des conditions standard n'impose aucune valeur a priori de la température. L'usage veut toutefois que le choix le plus courant soit celui de la température $T = 298$ K. L'état physique de A_i sera l'état le plus stable de cette espèce sous p° et à la température T considérée. Par exemple si on considère le zinc Zn dans son état standard, il sera bien sûr à l'état solide. Pour le dioxygène O_2 sous la pression p° et à la température $T = 298$ K, l'état retenu sera l'état gaz. Le caractère standard d'une grandeur est marqué par la présence d'un exposant $^\circ$ comme pour la pression standard : p° .

3.2 Réaction de référence

On considère un système dans lequel peut se dérouler une réaction que l'on écrit par $\sum_i \nu_i A_i \rightleftharpoons 0$. Ce système est dans une composition quelconque, il contient à l'état initial des réactifs ($\nu_i < 0$) et des produits ($\nu_i > 0$). Le processus se déroule à la température T . On y associe alors une réaction référence qui est une transformation fictive partant de l'ensemble des réactifs pris dans leur état standard en proportions stoechiométriques et aboutissant, après une réaction totale, aux produits (seuls) dans leur état standard. L'écriture de l'équation bilan de la réaction ne fait pas apparaître le caractère de réaction de référence mais il faut être conscient du fait que la stoechiométrie utilisée doit être conservée pour toute l'étude. Prenons un exemple :



Même si conventionnellement, on représente une réaction $\sum_i \nu_i A_i \rightleftharpoons 0$ pour le traitement théorique simplifié que cela procure, on continue de représenter les réactions chimiques selon la forme habituelle où les réactifs sont à gauche et les produits à droite. Il ne faudra pas oublier le signe des coefficients stœchiométriques.

À la réaction écrite ci-dessus correspondent des grandeurs de réaction dites standard. Comme la pression a été fixée à $p = p^\circ$, ces grandeurs ont la particularité de ne dépendre que de la température T . L'énergie interne standard de réaction, l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction seront des caractéristiques de la réaction référence que l'on utilisera pour étudier une réaction réelle :

$$\text{Grandeurs standard classiques : } \Delta_r U^\circ(T), \quad \Delta_r H^\circ(T), \quad \Delta_r S^\circ(T).$$

Comme nous l'avons déjà signalé, la température usuelle que l'on rencontrera est $T = 298 \text{ K}$.

3.3 Variation des grandeurs extensives

Si on considère la réaction référence conduite à une température T , on peut facilement évaluer la variation d'une grandeur thermodynamique comme l'énergie interne ou l'enthalpie. En effet, on aura :

$$\Delta H^\circ = \int_i^f \Delta_r H^\circ(T) d\xi = \Delta_r H^\circ(T)(\xi_f - \xi_i)$$

Si l'on considère le système réel comme idéal ou quasi-idéal ce qui revient à négliger les interactions entre les constituants ou encore à considérer comme faibles les énergies de ces interactions devant le bilan énergétique du processus, alors on peut écrire que pour l'étude d'une évolution réelle de l'état d'avancement ξ_i à l'état ξ_f , on a :

$$\Delta H_{\text{transformation réelle}} \simeq \Delta H^\circ = \Delta_r H^\circ(T)(\xi_f - \xi_i)$$

Une telle possibilité d'évaluation est importante car elle permet de facilement déterminer l'énergie que peut absorber ou dégager un processus réel, ceci à condition d'avoir facilement accès à la grandeur standard de réaction comme ici $\Delta_r H^\circ$. Pour résumer, on retiendra les points suivants pour un système idéal ou quasi-idéal :

- ◇ Processus monotherme monobare standard : $Q_p = \Delta H = \Delta_r H^\circ(T)(\xi_f - \xi_i)$
- ◇ Processus monotherme isochore standard : $Q_V = \Delta U = \Delta_r U^\circ(T)(\xi_f - \xi_i)$

On rappelle que si $Q < 0$ alors la réaction est qualifiée d'exothermique, ce qui signifie qu'elle fournit de l'énergie à l'extérieur et que si $Q > 0$, elle est alors endothermique.

Comme nous l'avons déjà dit, il n'est pas possible d'évaluer ΔS à partir de $\Delta_r S^\circ(T)$ car si les énergies mises en jeu lorsque les différents constituants se mélangent peuvent être négligées, il est en va tout autrement en ce qui concerne l'entropie puisque le processus de mélange est créateur d'entropie. D'ailleurs, toute grandeur thermodynamique construite en prenant en compte l'entropie S posera le même problème. Dans l'étude d'une réaction chimique, on calcule plutôt rarement une variation d'entropie ΔS . Mais par contre, on calcule très souvent l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ(T)$ (souvent à la température $T = 298 \text{ K}$ d'ailleurs) car cette grandeur va nous apporter des informations très utiles pour étudier l'évolution du système comme on le comprendra plus tard.

4 Grandeurs tabulées

4.1 Grandeurs standard et grandeurs molaires

Comme on l'a vu avant pour une grandeur de réaction $\Delta_r X$, il est possible, toujours pour un processus décrit par l'équation-bilan $\sum_i \nu_i A_i \rightleftharpoons 0$, de relier $\Delta_r X$ aux grandeurs molaires partielles $x_{i,m}$ selon la relation

$\Delta_r X = \sum_i \nu_i x_{i,m}$. Comme dans la réaction référence, les constituants sont dans leur état standard ce qui suppose qu'ils sont séparés les uns des autres, on peut alors confondre grandeur molaire partielle et grandeur molaire. Ici, on écrira donc que :

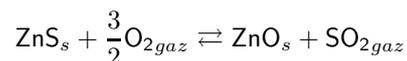
$$\Delta_r U^\circ = \sum_i \nu_i u_{i,m}^\circ \quad ; \quad \Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i h_{i,m}^\circ \quad ; \quad \Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i s_{i,m}^\circ$$

où par exemple, $h_{i,m}^\circ$ est l'enthalpie molaire standard de l'espèce A_i .

On pourrait donc évaluer assez simplement une grandeur standard de réaction à condition de connaître les grandeurs molaires standard de chaque espèce. En fait des expériences de thermodynamique et plus particulièrement de calorimétrie ont permis de constituer de gigantesques tables de données dans les conditions standard. Ce sont ces tables que nous devons apprendre à utiliser. On n'y trouve pas toujours les grandeurs molaires standard que nous venons d'évoquer. . .

4.2 Entropie standard de réaction

Pour l'entropie, c'est la situation la plus simple. Un sujet d'exercice ou de problème étudiant un processus qui fait évoluer la composition d'un système (changement d'état, réaction chimique) fournira si besoin est un petit extrait des tables thermodynamiques que les scientifiques ont construit. Prenons l'exemple d'une des réactions entrant dans le processus de production industrielle du zinc :

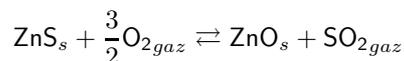


S° en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ à $T = 298 \text{ K}$	Zn _s	Zn _{liq}	Zn _{gaz}	O _{2gaz}	ZnS _s	ZnO _s	SO _{2gaz}
	42	51	149	205	58	44	249

Jusqu'à présent, la notation de l'entropie molaire était une minuscule $s_{i,m}$. En chimie, il est beaucoup plus courant d'utiliser une majuscule : S_i° en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

4.3 Enthalpie standard de réaction

La situation n'est pas aussi simple que pour l'entropie car on ne trouve pas dans les tables les enthalpies molaires standard des espèces étudiées. On y trouve les enthalpies molaires de formation. Toujours pour la réaction :

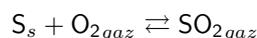


on fournit le tableau suivant où l'enthalpie molaire de formation est notée $\Delta_f H_i^\circ$ exprimée habituellement en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$:

	Zn_s	Zn_{liq}	Zn_{gaz}	$\text{O}_{2\text{gaz}}$	ZnS_s	ZnO_s	$\text{SO}_{2\text{gaz}}$
$\Delta_f H^\circ$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à $T = 298 \text{ K}$	0	7	121	0	-203	-348	-297

4.3.1 Réaction standard de formation

On appelle réaction de formation d'une espèce chimique donnée, à la température T , la réaction de référence conduisant à cette espèce à partir des corps simples (éléments chimiques à quelques exceptions près), pris dans leur état standard. Donnons quelques exemples :

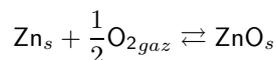


est la réaction de formation du dioxyde de soufre à l'état gaz qui est son état le plus stable dans les conditions standard. On peut remarquer, ici, une exception si l'on peut dire à la règle de la réaction de formation car l'élément oxygène est représenté par la molécule de dioxygène O_2 et non pas par l'atome O. Pour cette réaction, on peut définir une enthalpie de réaction avec les enthalpies molaires selon :

$$\Delta_r H^\circ = h_{\text{SO}_2}^\circ - (h_{\text{S}}^\circ + h_{\text{O}_2}^\circ) = \Delta_f H^\circ$$

Cette enthalpie standard de réaction est l'enthalpie standard de formation.

Prenons un autre exemple pour la formation de l'oxyde de zinc :



L'enthalpie standard de cette réaction correspond à l'enthalpie standard de formation de l'oxyde de zinc. On aura :

$$\Delta_f H^\circ = h_{\text{ZnO}}^\circ - (h_{\text{Zn}}^\circ + \frac{1}{2}h_{\text{O}_2}^\circ)$$

On comprend mieux la raison de la présence de 2 zéros dans le tableau au vu des deux exemples précédents. Les enthalpies de corps simples utilisés par convention dans les réactions de formation sont nulles, c'est le cas du dioxygène $\text{O}_{2\text{gaz}}$ et du zinc Zn_s . En effet, il n'y a pas de réaction de formation de ces deux corps simples. On a $\Delta_f H_{\text{O}_{2\text{gaz}}}^\circ = 0$ et $\Delta_f H_{\text{Zn}_s}^\circ = 0$.

4.3.2 Loi de Hess

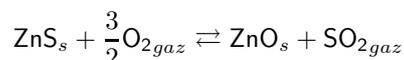
Pour terminer l'étude du bilan, on doit encore examiner la formation du sulfure de zinc :



Pour cette réaction, on peut toujours faire intervenir les enthalpies molaires standard :

$$\Delta_f H^\circ = h_{\text{ZnS}}^\circ - (h_{\text{Zn}}^\circ + h_{\text{S}}^\circ)$$

On peut constater qu'en effectuant une combinaison linéaire des enthalpies de formation que l'on vient de passer en revue, l'enthalpie standard de réaction de la réaction :



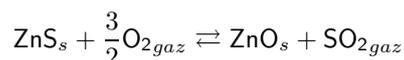
va s'écrire en fonction des enthalpies standard de formation :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H_{\text{SO}_2}^\circ + \Delta_f H_{\text{ZnO}}^\circ - (\Delta_f H_{\text{ZnS}}^\circ + \frac{3}{2}\Delta_f H_{\text{O}_2}^\circ)$$

Dans les tables thermodynamiques, on trouvera donc systématiquement les enthalpies standard de formation. Pour un processus décrit par le bilan $\sum_i \nu_i A_i \rightleftharpoons 0$, on calculera l'enthalpie de réaction selon :

$$\text{Loi de HESS : } \Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ$$

Appliquons cela à la réaction vue avant :



On fournit le tableau suivant où l'enthalpie molaire de formation est notée $\Delta_f H_i^\circ$ exprimée habituellement en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$:

	$\text{O}_{2\text{gaz}}$	ZnS_s	ZnO_s	$\text{SO}_{2\text{gaz}}$
$\Delta_f H^\circ$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à $T = 298 \text{ K}$	0	-203	-348	-297

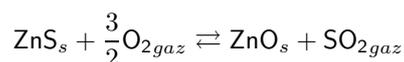
4.4 Énergie interne de réaction

On ne propose pas de grandeurs tabulées pour l'énergie interne standard de réaction qui est moins utilisée que l'enthalpie standard de réaction. En fait, on déduit $\Delta_r U^\circ(T)$ de $\Delta_r H^\circ(T)$. On retiendra que :

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r U^\circ(T) + \Delta_r n_{\text{gaz}} RT$$

où $\Delta_r n_{\text{gaz}} = \sum_i \nu_i^{\text{gaz}}$ est le bilan sur la réaction des coefficients stoechiométriques des espèces à l'état gaz.

On prend toujours comme exemple la réaction :



4.5 Influence de la température sur les grandeurs standard

4.5.1 Approximation d'Ellingham

Dans le cadre du programme, nous allons considérer que les grandeurs standard définies jusqu'ici sont indépendantes de la température. Souvent, ce sont les grandeurs tabulées à 298 K qui sont proposées. On considère alors que pour une température $T \neq 298 \text{ K}$, on conserve la même valeur. Il s'agit de *l'approximation d'Ellingham* :

$$\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) \simeq \Delta_r H^\circ(T) \quad \text{et} \quad \Delta_r S^\circ(298 \text{ K}) \simeq \Delta_r S^\circ(T)$$

On peut appliquer la même approximation pour $\Delta_r U^\circ$, mais on utilise beaucoup moins l'énergie interne de réaction que l'enthalpie et l'entropie car la plupart des processus qui se déroulent sur Terre sont plutôt monobares et monothermes qu'isochores.

4.5.2 Situation réelle

En réalité, $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ dépendent un peu de la température. On peut donner une petite idée de l'ordre de grandeur de leurs variations. Il est fréquent que, pour une variation de température de 1 000 K, leurs variations relatives sont de l'ordre de 5% ce qui, ramené à l'évolution de la température, est faible.

Un sujet de concours peut proposer une loi d'évolution de $\Delta_r H^\circ(T)$ avec T tout comme une autre de $\Delta_r S^\circ(T)$. Ces formes ne sont pas à connaître, ni à redémontrer. À titre d'illustration, on peut en donner la forme :

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) + a(T - 298)$$

où a est un coefficient supposé indépendant de la température qui peut s'obtenir à partir de grandeurs thermodynamiques tabulées, les capacités thermiques standard à pression constante $c_{p,i}^\circ$ pour ne rien vous cacher.

Pour l'entropie de réaction, on a une situation du même type avec la loi d'évolution suivante :

$$\Delta_r S^\circ(T) = \Delta_r S^\circ(298 \text{ K}) + a \ln \frac{T}{298}$$

5 Température de flamme

5.1 Définition

Les réactions peuvent être exothermiques ou endothermiques. L'expression *température de flamme* fait référence aux réactions exothermiques. À l'origine, il s'agissait de déterminer - ou d'estimer plutôt - la température des flammes produites par les réactions de combustion. On peut voir les choses de façon un peu plus large.

La chaleur produite par des réactions exothermiques en condition adiabatique et à pression extérieure fixée provoque l'augmentation de la température du système vers une valeur maximale appelée *température de flamme*.

$$\Delta H = Q_p = 0$$

On raisonne toujours à pression extérieure fixée - c'est très souvent la pression atmosphérique - dans des conditions adiabatiques. Cela signifie que toute l'énergie produite par la réaction est utilisée pour l'augmentation de température et/ou pour des changements d'état.

On peut transposer cela à des réactions endothermiques mais on ne parlera plus de température de flamme mais de température minimale obtenue toujours dans des conditions adiabatiques. Dans un processus endothermique, le système consomme de l'énergie. Cette énergie ne viendra pas de l'extérieur. Elle viendra des constituants du système d'où la baisse de température. Dans la suite, nous privilégions une montée de température.

5.2 Méthode

Il est très important d'être méthodique pour aboutir au calcul de la température de flamme. La difficulté tient au fait que dès que la réaction se déroule un tant soit peu, la température du système réactionnel augmente ce qui a un effet sur le processus réactionnel. Il y a des effets de rétroaction. Comment arriver à modéliser ? On dispose d'un atout très important : nous travaillons sur des fonctions d'états dont les variations ne dépendent que de l'état initial et de l'état final et en aucune manière du chemin suivi. Nous pouvons imaginer un processus fictif qui facilite l'expression du bilan énergétique. La plupart du temps, on choisit comme première étape la réaction à la température initiale, et comme seconde étape la montée en température à pression constante de tous les constituants du système que l'on a une fois la réaction réalisée. On peut résumer cela sur le schéma proposé à la figure 1.

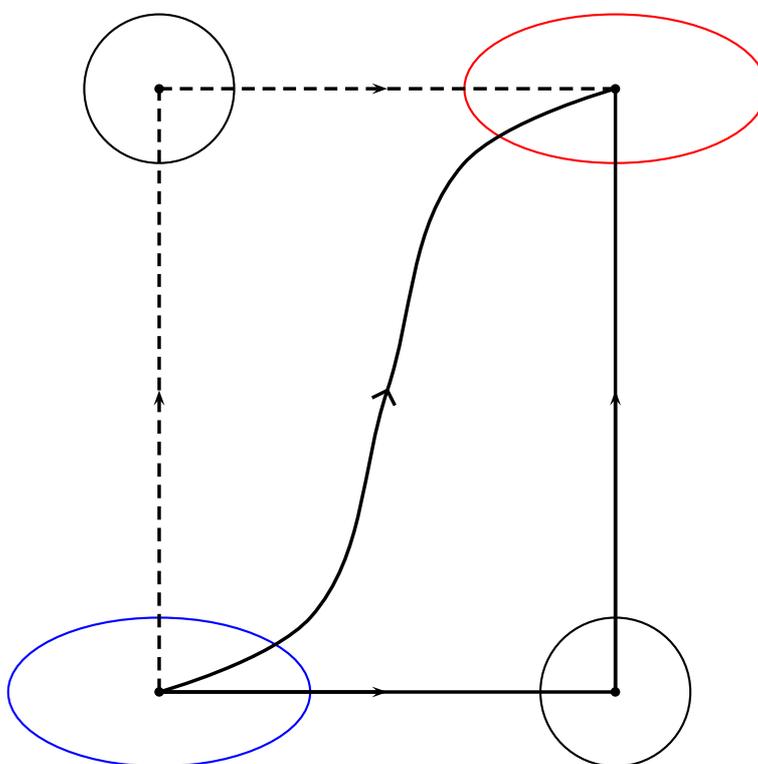


FIGURE 1 – Chemin fictif pour le calcul d'une température de flamme

5.3 Un exemple

Une lampe à alcool brûle de l'éthanol liquide sous la pression atmosphérique (pression 1 bar). Les réactifs sont initialement à 25 °C. Déterminer la température de flamme en supposant la combustion réalisée avec une quantité stœchiométrique d'air. L'éthanol brûle en formant de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone. On donne à 298 K :

	N_{2gaz}	O_{2gaz}	H_2O_{gaz}	CO_{2gaz}	$C_2H_5OH_{liq}$
$\Delta_f H^\circ$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$			-245,1	-393,5	-277,8
c_p° en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	29,1	29,4	33,6	37,1	111,5

