

Grandeurs
standard de
réaction

JR Seigne
MP*,
Clemenceau
Nantes

Grandeurs
molaies

Grandeurs de
réaction

Grandeurs
standard

État standard

Entropie standard de
réaction

Enthalpie standard
de réaction

Énergie interne
standard de réaction

Influence de la
température

Lois de Kirchhoff
Approximation
d'Ellingham

Température
de flamme

Grandeurs standard de réaction

JR Seigne MP*, Clemenceau
Nantes

November 15, 2024

Grandeurs
standard de
réaction

JR Seigne
MP*,
Clemenceau
Nantes

Grandeurs
molaires

Grandeurs de
réaction

Grandeurs
standard

État standard
Entropie standard de
réaction
Enthalpie standard
de réaction
Énergie interne
standard de réaction

Influence de la
température

Lois de Kirchhoff
Approximation
d'Ellingham

Température
de flamme

1 Grandeurs molaires

2 Grandeurs de réaction

3 Grandeurs standard

État standard

Entropie standard de réaction

Enthalpie standard de réaction

Énergie interne standard de réaction

4 Influence de la température

Lois de Kirchhoff

Approximation d'Ellingham

5 Température de flamme

Grandeurs
standard de
réaction

JR Seigne
MP*,
Clemenceau
Nantes

Grandeurs
molaïres

Grandeurs de
réaction

Grandeurs
standard

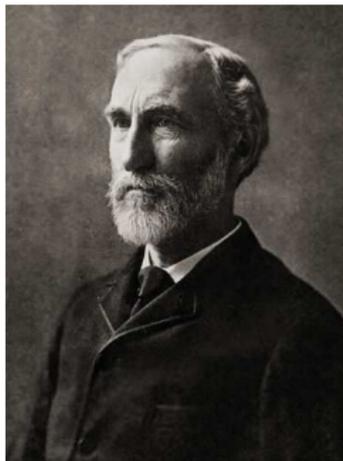
État standard
Entropie standard de
réaction
Enthalpie standard
de réaction
Énergie interne
standard de réaction

Influence de la
température

Lois de Kirchhoff
Approximation
d'Ellingham

Température
de flamme

Les grandeurs standard sont des grandeurs thermodynamiques qui figurent dans des tables très détaillées et très précises. Elles permettent de prévoir, d'anticiper les comportements des systèmes chimiques de façon extrêmement intéressante comme nous le comprendrons au fur et à mesure de l'avancement du thème d'étude qui est le cœur de notre programme à savoir l'étude des systèmes à composition variable.



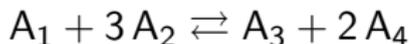
Josiah Gibbs 1839-1903



Pierre Duhem 1861-1916

Bilan réactionnel

Une réaction chimique sera écrite par un bilan du type :



On peut encore écrire ce bilan sous une forme différente en utilisant la notion de coefficient stœchiométrique algébrique :

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

avec $\nu_i < 0$ pour un réactif et $\nu_i > 0$ pour un produit

Dans le cas proposé avant, on a $\nu_1 = -1$, $\nu_2 = -3$, $\nu_3 = 1$ et $\nu_4 = 2$.

Variables de Gibbs

A_i est une espèce chimique du milieu réactionnel, ν_i son coefficient stœchiométrique et n_i la quantité de matière en moles. Gibbs a mis en évidence que la description d'une grandeur extensive X du système est pertinente en choisissant comme variable p , T et n_i . On a donc :

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

la différentielle dX de la grandeur extensive $X(T, p, n_i)$ est :

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

Grandeur molaire partielle

Pour la grandeur extensive X , c'est :

$$x_{i,m}(T, p, n_i) = \left. \frac{\partial X}{\partial n_i} \right|_{T, p, n_{j \neq i}}$$

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 :

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

¹Cette 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 $a = 1$.

En Thermodynamique, on utilise régulièrement la relation précédente pour l'enthalpie et l'entropie :

$$\text{Enthalpie : } H(T, p, n_i) = \sum_i h_{i,m} n_i$$

$$\text{Entropie : } S(T, p, n_i) = \sum_i s_{i,m} n_i$$

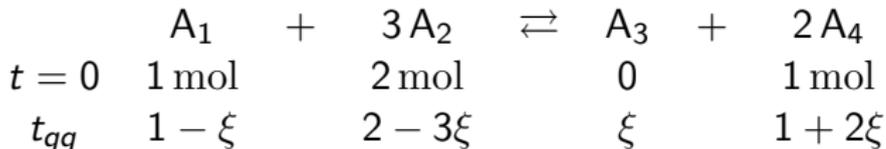
Mélange idéal (hypothèse permanente) :

$$x_{i,m}^{\text{mélange}} = x_{i,m}^{\text{pur}}$$

même s'il existe des contre-exemples comme lorsqu'on mélange de l'eau et de l'éthanol avec un volume final inférieur à la somme des volumes d'eau et d'alcool :

$$V < V_1 + V_2 = n_1 v_{1,m}^{\text{pur}} + n_2 v_{2,m}^{\text{pur}}$$

Tableau d'avancement



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

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

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

$$\text{ou encore } dn_i = \nu_i d\xi$$

La connaissance de ξ permet d'accéder à toutes les quantités de matière n_i

Définition d'un grandeur de réaction

Les variables de Gibbs se réduisent de $X(T, p, n_1, n_2, \dots, n_i \dots)$ à $X(T, p, \xi)$. L'expression de la différentielle évolue :

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

Cela permet de définir la grandeur de réaction pour X :

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

Lien avec les grandeurs molaies

On prendra l'exemple de l'entropie S du système étudié :

$$dS = \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{p, n_i} dT + \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_{T, n_i} dp + \left(\sum_i \left. \frac{\partial S}{\partial n_i} \right|_{T, p, n_j \neq n_i} dn_i \right)$$

qui devient :

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

ou encore :

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

Lien avec les grandeurs molaies

Comparons les deux expressions différentielles :

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

et

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

$$\text{Grandeur de réaction : } \Delta_r S = \sum_i \nu_i S_{i,m}$$

L'entropie de réaction correspond au bilan des entropies molaies en tenant compte des coefficients stœchiométriques.

Considérons une espèce A_i élément simple d'un système décrit par $\sum_i \nu_i A_i = 0$. Son état standard est défini dans les conditions suivantes :

- considérer A_i seule, isolée du système
- considérer que la pression est fixée à $p = p^\circ = 1 \text{ bar}$
- préciser son état physique à la température T de l'étude

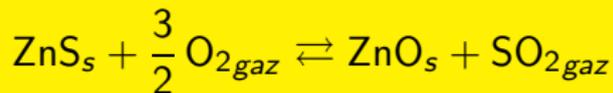
Souvent la valeur de température fournie est $T = 298 \text{ K}$ mais cela ne constitue en rien une contrainte de l'état standard. On peut donc voir que :

- O_2 est un GAZ à 298 K , c'est son état standard le plus fréquent à cette température
- ZnO est un SOLIDE à 298 K ...

On peut définir un état standard pour une espèce dans un état donné à une température T sous la pression p° alors que cet état n'existe pas réellement pour ce couple (T, p°) .

Un système décrit par $\sum_i \nu_i A_i = 0$ est dans une composition quelconque. On lui associe une réaction de référence qui est une transformation fictive partant de l'ensemble des réactifs pris dans leur état standard en proportions stœchiométriques 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 stœchiométrie utilisée doit être conservée pour toute l'étude. Prenons un exemple :



On trouve des tables des entropies molaires standard souvent données à $T = 298 \text{ K}$ comme par exemple :

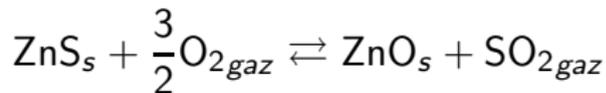
Espèces	S° en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Zn_s	42
Zn_{liq}	51
Zn_{gaz}	149

On constate que l'entropie molaire standard augmente lorsque l'état du corps passe de solide à liquide et beaucoup plus encore pour le passage de l'état liquide à l'état gaz.

$$S_{\text{Zn}_s}^\circ < S_{\text{Zn}_{liq}}^\circ \ll S_{\text{Zn}_{gaz}}^\circ$$

Rappel : l'entropie est une mesure du désordre.

Pour la réaction $\sum_i \nu_i A_i = 0$ ci-dessous, on fournit une table :

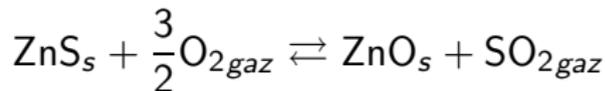


Espèces	S° en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
ZnS _s	58
ZnO _s	44
O _{2gaz}	205
SO _{2gaz}	249

$$\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S_{A_i}^\circ$$

Entropie standard de réaction

La réaction de référence est :



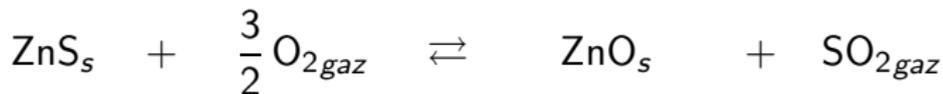
L'entropie standard de réaction se calcule selon :

$$\Delta_r S^\circ = S_{\text{ZnO}_s}^\circ + S_{\text{SO}_{2\text{gaz}}}^\circ - \left(S_{\text{ZnS}_s}^\circ + \frac{3}{2} S_{\text{O}_{2\text{gaz}}}^\circ \right)$$

On trouve : $\Delta_r S_{298\text{K}}^\circ = -72,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ à $T = 298 \text{ K}$.

On notera que, puisque la pression est bloquée,
 $\Delta_r S^\circ = \Delta_r S^\circ(T)$ n'est fonction que de la température T .

Avancement de la réaction



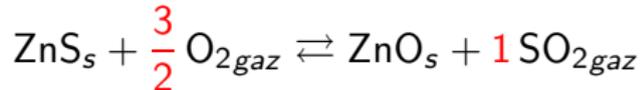
$t = 0$	2 mol	4,5 mol	$\xi_i = 0$	0
t_{qq}	$2 - \xi$	$4,5 - \frac{3}{2}\xi$	ξ	ξ
t_{fin}	0	1,5 mol	$\xi_f = 2 \text{ mol}$	2 mol

On peut évaluer la variation d'entropie au cours du processus référence à T :

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

Avec, ici, $\xi_i = 0 \text{ mol}$ et $\xi_f = 2 \text{ mol}$ si l'on suppose la réaction comme quantitative (totale...).

Pour la réaction référence :



À la température $T = 298 \text{ K}$, on trouve :

$$\Delta S^\circ = \Delta_r S^\circ (\xi_f - \xi_i) = \Delta_r S^\circ \times 2 = -145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Le signe de ΔS° est lié à celui de $\Delta_r S^\circ$. Il indique une diminution du désordre au cours du processus à relier au fait que l'on a un solide de chaque côté avec des entropies molaires standard dans la même gamme et que, dans le même temps, le nombre de moles de gaz diminue. Pour l'évaluer, on se reportera à :

$$\Delta_r n_{\text{gaz}} = \sum_i \nu_i^{\text{gaz}} = 1 - \frac{3}{2} = -\frac{1}{2} < 0$$

Grandeurs tabulées

Pour les enthalpies, on ne trouve pas les enthalpies molaires standard dans des tables ! Mais plutôt les enthalpies molaires standard de formation notées $\Delta_f H^\circ$. Par exemple, à la température $T = 298 \text{ K}$, on trouvera :

Espèces	$\Delta_f H^\circ$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Zn_s	0
Zn_{liq}	7
Zn_{gaz}	121

Convention : $\Delta_f H^\circ = 0$ pour un corps simple dans son état standard

Autres exemples à 298 K : $\Delta_f H_{\text{O}_2, \text{gaz}}^\circ = 0$, $\Delta_f H_{\text{H}_2, \text{gaz}}^\circ = 0$,
 $\Delta_f H_{\text{Fe}_s}^\circ = 0 \dots$

Bilan enthalpique

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

L'étude s'effectue à pression fixée $p = p^\circ$, on a :

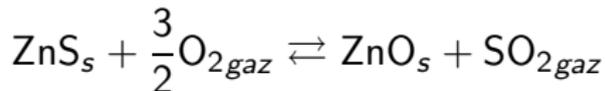
$$\Delta H = \Delta H^\circ = Q$$

Sur le processus $\text{Zn}_s \rightleftharpoons \text{Zn}_{liq}$, pour une mole d'avancement ($\xi_f - \xi_i = 1 \text{ mol}$), il faut fournir 7 kJ.

On considère toujours la formation des corps simples ou des corps composés comme issue des corps simples qui le constituent.

Pour passer à une mole de zinc à l'état gaz depuis le solide, il faut fournir 121 kJ. Par contre, on comprendra facilement que, pour passer du zinc liquide au zinc gaz, il faut 114 kJ pour une mole de zinc.

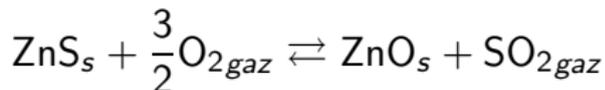
Loi de Hess



Espèces	$\Delta_f H^\circ$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
ZnS _s	-203
ZnO _s	-348
O _{2gaz}	0
SO _{2gaz}	-297

Loi de Hess

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_{A_i}^\circ$$



$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ_{\text{ZnO}_s} + \Delta_f H^\circ_{\text{SO}_{2\text{gaz}}} - \left(\Delta_f H^\circ_{\text{ZnS}_s} + \frac{3}{2} \Delta_f H^\circ_{\text{O}_{2\text{gaz}}} \right)$$

On trouve : $\Delta_r H^\circ_{298\text{K}} = -442 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à $T = 298 \text{ K}$.

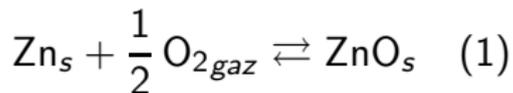
On notera que, puisque la pression est bloquée,
 $\Delta_r H^\circ = \Delta_r H^\circ(T)$ n'est fonction que de la température T .

Pour un avancement $(\xi_f - \xi_i)$, $\Delta H = \Delta_r H^\circ \times (\xi_f - \xi_i) = Q$.

- La réaction dégage de l'énergie $Q < 0$: $\Delta_r H^\circ < 0$, elle est **EXOTHERMIQUE**
- La réaction absorbe de l'énergie $Q > 0$: $\Delta_r H^\circ > 0$, elle est **ENDOTHERMIQUE**

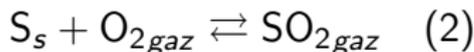
Réaction standard de formation

La réaction standard de formation correspond d'une part à la formation d'un corps simple dans un état différent de l'état standard comme pour le passage du zinc solide au zinc liquide et d'autre part à la formation d'un corps composé à partir des corps simples dans leur état standard comme :

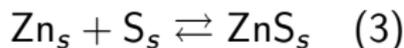


On peut calculer l'enthalpie standard de cette réaction qui est l'enthalpie standard de formation de ZnO_s grâce aux enthalpies molaires notée h_{A_i} selon :

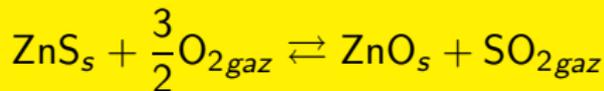
$$\Delta_r H_1^\circ = \Delta_f H_{\text{ZnO}_s}^\circ = h_{\text{ZnO}}^\circ - \left(h_{\text{Zn}}^\circ + \frac{1}{2} h_{\text{O}_2}^\circ \right)$$



$$\Delta_r H_2^\circ = h_{SO_2}^\circ - (h_S^\circ + h_{O_2}^\circ) = \Delta_f H_{SO_{2gaz}}^\circ$$



$$\Delta_r H_3^\circ = \Delta_f H_{ZnS_s}^\circ = h_{ZnS}^\circ - (h_{Zn}^\circ + h_S^\circ)$$



Combinaison linéaire (1) + (2) - (3)

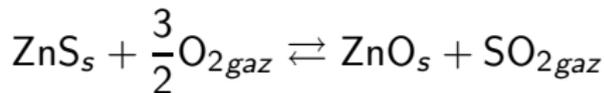
Cela justifie la loi de Hess : $\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_{A_i}^\circ$

En général, l'énergie interne ne fait pas partie des grandeurs tabulées. On la déduit de l'enthalpie par la loi :

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

$$\text{avec } \Delta_r n_{\text{gaz}} = \sum_i \nu_i^{\text{gaz}}$$

Pour la réaction :



On a $\Delta_r H^\circ = -442 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à $T = 298 \text{ K}$ et $\Delta_r n_{\text{gaz}} = -\frac{1}{2}$

d'où $\Delta_r n_{\text{gaz}} RT \simeq 1,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \ll \Delta_r H^\circ$

Souvent on confondra $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r U^\circ$ car les valeurs sont très voisines d'où le peu d'intérêt porté à l'énergie interne.

Démonstration

Par définition $H = U + PV$, on peut écrire :

$$\left. \frac{\partial H}{\partial \xi} \right|_{T, p^\circ} = \left. \frac{\partial U}{\partial \xi} \right|_{T, p^\circ} + \left. \frac{\partial (pV)}{\partial \xi} \right|_{T, p^\circ}$$

d'où

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r U^\circ + \left. \frac{\partial (pV)}{\partial \xi} \right|_{T, p^\circ}$$

Pour les phases condensées, on néglige leur contribution au produit pV . On ne conserve que les gaz supposés parfaits pour lesquels on écrit $pV = n_{\text{gaz}}RT$. On a donc :

$$\left. \frac{\partial (pV)}{\partial \xi} \right|_{T, p^\circ} = \left. \frac{\partial n_{\text{gaz}}}{\partial \xi} \right|_{T, p^\circ} RT = \Delta_r n_{\text{gaz}} RT$$

Lois de Kirchhoff

À pression constante, on sait que l'on a :

$$dH = c_p dT \quad \text{et aussi} \quad dH = T dS \quad \text{d'où} \quad dS = \frac{c_p}{T} dT$$

Ces relations appliquées à chaque entité présente dans un bilan référence conduisent aux lois de Kirchhoff :

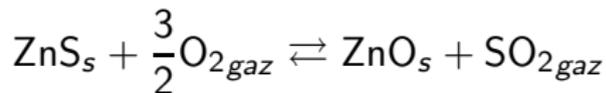
$$\frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} = \Delta_r c_p^\circ \quad \text{et} \quad \frac{d\Delta_r S^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r c_p^\circ}{T}$$

$$\text{avec} \quad \Delta_r c_p^\circ = \sum_i \nu_i c_{p,A_i}^\circ$$

Ces relations sont hors programme.

Enthalpie

Les tables thermodynamiques fournissent les valeurs des c_{p,A_i}° , on peut calculer $\Delta_r c_p^\circ$ que l'on suppose indépendant de la température. Pour la réaction :



On a $\Delta_r c_p^\circ = -9,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. On applique la première loi de Kirchhoff :

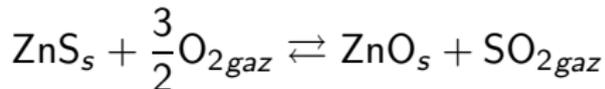
$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H_{298\text{K}}^\circ + \Delta_r c_p^\circ(T - 298)$$

Pour $T = 1298 \text{ K}$, on trouve que :

$$\Delta_r H_{1298\text{K}}^\circ = -451,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \simeq \Delta_r H_{298\text{K}}^\circ = -442 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Entropie

Toujours pour la réaction :



On a $\Delta_r c_p^\circ = -9,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. On applique la seconde loi de Kirchhoff :

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

Pour $T = 1298 \text{ K}$, on trouve que :

$$\Delta_r S_{1298\text{K}}^\circ = -86,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On avait $\Delta_r S_{298\text{K}}^\circ = -72,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Il ne faut pas oublier qu'un intervalle de température de 1000 K est important.

L'approximation d'Ellingham consiste à écrire que :

$\Delta_r H^\circ$ est indépendant de la température T

$\Delta_r S^\circ$ est indépendant de la température T

La plupart du temps, les données sont fournies à $T = 298 \text{ K}$,
on aura donc :

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

Conditions et protocole

- Pression extérieure fixée
- Conditions adiabatiques
- Loi bilan : $\Delta H = Q_p = 0$
- H est une fonction d'état : on imagine un chemin fictif.

Pour aboutir, il faut être méthodique :

- Écrire l'équation-bilan de la réaction
- Construire un tableau d'avancement (conditions initiales)
- Faire le bilan des entités présentes après réaction
- Traduire la montée de température

Grandeurs
standard de
réaction

JR Seigne
MP*,
Clemenceau
Nantes

Grandeurs
molaires

Grandeurs de
réaction

Grandeurs
standard

État standard

Entropie standard de
réaction

Enthalpie standard
de réaction

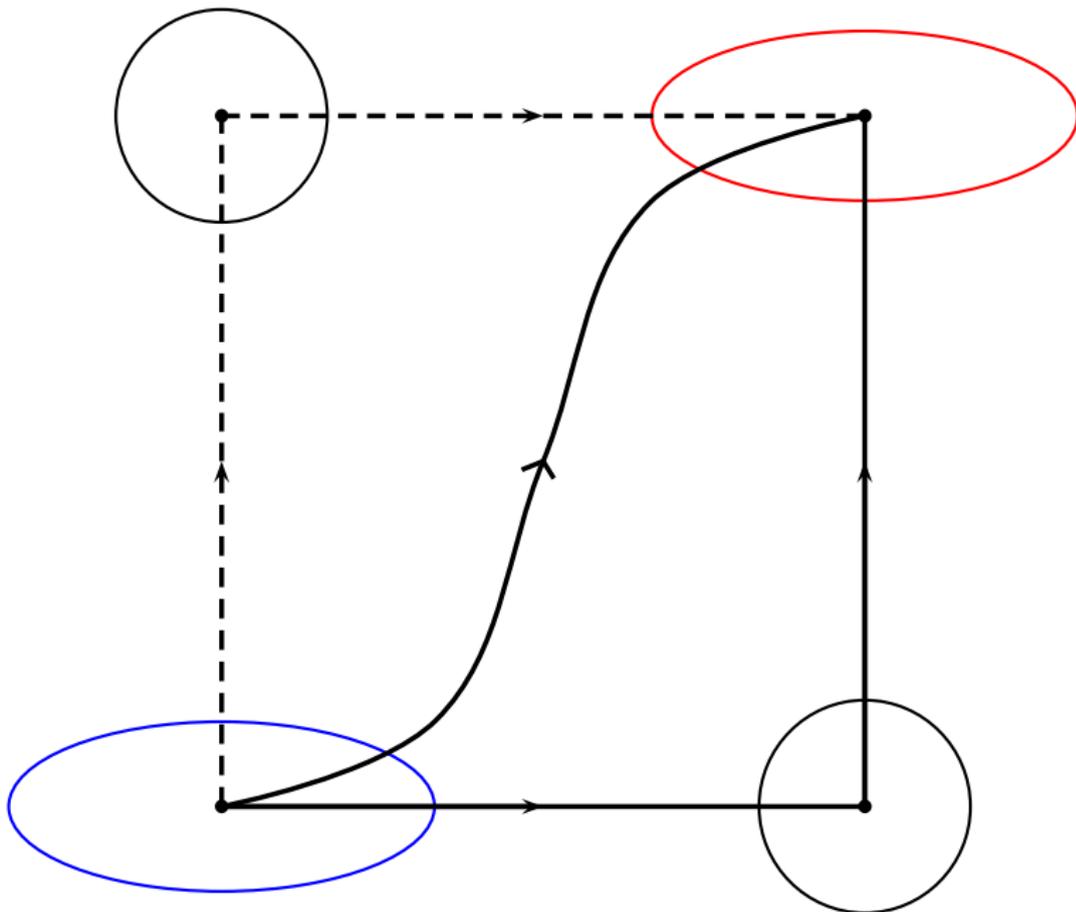
Énergie interne
standard de réaction

Influence de la
température

Lois de Kirchhoff

Approximation
d'Ellingham

Température
de flamme



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 :

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

$\Delta_f H^\circ$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

c_p° en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$