

Th6b - Bilans enthalpiques pour des systèmes sièges de réactions chimiques

La plupart des réactions chimiques s'effectuent à la pression ambiante. L'enthalpie sera donc la fonction d'état adaptée pour décrire les transferts thermiques entre un système fermé siège d'une réaction chimique et l'extérieur.

I. Bilans enthalpiques

I.1. Transfert thermique monobare

On considère un système fermé, évoluant de manière monobare avec équilibre en pression avec l'extérieur dans l'état initial et dans l'état final, au sein duquel se produit une réaction chimique représentée par l'équation bilan :

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

Si on suppose que seules les forces de pression travaillent, on peut exprimer le transfert thermique Q_P algébriquement reçu par le système sous la forme :

$$Q_P = \Delta H$$

$$\left\{ \begin{array}{ll} \text{si } \Delta H > 0 & \text{la réaction est } \mathbf{endothermique} \\ \text{si } \Delta H < 0 & \text{la réaction est } \mathbf{exothermique} \\ \text{si } \Delta H = 0 & \text{la réaction est } \mathbf{athermique} \end{array} \right.$$

On souhaite pouvoir calculer cette variation d'enthalpie ΔH en la reliant à des grandeurs tabulées.

I.2. Enthalpie molaire

On définit l'enthalpie molaire d'un corps pur i par la grandeur $H_{i,m}$ telle que n_i moles de ce corps pur possèdent, à la température T et à la pression P une enthalpie :

$$H_i(T, P) = n_i H_{i,m}(T, P)$$

L'unité SI de l'enthalpie molaire $H_{i,m}(T, P)$ est le $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$.

On considère à présent un mélange de corps purs (par exemple un mélange de réactifs). Si ce mélange est **idéal** alors l'enthalpie totale de ce mélange est la somme des enthalpies de chacun de ses constituants pris séparément :

$$H = \sum_i H_i(T, P) = \sum_i n_i H_{i,m}(T, P)$$

L'enthalpie du mélange dépend de la température T , de la pression P et des nombres de moles n_i de chacun des constituants : $H = H(T, P, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_N)$.

I.3. Enthalpie molaire standard

On définit, pour chaque constituant d'un système, un état particulier appelé **état standard** pour lequel :

- la pression est égale à $P^\circ = 1 \text{ bar}$
- la température est celle du système étudié
- l'état physique pour chaque constituant est le même que celui qu'il a dans le système, soit
 - pour un composé gazeux : le gaz parfait pur, de même formule chimique
 - pour un composé solide ou liquide : le composé pur dans l'état solide ou liquide.

On notera l'**enthalpie molaire standard** d'un constituant i sous la forme $H_{i,m}^\circ(T)$.

La pression standard étant fixée à 1 bar, l'enthalpie molaire standard ne dépend que de la température.

II. Enthalpie de réaction

II.1. Définition

Soit un système fermé comportant N constituants susceptibles de réagir entre eux via l'équation bilan $\sum_i \nu_i A_i = 0$. Son enthalpie est fonction de T , P et de la composition du système. On note n_i le nombre de moles du constituant i . On a $H = H(T, P, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_N)$. On calcule la différentielle :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, n_j} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T, n_j} dP + \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} dn_i$$

Or les nombres de moles des différents constituants ne sont pas indépendants :

$$dn_i = \nu_i d\xi$$

avec ξ l'avancement de la réaction. Ainsi, on se ramène à trois variables : $H = H(T, P, \xi)$. On a :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, \xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T, \xi} dP + \left[\sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} \nu_i \right] d\xi$$

On définit l'**enthalpie de réaction** $\Delta_r H$ par $\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, P}$.

L'enthalpie H étant une grandeur extensive et ξ étant homogène à une quantité de matière, $\Delta_r H$ est **une grandeur intensive** dont l'unité SI est le $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

On a $\Delta_r H = \sum_i \nu_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i}$

Or, pour un mélange idéal $H = \sum_i n_i H_{i,m}(T, P)$, avec $H_{i,m}(T, P)$ l'enthalpie molaire du constituant i .

D'où

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P} = H_{i,m}(T, P).$$

On en déduit

$$\Delta_r H = \sum_i \nu_i H_{i,m}(T, P) = \Delta_r H(T, P)$$

On peut définir de même l'**enthalpie standard de réaction** :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i H_{i,m}^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T)$$

Pour des mélanges idéaux de gaz parfaits (pour lesquels l'enthalpie ne dépend que de la température) ou des phases condensées (pour lesquelles en première approximation l'enthalpie ne dépend que de la température) on pourra considérer :

$$\Delta_r H(T, P) \simeq \Delta_r H^\circ(T)$$

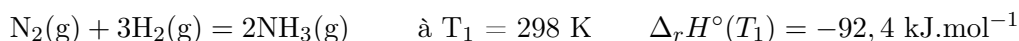
On confondra les deux par la suite. L'unité SI de $\Delta_r H^\circ$ est le $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ mais elle est souvent donnée en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

II.2. Variation de $\Delta_r H^\circ(T)$ avec la température

$$\frac{d\Delta_r H^\circ}{dT}(T) = \sum_i \nu_i \frac{dH_{i,m}^\circ}{dT}(T) = \sum_i \nu_i C_{Pm,i}^\circ(T)$$

avec $C_{Pm,i}^\circ(T)$ la capacité thermique molaire standard ($P = P^\circ = 1 \text{ bar}$) du constituant i . En général, on se place sur des intervalles de température où $C_{Pm,i}^\circ(T)$ peut être considéré comme constant.

Exercice d'application :



Données :

	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{NH}_3(\text{g})$
$C_{Pm,i}^\circ (\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$	29,1	28,8	35,7

Calculer $\Delta_r H^\circ(T_2)$ pour $T_2 = 400 \text{ K}$.

$$\sum_i \nu_i C_{Pm,i}^\circ = 2 \times 35,7 - 29,1 - 3 \times 28,8 = -44,1 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$\text{À } T_2 = 400 \text{ K} : \Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \left(\sum_i \nu_i C_{Pm,i}^\circ \right) (T_2 - T_1)$$

$$\Delta_r H^\circ(T_2) = -92,4 \cdot 10^3 - 44,1(400 - 298) = -96,9 \cdot 10^3 \text{ J.mol}^{-1} = -96,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Attention aux unités : penser à exprimer $\Delta_r H^\circ$ en J.mol^{-1} .

La variation de $\Delta_r H^\circ(T)$ avec la température est relativement faible :

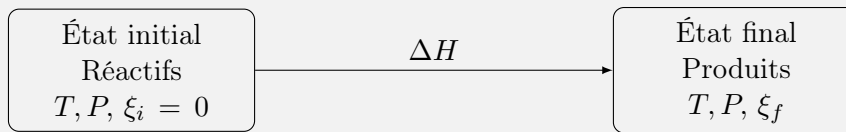
$$\frac{\Delta_r H^\circ(T_2) - \Delta_r H^\circ(T_1)}{\Delta_r H^\circ(T_1)} \times 100 = 4,9\%$$

C'est la raison pour laquelle l'influence de la température sur l'enthalpie standard de réaction est souvent négligée. Cette approximation est connue sous le nom d'**approximation d'Ellingham** :

L'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ est considérée comme constante sur tout intervalle de température où n'intervient pas de changement d'état.

II.3. Expression de ΔH

On considère un système fermé siège d'une réaction chimique évoluant de manière monobare avec équilibre en pression avec l'extérieur dans l'état initial et dans l'état final.



L'enthalpie étant une fonction d'état on peut choisir un chemin isotherme, isobare pour aller de l'état initial à l'état final. La différentielle :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,\xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T,\xi} dP + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} d\xi$$

devient, à température fixée ($dT = 0$) et pression fixée ($dP = 0$) :

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

d'où, en considérant $\Delta_r H(T, P) \simeq \Delta_r H^\circ(T)$

$$dH = \Delta_r H^\circ(T) d\xi$$

On intègre ensuite, à T fixée :

$$\Delta H = \int_0^{\xi_f} \Delta_r H^\circ(T) d\xi = \Delta_r H^\circ(T)(\xi_f - 0)$$

$$\Delta H = \Delta_r H^\circ(T)\xi_f$$

Comme on opère à pression constante on peut exprimer le transfert thermique **reçu** par le système {contenu du réacteur} :

$$Q_P = \Delta H = \Delta_r H^\circ(T)\xi_f$$

ainsi $\left\{ \begin{array}{ll} \text{si } \Delta_r H^\circ > 0 & \text{la réaction est } \mathbf{endothermique} \\ \text{si } \Delta_r H^\circ < 0 & \text{la réaction est } \mathbf{exothermique} \\ \text{si } \Delta_r H^\circ = 0 & \text{la réaction est } \mathbf{athermique} \end{array} \right.$

Remarque : pour $\xi_i \neq 0$ on aurait $Q_P = \Delta H = \int_{\xi_i}^{\xi_f} \Delta_r H^\circ(T) d\xi = \Delta_r H^\circ(T)(\xi_f - \xi_i)$

Si on néglige la variation de $\Delta_r H^\circ(T)$ avec la température on écrira simplement :

$$Q_P = \Delta H = \Delta_r H^\circ \xi_f$$

Retenir :

On peut exprimer le bilan enthalpique, pour un système siège d'une réaction chimique évoluant d'un état $(T, P, \xi_i = 0)$ vers un état $(T, P, \xi = \xi_f)$:

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

Il reste un dernier détail à régler (*et après promis c'est fini!*) : comment calculer $\Delta_r H^\circ$?

III. Enthalpie standard de formation

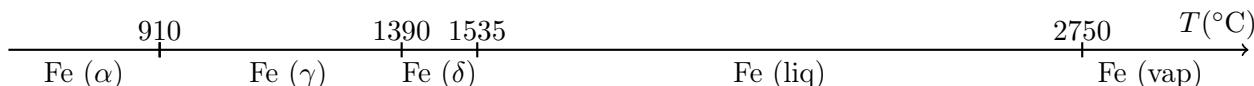
Le calcul de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ nécessite la connaissance de grandeurs tabulées. Ces grandeurs ne sont pas les enthalpies molaires standard $H_{m,i}^\circ$ ($\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i H_{m,i}^\circ$) mais les enthalpies standard de formation $\Delta_f H^\circ$ définies à partir d'une réaction particulière : la réaction standard de formation.

III.1. État standard de référence

L'**état standard de référence** d'un élément à la température T est l'état standard de sa phase la plus stable à cette température.

Exemple : cas du Fer.

À l'état solide le fer existe sous différentes formes cristallines. Sa température de fusion sous 1 bar est de 1535°C et sa température de vaporisation 2750°C . Son état standard de référence dépend donc de la température :



Exceptions :

- pour les corps simples dont la température d'ébullition sous 1 bar est inférieure à 25°C , l'état standard de référence à toute température est l'état standard du gaz diatomique. C'est le cas pour O_2 , N_2 , H_2 , Cl_2 ...
- l'état standard de référence du carbone est, quelle que soit la température, l'état standard du carbone graphite.

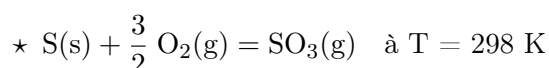
En résumé, on a pour toute température :

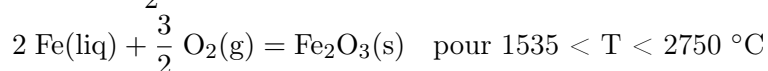
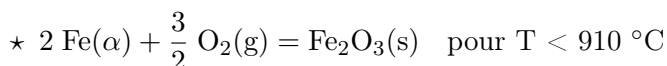
Élément	C	H	O	N	F	Cl	Br	I
État standard de référence	$\text{C}_{\text{graphite}}$	$\text{H}_{2(\text{g})}$	$\text{O}_{2(\text{g})}$	$\text{N}_{2(\text{g})}$	$\text{F}_{2(\text{g})}$	$\text{Cl}_{2(\text{g})}$	$\text{Br}_{2(\text{l})}$	$\text{I}_{2(\text{s})}$

III.2. Réaction standard de formation

La **réaction standard de formation** d'une espèce chimique, à la température T , est la réaction au cours de laquelle *une* mole de l'espèce chimique est formée dans son état standard à partir des corps simples correspondant aux éléments qui la constituent pris dans leur état standard de référence, à la température T .

Exemples de réactions standard de formation :





III.3. Enthalpie standard de formation

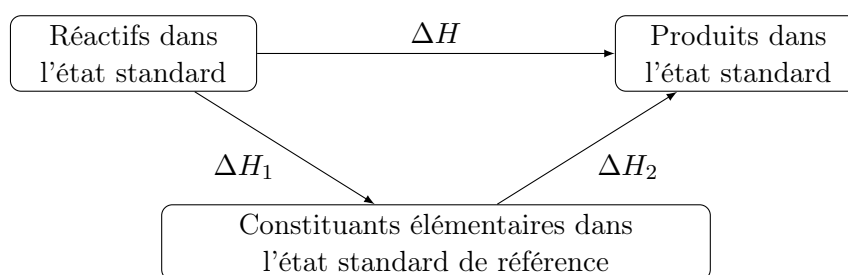
L'enthalpie standard de formation d'une espèce chimique, à la température T , notée $\Delta_f H^\circ$, est l'enthalpie standard de la réaction standard de formation de cette espèce chimique à la température T .

Conséquence : l'enthalpie standard de formation d'un corps simple pris dans son état standard de référence est nulle.

III.4. Calcul d'une enthalpie standard de réaction

L'enthalpie standard de réaction peut se calculer à l'aide des enthalpies standard de formation. On envisage le cycle suivant, pour lequel :

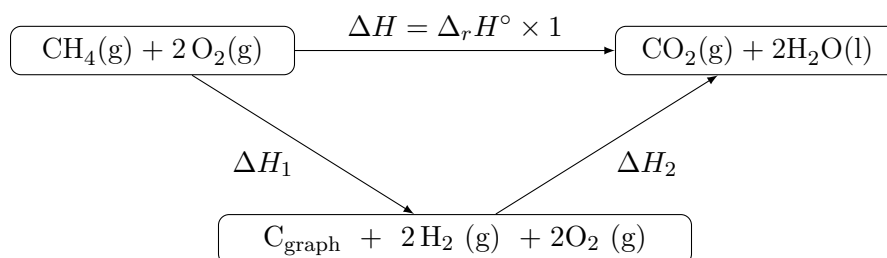
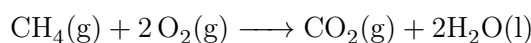
- dans l'étape 1 : on décompose les réactifs en leurs constituants élémentaires
- dans l'étape 2 : on reconstitue les produits à partir de leurs constituants élémentaires



L'enthalpie étant une fonction d'état : $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$.

Exemple :

On considère la réaction durant laquelle 1 mol de CH_4 réagit avec 2 mol de O_2 pour donner 1 mol de CO_2 et 2 mol de H_2O . On a donc $\xi_f = 1$ mol.



$$\Delta H_1 = -\Delta_f H^\circ(\text{CH}_4(\text{g}))$$

$$\Delta H_2 = \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) + 2\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l}))$$

$$\Delta_r H^\circ = \Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) + 2\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4(\text{g}))$$

On peut généraliser le résultat obtenu.

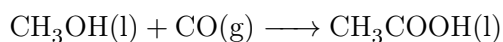
Loi de Hess :

L'enthalpie standard de la réaction $\sum_i \nu_i A_i = 0$ se calcule à partir de l'enthalpie standard de formation de chacun des réactants par la formule :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ$$

Exercice d'application

Déterminer à 25°C l'enthalpie standard de la réaction de carbonylation du méthanol selon l'équation bilan :



On donne les enthalpies standard de formation $\Delta_f H^\circ$ à 25°C en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$:

CO (g)	CH ₃ OH (l)	CH ₃ COOH (l)
-110,5	-239,0	-456,2

Solution :

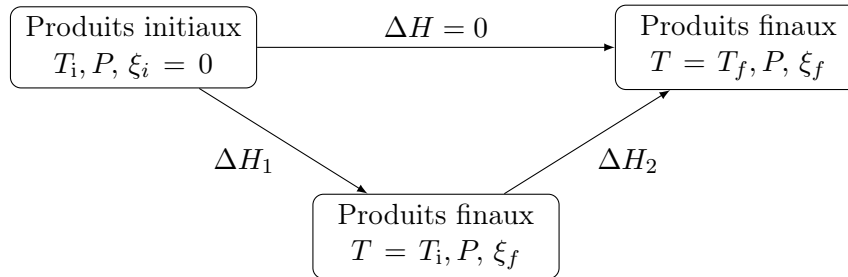
En utilisant la loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) - \Delta_f H^\circ(\text{CO}) = -106,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

IV. Calcul d'une température de flamme

On considère un système siège d'une réaction de combustion se déroulant à pression constante. On cherche à déterminer la température maximale atteinte lorsqu'on suppose de plus la transformation adiabatique (cela revient à négliger les pertes thermiques avec l'extérieur).

La transformation étant adiabatique isobare $\Delta H = 0$.



L'enthalpie étant une fonction d'état, on choisit un chemin permettant de calculer ΔH .

Étape 1 : la réaction se produit sous la pression P , à la température T_i ¹ :

$$\Delta H_1 = \Delta_r H^\circ \xi_f$$

Étape 2 : Échauffement à pression constante, des produits de la réaction.

$$\Delta H_2 = \int_{T_i}^{T_f} \sum_j n_j C_{Pm,j} dT$$

En général, on opère sous la pression standard $P = P^\circ = 1 \text{ bar}$ et on prend $C_{Pm,j} = C_{Pm,j}^\circ$. Si on opère à une pression P différente de P° l'égalité reste valable si on néglige l'influence de la pression $C_{Pm,j}(T, P) \simeq C_{Pm,j}(T, P_0) \simeq C_{Pm,j}^\circ(T)$.

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$$

$$\Delta_r H^\circ \xi_f + \int_{T_i}^{T_f} \sum_j n_j C_{Pm,j}^\circ dT = 0$$

On obtient une équation en T_f . Si les capacités thermiques à pression constante sont constantes dans l'intervalle de températures considéré :

$$\Delta_r H^\circ \xi_f + \left[\sum_j n_j C_{Pm,j}^\circ \right] (T_f - T_i) = 0$$

Attention, dans le cas d'une combustion dans l'air, l'azote n'intervient pas dans la réaction mais on doit tenir en compte dans le bilan enthalpique.

1. si on détaille l'approximation effectuée : $\Delta H_1 = \Delta_r H(T_i, P) \xi_f \simeq \Delta_r H^\circ(T_i) \xi_f \simeq \Delta_r H^\circ \xi_f$

Exercice d'application

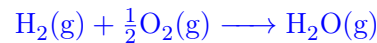
- Calculer, à l'aide du modèle adiabatique, la température de flamme atteinte lors de la combustion isobare d'un mélange stœchiométrique de dihydrogène gazeux (la réaction est supposée totale) initialement à la température $T_i = 298$ K.
- Reprendre le calcul dans le cas où le dioxygène est remplacé par de l'air, le dioxygène étant toujours dans les proportions stœchiométriques.

Données :

- enthalpie standard de formation de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ à 298 K : $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = -241,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- capacités thermiques molaires standard à pression constante :
 $C_{Pm}^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = 33,6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $C_{Pm}^\circ(\text{N}_2(\text{g})) = 29,1 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
- on rappelle que l'air est constitué de 20% de dioxygène et de 80% de diazote.

Solution :

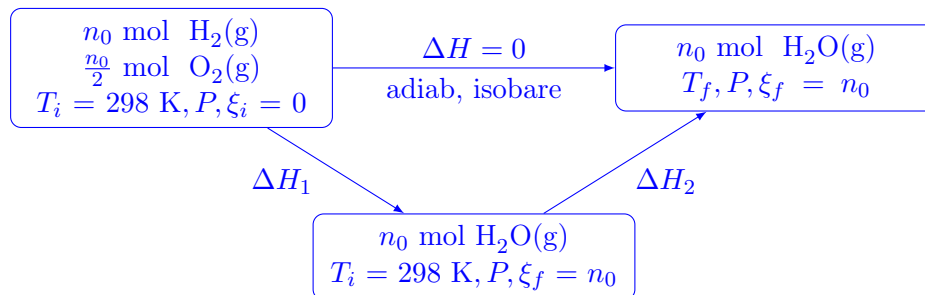
- On écrit la réaction



	H_2	$+$	$\frac{1}{2}\text{O}_2$	\longrightarrow	H_2O
Etat. initial ($\xi_I = 0$)	n_0		$\frac{n_0}{2}$		0
Etat final ($\xi_F = n_0$)	0		0		n_0

D'après la loi de Hess, l'enthalpie standard de réaction à 298 K vaut

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) - \underbrace{\Delta_f H^\circ(\text{H}_2(\text{g}))}_{=0} - \underbrace{\frac{1}{2}\Delta_f H^\circ(\text{O}_2(\text{g}))}_{=0} = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = -241,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$$

avec

$$\Delta H_1 = n_0 \Delta_r H^\circ$$

$$\Delta H_2 = n_0 C_{Pm}^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))(T_f - T_i)$$

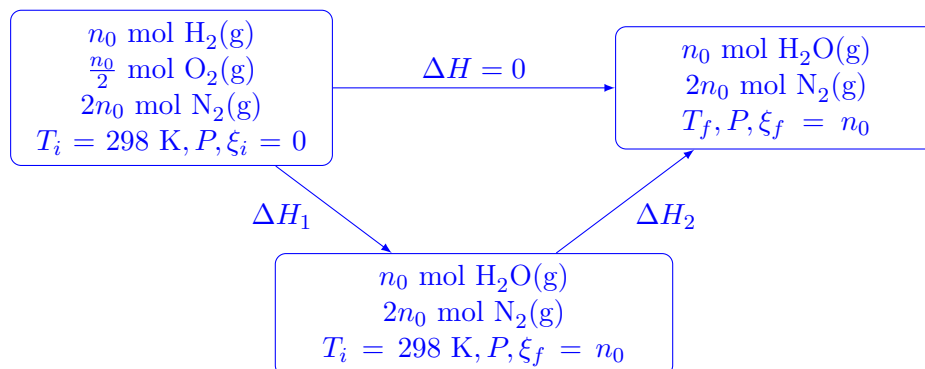
d'où

$$0 = n_0 (\Delta_r H^\circ + C_{Pm}^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))(T_f - T_i))$$

$$T_f = T_i - \frac{\Delta_r H^\circ}{C_{Pm}^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))}$$

A.N. $T_f = 7494$ K

2. On tient compte de la présence de l'azote de l'air



ΔH_1 est inchangé.

$$\Delta H_2 = n_0 C_{Pm}^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))(T_f - T_i) + 2n_0 C_{Pm}^\circ(\text{N}_2(\text{g}))(T_f - T_i)$$

$$\Delta H = 0 = y_{\text{O}_2} [\Delta_r H^\circ + (C_{Pm}^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) + 2C_{Pm}^\circ(\text{N}_2(\text{g}))(T_f - T_i)]$$

$$T_f = T_i - \frac{\Delta_r H^\circ}{C_{Pm}^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) + 2C_{Pm}^\circ(\text{N}_2(\text{g}))}$$

A.N. $T_f = 2932 \text{ K}$

Le diazote de l'air utilise une partie non négligeable de l'énergie produite par la réaction pour s'échauffer. La température finale atteinte en présence de diazote est donc plus faible.

Bilans enthalpiques	
Enthalpie standard de réaction	Effectuer un bilan de matière lors d'une réaction chimique. Évaluer la température atteinte par un système siège d'une transformation chimique supposée isobare et réalisée dans un réacteur adiabatique.