

# Grandeurs molaires, état standard et grandeurs de réactions

## I. Grandeur molaires

### 1. Définition

La grandeur molaire  $X_m$  relative à une grandeur extensive est le quotient de cette grandeur par la quantité de matière  $n$ .

$$X_m = X/n$$

### 2. Exemples usuels

$V_m$  : volume molaire d'un GP

$$V_m = V/n = RT/P \text{ L.mol}^{-1}$$

$M$  : masse molaire

$$M = m/n \text{ g.mol}^{-1}$$

$Cp_m$  capacité calorifique molaire à pression constante

$$Cp_m = Cp \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Remarque : la concentration molaire par exception ne correspond pas à cette définition.

### 3. Propriété

Une grandeur molaire est une grandeur intensive puisque c'est le rapport de deux grandeurs extensives.

## II. Etat standard

L'état standard est un état de référence conventionnel (presque toujours hypothétique).

### 1. Pression de référence ou pression standard

On fait jouer un rôle privilégié à une pression de référence particulière appelée pression standard  $P^0$  dont la valeur vaut  $P^0 = 1\text{bar} = 10^5 \text{ Pa}$  (exactement).

Remarque : les réactions chimiques ont presque toujours lieu à la pression atmosphérique, valeur proche de  $P^0$ .

### 2. Etat standard d'un constituant

Les états standard d'un constituant sont des états particuliers choisis conventionnellement. Quelque soit l'état physique d'un constituant, l'état standard se rapporte à  $P^0$  et à une température qu'il faut préciser.

a) Constituant gazeux (pur ou dans un mélange)

= GP à même température sous  $P^0$

b) Constituant liquide ou solide (pur ou dans un mélange)

= constituant pur dans même état physique à même température sous  $P^0$

Rq : la notion d'ES d'un constituant à  $T$  n'implique pas que l'état physique de ce constituant soit le plus stable à cette  $T$ .

### 3. Etat standard de référence

Les éléments sont des constituants à partir desquels tous les édifices chimiques peuvent être formés. A un élément peut correspondre plusieurs corps simples (corps pur constitué d'un seul élément chimique) ex O :  $O_2$ ,  $O_3$ . Il est donc nécessaire de préciser la notion d'ES et on introduit la notion d'ES de référence d'un élément.

Cas général : L'ES de référence d'un élément à  $T$  est l'ES du corps simple dans l'état physique le plus stable à cette  $T$ .

**Cas particuliers :**

Elément	F	Cl	Br	I	H	S	P	C	Na	N	O
Corps pur simple	$F_2$	$Cl_2$	$Br_2$	$I_2$	$H_2$	$S_8$	$P_4$	$C_{graphite}$	Na	$N_2$	$O_2$
Etat physique sous $p^0$	(g)	(g)	(l)	(s)	(g)	(s)	(s)	(s)	(s)	(g)	(g)

Rq :

- A toute T, Carbone : C solide sous forme graphite
- Pour Na pour T>Teb : GP Na(g)
- Pour S pour T>Teb : GP S<sub>2</sub>(g)
- Pour P pour T>Teb : GP P<sub>2</sub>(g)

### III. Grandeurs molaires standard

#### 1. Définition

On appelle grandeur molaire standard d'un constituant la valeur de la grandeur molaire de ce constituant pris à l'état standard c'est-à-dire sous P°. Notation X(m)<sup>0</sup>

#### 2. Exemples

##### a) Capacité calorifique molaire standard

C<sub>p</sub><sup>0</sup> J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>    C<sub>v</sub><sup>0</sup> J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>  
 Caractéristique de la nature du corps  
 Quelques dizaines de J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>  
 Cas des GP : C<sub>p</sub><sup>0</sup> - C<sub>v</sub><sup>0</sup> = R  
 Cas des corps condensés (liquide, solide) C<sub>p</sub><sup>0</sup> = C<sub>v</sub><sup>0</sup> (car peu ou pas d'influence du volume)  
 Les tables donnent les valeurs de C<sub>p</sub><sup>0</sup> à 298K pour les corps purs et les ions.

Convention : C<sub>p</sub><sup>0</sup> (H<sup>+</sup><sub>aq</sub>) = 0 (toutes les caractéristiques standard de H<sup>+</sup><sub>aq</sub> sont nulles).  
Approximation : C<sub>p</sub><sup>0</sup>(298K) ≈ C<sub>p</sub><sup>\*</sup>(298K) ≈ C<sub>p</sub><sup>\*</sup>(T) ≈ C<sub>p</sub>    (\* pression autre que P<sup>0</sup>)

##### b) Enthalpie molaire standard

H<sup>0</sup> J.mol<sup>-1</sup>  
 Caractéristique d'un corps  
 De l'ordre des kJ/mol  
 H varie avec T (peu) : loi de Kirchhoff :  $dH/dT = Cp$   
 Ne varie pas avec P

Convention : H<sup>0</sup>(298K) = 0 pour tous les corps purs simples de même pour H<sup>+</sup>.

Pour trouver H<sup>0</sup>(T) on utilise la relation de Kirchhoff qu'on intègre :  
 $dH = CpdT$   
 $H^0(T) - H^0(298) = Cp^0 (T-298)$

### IV. Grandeurs de réaction

#### 1. Définition

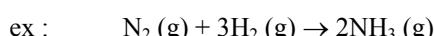
notée Δ<sub>r</sub>X J.mol<sup>-1</sup>                   $\Delta_rX = \left( \frac{\partial X}{\partial \xi} \right)_{T,P}$

#### 2. Energie interne de réaction et enthalpie de réaction

Par analogie : Δ<sub>r</sub>U =  $\left( \frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,P}$  et de même : Δ<sub>r</sub>H =  $\left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P}$  en J.mol<sup>-1</sup>

#### 3. Relation entre grandeur molaire et grandeur de réaction

$$\Delta_rX = \sum v_k X_k - \sum v_i X_i \text{ ou } \Delta_rX = \sum v_i X_i \quad \text{avec } v_i > 0 \text{ si produit et } < 0 \text{ si réactif}$$



$$\Delta_rH = 2H_{NH_3} - H_{N2} - 3H_{H2}$$

L'enthalpie de réaction est la différence entre les enthalpies molaires des produits et de celles des réactifs, affectés des coefficients stœchiométriques de l'équation-bilan .

#### 4. Grandeur standard de réaction

Lorsque toutes les espèces présentes dans le milieu réactionnel sont dans leur état standard, on peut définir une énergie interne standard de réaction  $\Delta_r U^0$  et une grandeur standard de réaction  $\Delta_r X^0$  :

$$\Delta_r X^0 = \sum v_k X_k^0 - \sum v_i X_i^0$$

$X_i^0$  grandeur standard de réaction du constituant

Ex :  $\Delta_r H^0 = 2H_{NH_3(g)}^0 - H_{N_2(g)}^0 - 3H_{H_2(g)}^0 = 2x-46,19 = -92,38 \text{ kJ/mol}$

Les  $H^0$  sont pris dans les tables.

#### 5. Influence de la température sur les grandeurs de réactions

Vu  $C_p = dH/dT$

$$C_p^0 = dH^0/dT$$

$$d\Delta_r H^0 / dT = d(\sum v_i H_i^0) / dT = \sum v_i C_p^0 = d\Delta_r C_p^0$$

Par intégration entre  $T_0$  et  $T$ , on obtient la relation de Kirchhoff :

$$\Delta_r H^0(T) - \Delta_r H^0(T_0) = \int_{T_0}^T \Delta_r C_p^0 dT$$

Si  $\Delta_r C_p^0$  indépendant de  $T$  alors :

$$\Delta_r H^0(T) - \Delta_r H^0(T_0) = \Delta_r C_p^0 (T - T_0)$$

Rq : attention si changement d'état d'un des constituants à  $T$ , à cette relation s'ajoutent des termes.

De même  $\Delta_r U^0(T) - \Delta_r U^0(T_0) = \int_{T_0}^T \Delta_r C_v^0 dT$

#### 6) Application au calcul des quantités de chaleur

Calcul de Qp:  $Q_p = \Delta H = \int \Delta_r H . d\xi$

Or  $\Delta_r H \approx \Delta_r H^0$  indépendant de  $\xi$  (éventuellement corrigée selon  $T$ ) :

$$Q_p = \Delta H \approx \Delta_r H^0 \cdot \xi_f$$

On écrit l'équation bilan. On calcule  $\Delta_r H^0$  à partir des tables ; éventuellement, on fait une correction de température. Compte-tenu des quantités de réactifs et éventuellement du taux de conversion, on calcule  $\xi_f$ . On en déduit  $Q_p$ .

Exemple :  $NH_4Cl(s) = NH_4^+(aq) + Cl^-(aq)$  (vu en TP).

$$\Delta_d H^0 (298K) = \Delta_f H^0 (NH_4^+ aq) + \Delta_f H^0 (Cl^- aq) - \Delta_f H^0 (NH_4Cl s)$$

$\Delta_f H^0$  définie dans prochain cours ,s'identifie à  $H^0$

$$\Delta_d H^0 (298K) = -132.5 - 167.2 + 315.4 = 15.7 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \text{endothermique}$$

$$\Delta_d H^0 (T \text{ labo}) = \Delta_d H^0 (298K) + \int_{298}^{T \text{ labo}} \Delta_r C_p^0 dT$$

Calorimétrie: condition adiabatique

$$\xi \Delta_d H^0 (298K) + C \Delta T = 0$$

Calcul de Qv:

Accès à  $\Delta_r H^0$  et application de  $\Delta_r H^0 = \Delta_r U^0 + \Delta v_{gaz} RT$

$$Q_v = \Delta_r U \approx \xi \Delta_r U^0$$