

## THERMOCHIMIE I

Ce chapitre de thermochimie a été rédigé à partir des ouvrages suivants :

- « **THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE** » de **Brénon, Audat, Busquet et Mesnil** (éditeur HACHETTE Supérieur)
- « **REACTION CHIMIQUE** » Collection **Prunet** (éditeur DUNOD)

## LES CHALEURS DE REACTION

*Le cours de thermodynamique physique a fait ressortir une grandeur d'état très importante : l'énergie interne U.*

*A partir de cette grandeur énergie interne, nous avons été amené à introduire une autre grandeur d'état, l'enthalpie  $H = U + p.V$  particulièrement utile pour des transformations s'effectuant à pression constante.*

*Nous allons ici appliquer ces notions au vaste domaine des réactions chimiques. C'est le domaine de la THERMOCHIMIE.*

*Plus précisément, nous allons utiliser ces grandeurs aux calculs de chaleurs de réaction, c'est à dire aux transferts thermiques ayant lieu lors des réactions.*

## I BASES NECESSAIRES POUR LA THERMOCHIMIE

### 1) Convention

Les systèmes considérés sont ici les réactifs et les produits de la réaction chimique. Nous reprenons les notations utilisées pour le cours sur les équilibres chimiques :

la réaction chimique est notée :  $0 = \sum_i \nu_i \cdot B_i$  (Eq)

où : -  $B_i$  est un constituant de la réaction (produit ou réactif)

-  $\nu_i$  est le nombre stœchiométrique algébrique

$\nu_i > 0$  pour un PRODUIT DE LA REACTION

$\nu_i < 0$  pour un REACTIF DE LA REACTION

**c'est pour rappeler cette convention que la réaction a été écrite comme dans (Eq)**

Dans la réaction ainsi écrite, le **système** est l'ensemble des réactifs et des produits :



Ce système peut être le siège d'un transfert thermique vers l'extérieur ou au contraire vers lui-même. Le thermochimiste dira :

- si le système fournit de la chaleur à l'extérieur, en gardant la convention adoptée dans le cours de physique :

**la quantité de chaleur Q libérée au cours de la réaction est négative**  
**Q < 0 REACTION EXOTHERMIQUE**

- si le système reçoit de la chaleur de l'extérieur, en gardant la convention adoptée dans le cours de physique :

**la quantité de chaleur Q nécessaire à la réaction est positive**  
 **$Q > 0$  REACTION ENDOTHERMIQUE**

- si le système n'a pas de transfert thermique :

**la quantité de chaleur est nulle**  
 **$Q = 0$  REACTION ATHERMIQUE**

## 2) Chaleur de réaction à volume constant, à pression constante

Ce sont deux cas très importants en pratique, puisqu'ils représentent la quasi-totalité des réactions ayant lieu.

### **a- réaction à volume constant :**

l'écriture du premier principe donne :  $dU = \delta W + \delta Q$ , et en se rappelant l'expression du travail des forces de pression :  $\delta W = -p.dV$ , on voit que celui-ci est nul et que par conséquent :

$$dU = \delta Q_V$$

l'indice « V » rappelant les conditions de volume constant...  
 ou encore, entre deux états (1) et (2) du système :

$$U_2 - U_1 = Q_V$$

### **b- réaction à pression constante :**

là encore, l'écriture du premier principe nous donne :  $dU = -p.dV + \delta Q_p$  soit encore  
 $dU + p.dV = \delta Q_p$  et pour finir  $d(U + p.V) = \delta Q_p$   
 où on reconnaît l'enthalpie :

$$dH = \delta Q_p$$

l'indice « p » rappelant la condition de pression constante  
 ou encore, entre deux états (1) et (2) du système :

$$H_2 - H_1 = Q_p$$

## 3) Chaleurs spécifiques

Nous avons introduit dans le cours de thermodynamique (on a fait des choses quand même...) les chaleurs spécifiques à volume constant ( $c_V$ ) et à pression constante ( $c_p$ ), ce qui nous a permis d'avoir deux relations importantes :

- **POUR UN GAZ PARFAIT :**

$$dU = n.c_V.dT$$

$$dH = n.c_p.dT$$

avec « n » le nombre de moles et  $c_V$  et  $c_p$  en  $J.mol^{-1}.K^{-1}$

- **POUR LES SOLIDES ET LES LIQUIDES :**

Pour de tels systèmes, l'influence d'une variation de la pression ou du volume est très faible. On a alors aux températures et pressions usuelles :

$$dU \approx n.c_v.dT$$

$$dH \approx n.c_p.dT$$

avec « n » le nombre de moles et  $c_v$  et  $c_p$  en  $J.mol^{-1}.K^{-1}$

## II ETATS STANDARD

### 1) Généralités

Si l'on veut pouvoir comparer les effets thermiques dus à la réactivité des espèces chimiques, il faut se « débarrasser » des effets parasites de température, de pression, et d'état des constituants du système : pourrait-on comparer raisonnablement la réaction sur le dihydrogène  $H_2$  du dioxygène liquide  $O_{2,liq}$  à  $-200\text{ }^\circ C$  sous 1 bar à celle du diazote gazeux  $N_{2,gaz}$  à  $400\text{ }^\circ C$  sous 200 bar... ?

C'est pourquoi, pour établir des tables de données thermodynamiques, il est nécessaire de rapporter tout constituant physico-chimique à un état particulier **CONVENTIONNEL** de ce constituant.

Cet état est appelé « **ETAT STANDARD** »

### 2) Pression standard

Quel que soit l'état physique d'un constituant, l'état **standard** se rapporte à la **pression de référence  $p^\circ$**  dite pression de l'état standard ou pression standard.

Conventionnellement, la pression standard  $p^\circ$  est de 1 bar, soit exactement  $10^5$  pascals.

$$p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa (exactement)}$$

L'état standard se rapporte donc à la pression standard  $p^\circ$  et à une température  $T$  à préciser. Il y a autant d'états standard que de températures  $T$  considérées. L'état standard à 298 K, souvent donné dans les tables, est **un état standard particulier**, mais **n'est pas l'état standard**.

### **REMARQUE IMPORTANTE :**

Historiquement, avant 1982, la pression standard était une atmosphère normale (1 atm), soit exactement 101 325 pascals. La plupart des tables anciennes sont donc référées à cette pression de 1 atm. Les corrections, du fait de la modification minimale de la pression de référence, sont négligeables en phase condensée et peu importantes en phase gaz. Quelques tables récentes ont adopté la référence à 1 bar.....

### 3) Etat standard d'un constituant gazeux

L'état standard d'un constituant gazeux, pur ou en mélange, à une température  $T$ , est l'état (*hypothétique*) de ce constituant pur, à l'état gazeux, à la température  $T$ , sous la pression standard  $p = p^\circ$  et se comportant comme un gaz parfait.

Autrement dit, c'est le gaz parfait de même formule chimique associé au gaz réel, pur et sous pression standard.

### **Remarque**

#### **Cet état standard est hypothétique,**

- d'une part parce qu'il se rapporte au comportement de gaz parfait,
- d'autre part, parce que le constituant peut ne pas exister sous une pression de 1 bar.

Ainsi, l'état standard de l'eau gaz à 298 K est l'état de la vapeur d'eau pure, gaz parfait, sous pression de 1 bar : or l'eau vapeur ne peut exister de façon stable à une pression supérieure à sa pression de vapeur saturante à cette température ( de l'ordre de 0,031 bar).

#### **4) État standard d'un constituant en phase condensée**

Cet état standard concerne un constituant pur ou en mélange et le solvant d'une solution.

La convention est celle du **mélange**, où il est fait **référence au corps pur**.

L'état standard à une température  $T$  d'un constituant dans un mélange et *a fortiori* d'un constituant condensé pur, ou du solvant d'une solution, est l'état de ce constituant pur, dans l'état physique considéré pour le mélange (liquide ou solide), à cette température, sous pression standard  $p = p^\circ$ .

### **Remarque :**

L'état standard est alors en général un **état réel**.

L'état standard du méthanol dans un mélange liquide eau-méthanol est le méthanol liquide pur sous  $p^\circ$ . Parfois, l'état standard est hypothétique : en considérant du carbone dissous dans du fer liquide comme un constituant d'un mélange fer-carbone à 1900 K, l'état standard du carbone est le carbone liquide à 1900 K, ceci ne correspond pas à un état réel stable du carbone.

#### **5) État standard d'un soluté dans une solution**

Pour un soluté en solution, il est fait référence à l'état infiniment dilué de ce soluté.

L'état standard d'un soluté à une température  $T$  est l'état (**hypothétique**) de ce constituant à la concentration molaire  $c_i = c^0 = 1 \text{ mol L}^{-1}$ , sous pression standard  $p = p^\circ$ , et ayant le même comportement qu'en solution infiniment diluée.

Autrement dit, l'état standard du soluté est l'état du soluté dans une solution infiniment diluée extrapolé à la concentration molaire de référence  $c^0$  de  $1 \text{ mol L}^{-1}$  sous la pression  $p^0$  à la température  $T$ .

#### **6) Grandeurs standard**

Une grandeur standard est une grandeur relative à :

- un constituant physico-chimique dans son état standard,
- ou un système dont tous les constituants physico-chimiques sont dans leur état standard.

**Exemple :**  $H^0$  ( $\text{H}_2\text{O}$ , g, 298 K) est l'enthalpie molaire standard de l'eau gaz à 298 K ; c'est l'enthalpie molaire de l'eau gaz parfait sous 1 bar à 298 K.

**Les grandeurs molaires standard des constituants sont celles qui sont données dans les tables ; elles ne se rapportent pas nécessairement à l'état le plus stable du constituant à la température considérée sous la pression standard  $p^\circ$ .**

**a- influence de la température :**

Une **grandeur standard ne dépend que de la température** lorsque cette grandeur se rapporte à un système fermé de composition constante.

$$\frac{dH^0}{dT} = c_p^0 \qquad \frac{dU^0}{dT} = c_v^0$$

**b- influence de la composition : grandeur standard d'un système formé de plusieurs constituants**

la grandeur standard extensive  $X^0(T)$  d'un système comprenant les quantités de matière «  $n_i$  » de constituants «  $i$  » de grandeur molaire standard  $X_i^0$  :

$$X^0(T, n_i) = \sum_i n_i \cdot X_i^0(T)$$

### III LES GRANDEURS DE REACTION

Les notions qui viennent d'être introduites vont nous servir à calculer les **GRANDEURS DE REACTIONS**.

Ces grandeurs de réaction sont attachées à une équation de réaction, c'est à dire à une transformation physico-chimique d'un système. Cette transformation, comme il a été écrit plus haut est traduite par l'équation :

$$0 = \sum_i \nu_i \cdot B_i$$

NE PAS OUBLIER QUE LES «  $\nu_i$  » SONT ALGEBRIQUES.

#### 1) Grandeur d'une réaction

Par définition, la grandeur d'une réaction est :

$$\Delta_r X = \sum_i \nu_i \cdot X_i$$

Ainsi, pour l'enthalpie d'une réaction :

$$\Delta_r H = \sum_i \nu_i \cdot H_i \quad \text{en J/mol}$$

et pour l'énergie interne d'une réaction :

$$\Delta_r U = \sum_i \nu_i \cdot U_i \quad \text{en J/mol}$$

#### 2) Grandeur standard de réaction

La grandeur «  $X$  » standard de réaction, notée  $\Delta_r X^0$  est la grandeur de réaction  $\Delta_r X$  lorsque les constituants sont **DANS LEUR ETAT STANDARD** :

$$\Delta_r X^0 = \sum_i \nu_i \cdot X_i^0$$

Ainsi pour l'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H^0$  :

$$\Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i \cdot H_i^0 \text{ en J/mol}$$

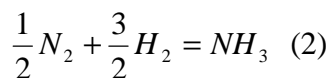
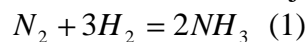
et pour l'énergie interne standard de réaction  $\Delta_r U^0$  :

$$\Delta_r U^0 = \sum_i \nu_i \cdot U_i^0 \text{ en J/mol}$$

**REMARQUE IMPORTANTE :**

Ces grandeurs sont relatives à l'écriture de la réaction.

Par exemple : pour la réaction suivante, écrite avec deux jeux de coefficients



$$\Delta_r H_1^0 = 2 \cdot \Delta_r H_2^0$$

**3) Approximation importante pour l'enthalpie et l'énergie interne**

Avec une très bonne approximation, on peut écrire :

$$\Delta_r H \approx \Delta_r H^0$$

L'enthalpie de réaction est pratiquement égale à l'enthalpie standard de réaction

C'est cette grandeur qu'on trouve dans les tables

De même :

$$\Delta_r U \approx \Delta_r U^0$$

**4) Relation entre enthalpie et énergie interne de réaction**

Nous admettrons la relation suivante :

$$\Delta_r H^0 - \Delta_r U^0 = \left( \sum_{\text{gaz}} \nu_{i,\text{GAZ}} \right) RT$$

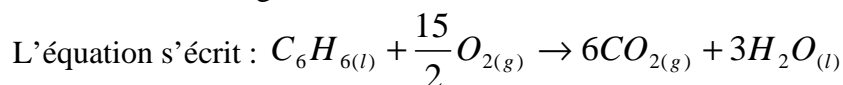
avec  $R = 8,31 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$

ATTENTION, les grandeurs de réaction sont souvent en kJ/mol !!

Vérifions cette relation sur un exemple numérique :

L'enthalpie standard de combustion du benzène avec formation de dioxyde de carbone gazeux et d'eau liquide est égale à  $-3269,3 \text{ kJ/mol}$  à  $248 \text{ K}$ .

Calculons son énergie interne de combustion dans les mêmes conditions :



Pour cette équation,

$$\Delta_r U^0 = \Delta_r H^0 - (6 - 7,5) \cdot RT = -3265,6 \text{ kJ/mol}$$

## IV DETERMINATION DES GRANDEURS DE REACTION

### 1) Etat standard de référence des éléments

#### **But recherché**

→ Les grandeurs enthalpie, et énergie interne d'un constituant dépendent de la température, de la pression, de l'état d'agrégation (état physique et structure) de l'état du mélange. Ces grandeurs sont exprimées par rapport aux valeurs standard qu'elles prennent lorsque le constituant physico-chimique est dans son état. Une grandeur standard est définie à toute température pour chaque état d'agrégation, stable ou non, du constituant. Seules des variations peuvent être déterminées pour l'enthalpie.

→ Les grandeurs standard de réaction  $\Delta_r X^0$  sont calculables, mais leur tabulation pour l'infinité des réactions envisageables est difficile. Pour la constitution de tables, on choisit les réactions de formation des substances à partir de leurs éléments dans un état à préciser :

**leur état de référence**

#### **CAS GENERAL :**

**L'état standard de référence d'un élément est, en général, l'état standard de son état d'agrégation le plus stable thermodynamiquement à la température considérée.**

#### **EXCEPTIONS, CAS PARTICULIERS :**

→ Pour les corps simples dont la température d'ébullition normale est inférieure à 25°C (H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, ...), l'état de référence est le corps simple diatomique gazeux à toute température.

→ Pour le carbone, l'état de référence est le graphite à toute température.

→ Quand il existe, à l'état gaz, plusieurs corps simples pour un élément, c'est le corps simple de plus faible atomicité et présent en quantité notable qui est choisi comme état de référence.

#### **Exemples**

- Pour l'oxygène gazeux, l'état de référence est le dioxygène O<sub>2</sub>, mais ni le monoxygène O, ni le trioxygène O<sub>3</sub> (ou ozone), car le dioxygène est le plus abondant.
- Au-dessus de leur température normale d'ébullition, l'état de référence est - pour le sodium gaz, le sodium monoatomique Na (g), - pour le soufre gaz, le disoufre S<sub>2</sub> (g)
- pour le phosphore gaz, le diphosphore P<sub>2</sub> (g), alors que le solide est constitué de molécules de tétraphosphore P<sub>4</sub>.

### 2) Grandeurs standard de formation

La grandeur standard de formation  $\Delta_f X^0$  d'une substance est la grandeur standard

$\Delta_f X^0$  de la réaction de formation de cette substance à partir de ses éléments dans leur état standard de référence à la température considérée, le nombre stœchiométrique de la substance dans l'équation de réaction étant égal à + 1.

#### **TRES IMPORTANT :**

**La grandeur standard de formation d'un élément dans son état standard de référence est nulle à toute température.**

**Exemples :**

- Le dichlore

$\Delta_f H^0$  ( $Cl_2$ , g, 298 K) = 0, puisque le chlore dans son état standard de référence est le dichlore gaz dans son état standard et qu'il faut envisager la réaction de formation  $Cl_{2(g)} = Cl_{2(g)}$ . L'état standard de référence du chlore est le dichlore gaz parfait pur à toute température donc

$$\Delta_f H^0 (Cl_2, g, 1000 K) = 0 \text{ et } \Delta_f H^0 (Cl_2, g, 20 K) = 0.$$

A 20 K, sous un bar, le dichlore est à l'état solide ( $\theta_f = 172 K$ ), mais ce n'est pas l'état standard de référence du chlore ;  $\Delta_f H^0 (Cl_2, s, 20 K) \neq 0$ , car cette enthalpie standard de formation est relative à l'équation :  $Cl_2(g) = Cl_2(s)$ .

- Le dibrome

$\Delta_f H^0$  ( $Br_2$ , l, 298 K) = 0 est relatif à l'équation  $Br_2(l) = Br_2(l)$  ; mais

$\Delta_f H^0$  ( $Br_2$ , g, 298 K)  $\neq 0$ , car il est relatif à  $Br_2(l) = Br_2(g)$ , et à 298 K sous 1 bar, le brome liquide moléculaire  $Br_2(l)$  est l'état d'agrégation stable ( $\theta_{eb} = 58,8^\circ C$ ), donc l'état standard de référence de l'élément brome.

- Le carbone

$\Delta_f H^0$  (C, graphite) = 0, mais  $\Delta_f H^0$  (C, diamant) = 1,9 kJ mol<sup>-1</sup>, car relatif à l'équation de formation C (graphite) = C (diamant).

Il importe donc de bien distinguer état standard et état standard de référence.

À 298 K, l'état standard du dibrome gaz est hypothétique (à 298 K le dibrome gaz n'existe pas sous 1 bar) mais il est défini et ses grandeurs standard se trouvent dans les tables; le dibrome gaz à l'état standard n'est pas l'état standard de référence du brome (ses grandeurs standard de formation ne sont pas nulles) puisque c'est le liquide pur sous 1 bar qui est l'état standard de référence du brome.

### **3) Calcul des grandeurs standard de réaction $\Delta_r X^0$**

Pour obtenir les grandeurs standard, il faut réaliser, a priori, la réaction chimique concernée. Mais, cette réaction chimique n'est pas toujours, loin s'en faut, exploitable du point de vue calorimétrique :

- **certaines réactions peuvent faire l'objet d'une mesure calorimétrique :**

Si la réaction est unique, rapide, totale et exothermique, il est possible de mesurer directement avec une bonne précision la quantité de chaleur à l'aide d'un calorimètre et d'en déduire la chaleur de réaction. Les grandeurs de réaction correspondantes sont alors réunies dans des tables.

Parmi les réactions réunissant les conditions d'une bonne mesure, on trouve en particulier les réactions de combustion.

- **La plupart des réactions sont l'objet de mesures indirectes :**

Si la réaction mise en jeu ne réunit pas l'une des conditions précédentes, la mesure calorimétrique directe n'est pas possible. Il est donc nécessaire de recourir à une suite de réactions dont les chaleurs pourront être mesurées séparément et telles que la réaction en soit une combinaison linéaire (cf ci-dessous...).

### PRINCIPE DE CALCUL : LOI DE HESS

Si une équation de réaction est une combinaison linéaire d'autres équations de réactions d'indice « j », ses grandeurs standard de réaction  $\Delta_r X^0$  se déduisent par la même combinaison linéaire des grandeurs standard de réaction  $\Delta_r X_j^0$  de chacune des réactions composantes.

Cette propriété a été mise en évidence expérimentalement pour les chaleurs de réaction et est connue de ce fait comme la loi de Hess. Elle est maintenant démontrée et constitue un théorème.

#### 4) Variation des grandeurs standard avec la température ; Relations de KIRCHHOFF

Là encore, nous les donnons sans aucune démonstration :

$$\Delta_r H^0(T_1) = \Delta_r H^0(T_0) + \int_{T_0}^{T_1} \Delta_r c_p^0(T) . dT$$

$$\Delta_r U^0(T_1) = \Delta_r U^0(T_0) + \int_{T_0}^{T_1} \Delta_r c_V^0(T) . dT$$

#### 5) Chaleur de réaction à pression constante, à volume constant

En notant l'avancement de la réaction par la lettre grec  $\xi$ ,

- la chaleur de réaction à pression constante est :

$$Q_p \approx \Delta_r H^0 . \xi$$

- la chaleur de réaction à volume constant est :

$$Q_V \approx \Delta_r U^0 . \xi$$