

0. Quelques rappels de thermodynamique de PCSI/PTSI

- 0.1. Les deux modélisations simplifiées d'un corps pur
- 0.2. Variables d'état – Fonctions d'état
- 0.3. 1^{er} principe de la thermodynamique (U puis H)

1. Une réaction chimique modifie la composition du système

- 1.1. Description d'un système chimique – Composition
- 1.2. Objectif : une étude générale et abstraite de la transformation d'un système chimique
- 1.3. L'équation-bilan comme point de départ de cette étude abstraite
- 1.4. Avancement d'une réaction chimique : loi de conservation de la matière
- 1.5. Quelques conditions expérimentales usuelles en chimie

2. Variation de H avec l'avancement d'une réaction : enthalpie de réaction $\Delta_r H$

- 2.1. Variation ΔH due à une variation de température : capacité thermique à pression constante C_p
- 2.2. Variation ΔH due à l'avancement d'une réaction : enthalpie de réaction $\Delta_r H$
- 2.3. Autres grandeurs de réaction

3. Utilisation de tables de données : état standard et réaction standard

- 3.1. Etat standard d'un constituant à T – Système chimique standard à T
- 3.2. Réaction chimique standard à T

4. Définition et intérêt de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$

- 4.1. Enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ – Egalité approximative avec $\Delta_r H$
- 4.2. Capacité thermique standard à pression constante C_p°
- 4.3. Conclusion : calculer ΔH entre un état initial et un état final
- 4.4. Réaction exothermique – Réaction endothermique

5. Calcul de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$

- 5.1. $\Delta_f H^\circ$ d'un constituant – Etat standard de référence d'un élément chimique
- 5.2. Calcul du $\Delta_r H^\circ$ d'une réaction quelconque – Loi de Hess
- 5.3. Effet sur $\Delta_r H^\circ$ d'une variation de température + Enthalpie standard de changement d'état
- 5.4. Estimation de $\Delta_r H^\circ$ à partir des énergies de liaison

6. Applications : effets thermiques d'une réaction monobare

- 6.1. Préliminaire : méthode des états intermédiaires fictifs
- 6.2. Réaction monobare, cas adiabatique : température de flamme
- 6.3. Réaction monobare, cas monotherme : transfert thermique

7. (Rappel méthode expérimentale) Principe de la calorimétrie

- 7.1. Variation de température : une mesure de l'enthalpie de réaction
- 7.2. Calibration : déterminer la capacité thermique du calorimètre
- 7.3. Application à la réaction de neutralisation d'un acide fort

Intro : La thermochimie est l'application des principes de la thermodynamique à la chimie. Dans ce premier chapitre, on ne traite que de l'application du **premier principe à l'étude des réactions chimiques** (changement d'état compris). Cela permet de décrire les différentes **conversions possibles entre énergie chimique** et d'autres formes d'énergie, principalement l'énergie thermique (mais aussi l'énergie électrique, cf. étude des piles, à venir).

Certaines réactions consomment de l'énergie thermique ou en génèrent. On distinguera les réactions **endothermiques** des réactions **exothermiques**. Les réactions chimiques étant généralement isobares, on privilégie l'enthalpie lors de l'application du 1^{er} principe. La conversion entre énergie chimique et énergie thermique nécessite l'introduction de **l'enthalpie de réaction**. On montre que son calcul à partir de tables de données nécessite d'introduire la notion **d'état standard d'un constituant** et les grandeurs associées à cet état.

0. Quelques rappels de thermodynamique de PCSI/PTSI

0.1. Les deux modélisations simplifiées d'un corps pur

- ❖ Donner la définition d'un « corps pur ». Donner la définition d'un « corps simple »
- ❖ Un corps pur (quelque soit son état physique : gaz, liquide ou solide) peut être assimilé en 1^{ère} approximation à un modèle thermodynamique simple. Rappeler les deux modèles de corps pur vus en PCSI-PTSI
- ❖ Quelles sont les équations d'état de ces deux modèles ?

0.2. Variables d'état – Fonctions d'état

- ❖ Comment définir un système en thermodynamique ?
- ❖ Rappeler la définition de « l'état d'équilibre thermodynamique »
- ❖ Rappeler ce qu'est une « fonction d'état », et une « variable d'état ». Donner des exemples
- ❖ Rappeler ce qu'est une variable « intensive », une variable « extensive »
- ❖ Définir ce qu'est une « phase »
- ❖ Pour un corps pur monophasé, combien y-a-t-il de variables intensives indépendantes ?
- ❖ Pour le corps pur diphasé ? et le corps pur triphasé ?

NB : La distinction entre « fonction d'état » et « variable d'état » est arbitraire. Par exemple, on verra que l'entropie peut être vue comme une fonction de l'énergie interne et du volume, l'énergie interne apparaissant alors comme une variable d'état dont dépend l'entropie (cette remarque peut être utile d'un point de vue théorique, pas d'un point de vue expérimental bien-sûr). En thermodynamique moderne, la température est même définie à partir de la dérivée partielle de l'entropie par l'énergie interne... Bref, la distinction entre variable / fonction d'état ne sera conservée par la suite que pour faciliter les explications.

0.3. 1^{er} principe de la thermodynamique (U puis H)

- ❖ Énoncer précisément le 1^{er} principe de la thermodynamique (3 points clefs). L'interpréter physiquement
- ❖ Définir l'enthalpie et énoncer le 1^{er} principe avec H , en précisant les conditions de validité de cette expression
- ❖ On connaît bien l'interprétation physique de l'énergie interne U . Mais que représente l'enthalpie H ?

1. Une réaction chimique modifie la composition du système

1.1. Description d'un système chimique – Composition

Définition « d'un système chimique »

C'est un système thermodynamique (volume de matière délimité par une surface fermée) dont les constituants sont susceptibles de réagir chimiquement les uns avec les autres

Définition d'un constituant physico-chimique

Un constituant *physico-chimique* est un constituant dont on précise l'état physique (L, V ou S).

Composition d'un système chimique

On décrit complètement la composition d'un système chimique par la donnée des quantités de matière de chaque constituant *physico-chimique* n_i

- ❖ On considère une enceinte où de l'eau liquide coexiste à l'équilibre avec de l'eau vapeur. Combien ce système chimique contient-il de phases ? Donner les variables d'état permettant de décrire complètement ce système chimique
- ❖ Mêmes questions pour le système chimique constitué de l'eau d'un verre et de deux glaçons flottant dessus
- ❖ Même question pour une solution d'acide éthanoïque (vinaigre), constituée de H_2O , H_3O^+ , CH_3COOH et CH_3COO^- (on néglige les constituants dont la concentration est très faible)

Remarques :

- A partir des quantités n_i , on peut définir d'autres paramètres pour décrire la composition : concentration volumique (dans le cas des solutions diluées), fraction molaire, titre massique, etc.
- La (quasi) totalité des systèmes chimiques que nous étudierons seront des *systèmes fermés*. Seules les différentes phases des systèmes fermés que nous étudierons pourront être considérées comme des sous-systèmes ouverts (ex : un glaçon qui fond dans un verre d'eau est un sous-système ouvert, qui échange de la matière avec l'eau liquide du verre, mais l'ensemble eau-glace est fermé)

1.2. Objectif : une étude générale et abstraite de la transformation d'un système chimique

Décrire un système chimique n'est pas suffisant. L'intérêt est d'étudier son évolution du fait d'une réaction chimique (ou plusieurs). L'essentiel du cours de thermochimie est *limité au cas d'une unique réaction* pouvant modifier la composition du système.

Il est important de distinguer deux types d'étude :

- l'étude *générale et abstraite* de la transformation d'un système chimique du fait d'une réaction chimique, *les conditions expérimentales de sa réalisation n'étant pas précisées* (P, T, V, composition)
- l'étude *particulière et concrète* d'une transformation d'un système chimique, les conditions expérimentales de sa réalisation étant précisées

Le 2^e type d'étude correspond à ce que vous avez fait jusqu'ici. Par exemple : déterminer l'état final d'un système chimique à partir de sa constante d'équilibre K^0 (connue) et de sa composition initiale (connue).

C'est le 1^{er} type d'étude qui va nous occuper cette année en thermochimie. L'objectif étant de démontrer (à partir des principes de la thermo) les lois générales que vous avez utilisées pour l'étude de transformations particulières.

Exemples de lois qui vont être démontrées :

- critère $Q > ou < K^0$ pour savoir dans quel sens se fait la réaction (direct ou indirect)
- expression de K^0 en fonction des activités à l'équilibre
- on peut fixer de manière indépendante deux variables d'état intensive d'un corps pur monophasé
- règle du gamma en oxydo-réduction, etc.

1.3. L'équation-bilan comme point de départ de cette étude abstraite

Nous allons donc effectuer une étude générale du couple {*système chimique ; réaction chimique*}, valable quelque soient les conditions expérimentales qui seront choisies concrètement par l'opérateur.

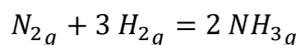
Ce couple est entièrement décrit par la donnée de *l'équation bilan* (écriture formelle qui sera conservée dans tous les chapitres ultérieurs).

Equation-bilan comme point de départ de notre étude

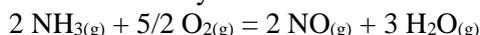
$$0 = \sum_i \nu_i A_i$$

Les coefficients stœchiométriques ν_i sont **algébriques** : positifs pour les produits, négatifs pour les réactifs

- ❖ Rappeler la signification de cette écriture : quelle loi fondamentale exprime-t-elle ?
- ❖ Ecrire sous cette forme la réaction de synthèse de l'ammoniac :



puis celle d'oxydation de l'ammoniac en monoxyde d'azote :



Ainsi, ce premier type d'étude se fait à T, P, n_i quelconques. Selon ses objectifs et les contraintes auxquelles il est confronté, l'expérimentateur fixera les paramètres qu'il maîtrise, de manière à optimiser le déroulement de la réaction (ex : faut-il augmenter ou diminuer la température pour améliorer le rendement de la synthèse de l'ammoniac ?). Il pourra répondre à cette question grâce aux outils développés au cours de l'étude thermodynamique générale que l'on s'apprête à mener.

1.4. Avancement d'une réaction chimique : loi de conservation de la matière

Il existe deux jeux de variables décrivant l'évolution de la composition du système, du fait de la réaction :

- variables de Gibbs : **quantités de matière** n_i de chaque constituant physico-chimique A_i
- variable de De Donder : l'**avancement** ξ de la réaction

Avancement de la réaction

$$\xi(t) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{n_i(t) - n_i(0)}{\nu_i}$$
$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$$

Cette définition traduit une loi fondamentale de la chimie : **la conservation de chaque élément chimique.**

On rappelle que l'avancement fait explicitement référence à l'équation bilan. L'utiliser revient donc à invoquer la loi de conservation de l'élément chimique. Appliquer « la méthode du tableau d'avancement » vue en PCSI-PTSI n'est rien d'autre qu'une utilisation de la définition ci-dessus (donc de la conservation de l'élément chimique).

- ❖ En reprenant l'équation-bilan d'oxydation de l'ammoniac, exprimer la variation élémentaire de quantité de matière de chaque constituant ($dn(NH_3)$, $dn(O_2)$, etc.) en fonction de l'avancement élémentaire $d\xi$ de la réaction
- ❖ Dans un tableau d'avancement, exprimer à l'équilibre (« état final ») les quantités de matière de chaque constituant ($n(NH_3)_{eq}$, $n(O_2)_{eq}$, etc.) en fonction :
 - de l'avancement à l'équilibre ξ_{eq}
 - des quantités de matière initiales ($n(NH_3)_0$, $n(O_2)_0$, etc.), quelconques a priori car tous les réactifs et tous les produits sont supposés déjà présents dans l'état initial

1.5. Quelques conditions expérimentales usuelles en chimie

- ❖ Qu'est-ce qu'une transformation monotherme ? monobare ? isotherme ? isobare ? isochore ? adiabatique ?
- ❖ En considérant un gaz enfermé dans une enceinte déformable (cylindre fermé par un piston par ex) :
 - rappeler ce que signifie « le gaz est en équilibre mécanique et thermique »
 - comment réaliser concrètement une transformation ~isobare du gaz ? et ~isotherme ? (indiquer notamment comment forcer le système à évoluer vers un état final différent de l'état initial)

Très souvent, les réactions chimiques se font sous atmosphère ambiante. Elles sont donc **monobares** et **monothermes**, avec équilibre mécanique et thermique dans l'état initial et dans l'état final.

Le programme ne demande pas de faire explicitement la différence entre ces conditions (réalistes) et les conditions *isobare* et *isotherme* (irréalistes stricto sensu). Dans toute la suite de ce cours, « *isobare et isotherme* » sera une façon simplifiée de parler de la situation plus réaliste « monotherme et monobare avec équilibre mécanique et thermique dans l'état initial et l'état final ».

Le fait que les réactions chimiques soient souvent réalisées sous atmosphère ambiante (i.e. monobares) va nous amener à utiliser plutôt la **fonction d'état enthalpie H** .

- ❖ Sous atmosphère ambiante, l'hypothèse monobare est très bien vérifiée. Comment peut-on rendre plus réaliste l'hypothèse monotherme au laboratoire (i.e. en TP de chimie) ?

2. Variation de H avec l'avancement d'une réaction : enthalpie de réaction $\Delta_r H$

Au cours de la réaction, le système chimique évolue, donc ses fonctions d'état aussi. Grâce à la notion de capacité thermique, on sait a priori déjà quantifier la variation de H causée par une variation de T . La pression P n'a qu'une influence négligeable sur H . Dans cette section, on définit les grandeurs qui permettent de quantifier la variation de H due à une variation de la composition du système chimique.

2.1. Variation ΔH due à une variation de température : capacité thermique à pression constante C_p

Par définition, la variation d'enthalpie due à une variation de température du système chimique est donnée par la capacité thermique à pression constante (et à composition constante) du système chimique :

$$C_p \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, n_i}$$

Pour les systèmes simples que nous avons considérés jusqu'à présent (corps pur, considéré soit comme un gaz parfait, soit comme une phase condensée indilatable incompressible), cette capacité thermique est indépendante de la température, au moins approximativement. En outre, pour ces deux modèles simplifiés, l'enthalpie ne dépend pas de la pression. Dans le cadre de ces hypothèses simplifiées, et en l'absence de changement d'état : $\Delta H = C_p \Delta T$. Bref, il était facile de calculer la variation d'enthalpie due à une variation de température.

Pour des systèmes chimiques qui ne sont pas des corps purs, on peut imaginer a priori que (seule T varie) :

- C_p dépend peut-être de la température... alors $\Delta H = \int_{T_{\text{init}}}^{T_{\text{fin}}} C_p(T) dT$
- C_p dépend peut-être de la composition... alors la fonction $C_p(T)$ doit en plus être connue pour la composition particulière du système étudié

Si c'était vrai, alors les chimistes seraient face à un problème de taille, car il faudrait tabuler les valeurs de C_p :

- pour des mélanges quelconques (en fonction de : nombre de constituants, leur nature et leur proportion !)
- et pour différentes températures !

Bref, au lieu d'avoir une seule valeur de C_p comme pour un constituant pur, il faudrait des tables extrêmement compliquées, adaptées à tout ce qu'un chimiste peut imaginer comme mixture... cela semble infaisable.

On va voir par la suite que la notion d'état standard va nous faciliter la tâche et va nous permettre de calculer C_p du système chimique à partir des C_{p_i} de chacun de ses constituants physico-chimique, qui eux sont assez peu nombreux pour être facilement regroupés dans des tables de données.

2.2. Variation ΔH due à l'avancement d'une réaction : enthalpie de réaction $\Delta_r H$

Lorsqu'un système chimique est le siège d'une réaction chimique, sa composition évolue, et toutes ses fonctions d'état aussi (l'enthalpie H notamment). L'évolution de la quantité de matière de chaque constituant étant liée à l'avancement de la réaction, on définit ici une grandeur quantifiant la variation de l'enthalpie du système chimique avec l'avancement : c'est **l'enthalpie de réaction**.

Définition de l'enthalpie de réaction

$$\Delta_r H \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P}$$

On notera que cette grandeur n'a de signification que pour le couple {système ; réaction}. Elle représente la façon dont varie l'enthalpie du système chimique lorsqu'une réaction a lieu et modifie la composition du système.

Par exemple, si les produits sont plus énergétiques que les réactifs, alors H augmente lorsque la réaction se déroule. Dans ce cas $\Delta_r H > 0$.

Avec cette définition de $\Delta_r H$, on en déduit facilement l'expression de la variation d'enthalpie due (uniquement) à l'avancement de la réaction :

$$\Delta H = \int_{\xi_{init}}^{\xi_{fin}} \Delta_r H d\xi$$

Il est clair qu'il nous faut avoir la fonction $\Delta_r H(\xi)$ pour utiliser cette expression. Cela semble compliqué, puisque comme dans le cas de $C_p(T)$, cette fonction dépend a priori de nombreux paramètres : nombre de constituants, leur nature et leur proportion... Là encore, c'est la notion d'état standard qui va nous sortir de ce mauvais pas, et nous permettre de calculer $\Delta_r H$ à partir de tables de données.

Parenthèse : A lire une fois, mais la notion de « grandeur molaire partielle » reste secondaire. Inutile en exo et hors programme pour la plupart des grandeurs, sauf pour l'enthalpie libre G (potentiel chimique), qui sera vue plus tard

A chaque constituant A_i du système chimique on peut associer une enthalpie molaire partielle :

$$H_{mi} \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$$

Elle donne la variation de l'enthalpie du système quand la quantité de constituant A_i varie.

L'avancement étant relié par définition aux quantités de matière n_i du système chimique, il est évident que l'enthalpie de réaction peut être reliée aux enthalpies molaires partielles des constituants du système chimique.

Remarque : Cette définition peut être étendue à toutes les grandeurs extensives du système chimique (U , V , S , etc), qui varient nécessairement lorsque la composition varie.

☛ (*Complément*) En notant que l'on peut exprimer l'enthalpie avec deux jeux de variables différents – $H(T, P, n_i)$ ou $H(T, P, \xi)$ – démontrer la relation suivante :

$$\Delta_r H = \sum_i \nu_i H_{mi}$$

2.3. Autres grandeurs de réaction

A toute fonction d'état on peut associer une grandeur de réaction. Nous le ferons pour l'entropie S et pour l'enthalpie libre G (à venir) : $\Delta_r S$ et $\Delta_r G$. On pourrait aussi le faire pour l'énergie interne U (hors programme).

3. Utilisation de tables de données : état standard et réaction standard

Cette partie est difficile à retenir dans tous ses détails (et inutile en exercice). La lire une fois pour simplement comprendre la suite du cours. La notion d'état standard est un intermédiaire théorique, qui facilite l'élaboration des tables de données que nous utiliserons fréquemment en exercice pour calculer des variations de fonction d'état, ici l'enthalpie.

3.1. Etat standard d'un constituant à T – Système chimique standard à T

L'état standard d'un constituant physico-chimique est un *état hypothétique*, utile pour la modélisation d'un couple {système ; réaction}. Cette notion facilite *l'élaboration et l'utilisation de tables de données*, utiles pour étudier la conversion entre énergie chimique et énergie thermique. On verra qu'elle est aussi utile pour déterminer le sens d'évolution d'un système chimique (application du second principe à la chimie).

Etat standard d'un constituant physico-chimique du système chimique étudié à la température T :

- **pression $P^0 = 1 \text{ bar}$**
- température T
- état physique :
 - si constituant gazeux : gaz parfait
 - si phase condensée : constituant pur (isolé) dans le même état physique

La température est le seul paramètre non-contraint par la définition de l'état standard. On rappelle que l'état standard est un état *fictif* qui n'a d'intérêt que parce qu'il facilite l'utilisation et l'élaboration de tables de données (ex : l'état standard de l'eau gazeuse à 25°C n'existe pas concrètement, c'est un intermédiaire théorique).

Le système chimique standard est le système chimique étudié, mais dont les constituants sont tous considérés dans leur état standard.

3.2. Réaction chimique standard à T

La réaction chimique standard à T associée au couple {système ; réaction} étudié, est la réaction isotherme à T :

- d'état initial : tous les réactifs en proportion stœchiométrique et pris dans leur état standard
- d'état final : tous les produits en proportion stœchiométrique et pris dans leur état standard

Cette réaction est *fictive* et n'a d'intérêt que parce qu'elle facilite l'utilisation et l'élaboration de tables de données. Exemple : La réaction de dissolution de l'acide (faible) éthanoïque dans l'eau n'est pas totale : il reste des réactifs dans l'état final. La réaction *standard* associée est donc bien fictive.

Etat standard, système standard, réaction standard, grandeurs standard

Pour simplifier on ne retiendra qu'une chose : standard $\Leftrightarrow P = P^0$

4. Définition et intérêt de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$

Les grandeurs standard sont facilement calculables à partir de tables de données, et peuvent être reliées à leur homologue non standard, pour pouvoir ensuite calculer des variations de fonction d'état.

4.1. Enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ – Egalité approximative avec $\Delta_r H$

« L'enthalpie standard de réaction » est simplement... l'enthalpie de la réaction standard. Comme toute grandeur standard, $\Delta_r H^\circ(T)$ ne dépend que de la température (pas de la composition, ni de la pression).

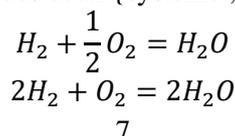
Egalité approximative de l'enthalpie de réaction et de l'enthalpie standard de réaction (Admise)

$$\Delta_r H \sim \Delta_r H^\circ$$

$\Delta_r H^\circ$ se calcule facilement à partir des tables de données, d'où l'intérêt de cette égalité.

A RETENIR : du fait de cette quasi égalité, nous ne calculerons que des $\Delta_r H^\circ$, jamais des $\Delta_r H$

Remarque : La façon dont est écrite la réaction a une influence sur la valeur de l'enthalpie de réaction. Par exemple, il y a un facteur deux entre les $\Delta_r H^\circ$ des deux {système ; équation-bilan} suivants :



On se convainc ainsi que $\Delta_r H^0$ est bien dépendante de l'équation-bilan, sur le fond (réaction chimique envisagée) et sur la forme (choix d'écriture de l'équation-bilan).

- ❖ On considère un système chimique dont la composition évolue suite à l'avancement d'une réaction, entre $\xi_{init} = 0$ et $\xi_{fin} = \xi_{eq}$. La température est supposée constante au cours de la réaction. Exprimer simplement la variation d'enthalpie ΔH du système chimique en fonction de $\Delta_r H^0$ et ξ_{eq}

4.2. Capacité thermique standard à pression constante C_p^0

Dans l'état standard, chaque constituant du système est considéré isolé des autres. On peut ainsi utiliser l'extensivité de la grandeur « capacité thermique » pour exprimer la capacité thermique C_p^0 du système chimique en fonction de la capacité thermique $C_{p_i}^0$ de chaque constituant.

ATTENTION : en chimie les tables de données indiquent les valeurs *molaires* et non les valeurs *massiques* comme en physique. D'ailleurs, le terme « capacité thermique » signifie souvent implicitement « capacité thermique molaire », ce dernier qualificatif étant souvent omis. Pour ne pas se laisser tromper par cet abus de langage, bien vérifier les unités dans les tables de données.

- ❖ On considère ici encore la réaction d'oxydation de l'ammoniac, déjà étudiée précédemment. Exprimer la capacité thermique standard C_p^0 du système chimique (en $J \cdot K^{-1}$) en fonction des capacités thermique molaires standard des différents constituants ($C_p^0(NH_3)$, $C_p^0(O_2)$, etc. en $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$) et des quantités de matière de ces constituants composant le système chimique ($n(NH_3)$, $n(O_2)$, etc.)
- ❖ En déduire l'expression de la variation d'enthalpie ΔH du système chimique entre les températures T_{init} et T_{fin} en fonction des paramètres cités ci-dessus (seule la température varie)

Remarque : en exercice, on utilisera les capacités thermiques standard même si l'on n'est pas dans l'état standard. J'imagine que la pression a peu d'influence sur la capacité thermique, sûrement parce qu'elle a peu d'influence sur l'enthalpie. Peut-être cela se démontre-t-il à partir de la relation hors programme du paragraphe 5.3.

4.3. Conclusion : calculer ΔH entre un état initial et un état final

Conclusion : variations ΔH d'un système chimique

$H(T, P, n_i)$ varie quand au moins une des variables varie :

- L'enthalpie étant très peu dépendante de la pression, on peut la considérer **indépendante de P**
- **Grâce aux $C_{p_i}^0$** , on sait calculer la variation de H due à une **variation de T**
- **Grâce à $\Delta_r H^0$** , on sait calculer la variation de H due à l'**avancement de la réaction chimique**.

Point méthode

Sauf pour l'enthalpie libre G, on confondra toujours numériquement $\Delta_r \dots$ et $\Delta_r \dots^0$

4.4. Réaction exothermique – Réaction endothermique

Si $\Delta_r H^0 > 0$ la réaction est dite **endothermique**.
Sinon, la réaction est dite **exothermique**.

L'interprétation est simple : $\Delta_r H^0$ représente la variation d'enthalpie (pour une mole d'avancement) du système du fait du réarrangement des liaisons entre atomes, pour former les produits à partir des réactifs. Si les produits sont plus énergétiques que les réactifs, il faut bien que le système chimique ait « pompé de l'énergie » dans un autre stock. Cet autre stock est en général le « stock thermique » associé à la température. Ainsi, $\Delta_r H^0 > 0$

implique une diminution du stock d'énergie thermique : la température du système chimique baisse. Sauf dans le cas adiabatique, cela provoque en général un transfert thermique de l'extérieur vers le système : « endo » signifie « vers l'intérieur ». Pour un signe opposé $\Delta_r H^0 < 0$, le système chimique relâche de l'énergie chimique, donc la température augmente, et cela peut provoquer un transfert thermique vers l'extérieur : « exo » signifie « vers l'extérieur ».

5. Calcul de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$

Partie importante, car très utile en exercice. Calculer la variation d'enthalpie ΔH du système due (uniquement) à l'avancement de la réaction chimique nécessite de connaître $\Delta_r H^0$. Or les tables ne donnent pas directement cette grandeur en général. On explique ici comment faire pour la calculer à partir des tables de données.

5.1. $\Delta_f H^0$ d'un constituant – Etat standard de référence d'un élément chimique

Tout constituant physico-chimique A_i (ex : $H_2O_{(g)}$) est composé d'un certain nombre d'éléments chimiques (H et O pour $H_2O_{(g)}$). A ce titre, il peut être considéré comme ayant été formé à partir d'une réaction entre différents **corps simples**. Or pour chaque élément chimique, il existe différents corps simples (ex pour oxygène : O_2 , O_3 , etc.), chacun pouvant être dans un état physique particulier (gaz, solide, liquide). Il y a donc plusieurs réactions envisageables pour former le constituant physico-chimique A_i . Il faut se donner un critère pour en privilégier conventionnellement une seule.

Définition de l'état standard de référence à T d'un élément chimique : On choisit conventionnellement « l'état d'agrégation » (un corps simple dans un état physique donné) le plus stable à $P^0 = 1 \text{ bar}$ et à la température T considérée.

Ex : Pour l'élément chimique oxygène à température ambiante (autour de 300 K), le corps simple le plus stable est O_2 dans l'état gazeux. Idem pour l'élément hydrogène : H_2 gazeux.

Ex : Pour le carbone, dans les conditions usuelles, c'est le graphite.

Définition de la réaction standard de formation d'un constituant physico-chimique (à T)

C'est la réaction formant 1 mole de ce constituant physico-chimique à partir des éléments chimiques le composant, pris dans leur état standard de référence à la température T considérée.

- ❖ Ecrire la réaction standard de formation des constituants suivants (certaines peuvent être fictives) :
- l'eau gazeuse à 400 K
 - l'eau liquide à 300 K
 - l'eau gazeuse à 300 K

A température donnée, l'ensemble des éléments chimiques pris dans leur état de référence sont considérés *comme les briques élémentaires* à partir desquelles tout constituant physico-chimique peut être formé.

Remarque : Le constituant physico-chimique à former peut ne pas être stable dans les conditions standard (ex : H_2O gazeux à 25°C sous $P^0 = 1 \text{ bar}$). Cela ne doit pas choquer, car la notion d'état standard n'est qu'un intermédiaire théorique et abstrait, facilitant l'élaboration et l'utilisation de tables de données.

Définition de l'enthalpie standard de formation $\Delta_f H^0(T)$ d'un constituant physico-chimique (à T)

C'est l'enthalpie de la réaction standard de formation à T du constituant physico-chimique.

Un élément chimique à T dans son état de référence n'est formé à partir d'aucun autre constituant. Son enthalpie standard de formation est donc choisie **nulle** (convention équivalente au choix d'une masse d'un circuit électrique ou d'une origine des altitudes pour l'énergie potentielle de pesanteur).

Remarque (hors programme) : Pour la formation des ions en solution, il est nécessaire d'ajouter une convention (admis). L'enthalpie standard de formation de l'ion H^+ est prise nulle à toute température.

5.2. Calcul du $\Delta_r H^\circ$ d'une réaction quelconque – Loi de Hess

La loi de Hess est une conséquence directe de la notion de fonction d'état. L'enthalpie standard de réaction étant une variation d'enthalpie par unité de quantité de matière, son calcul peut être effectué en « imaginant » une succession de transformations dont on connaît les enthalpies standard.

Les réactions de référence et que l'on trouve dans les tables de données sont les *réactions de formation*, discutées au paragraphe précédent. La méthode générale du calcul du $\Delta_r H^\circ$ d'une réaction quelconque consiste donc à décomposer une réaction quelconque en la combinaison linéaire des réactions de formation de chaque constituant physico-chimique A_i impliqué.

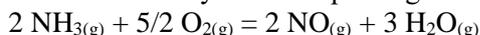
Loi de Hess

Soit la réaction $0 = \sum_i \nu_i A_i$.

Son enthalpie standard de réaction se déduit des enthalpies standard de formations de ses constituants :

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

Exemple : On considère la réaction d'oxydation en phase gazeuse de l'ammoniac en monoxyde d'azote :



$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol⁻¹) à 298 K : $\text{NH}_{3(g)}$: - 46,19; $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$: - 241,83; $\text{NO}_{(g)}$: 90,37;

- ❖ Déterminer l'enthalpie standard de cette réaction à 298 K
- ❖ Interpréter son signe

5.3. Effet sur $\Delta_r H^\circ$ d'une variation de température + Enthalpie standard de changement d'état

Effet d'une variation de température sans changement d'état

Approximation d'Ellingham

Généralement $\Delta_r H^\circ$ est considéré indépendante de T (hors changement d'état)

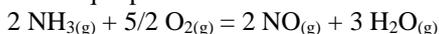
Justification de cette approximation par une application numérique (hors programme) :

D'après la relation entre $\Delta_r H^\circ$ et les enthalpies molaires partielles $H_{m,i}$, on en déduit sa dépendance avec T (HProgramme):

$$\frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} = \Delta_r C_p^\circ$$

la définition de $\Delta_r C_p^\circ$ étant évidente : elle représente l'évolution de la capacité thermique du système au cours de la réaction, et elle se calcule à partir des C_p° de chaque constituant physico-chimique. Ces dernières étant tabulées (et quasi-indépendantes de la température), on comprend pourquoi les enthalpies standard de formation $\Delta_f H^\circ$ ne sont tabulées qu'à une seule température (298 K en général). Grâce à cette relation, l'enthalpie de réaction $\Delta_r H^\circ$ de n'importe quelle réaction peut être calculée à température quelconque.

Exemple : On considère la même réaction que précédemment :



C_p° (J.K⁻¹.mol⁻¹) : gaz diatomiques: 27,2 ; $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$: 34,3 ; $\text{NH}_{3(g)}$: 36,9

- ⊛ Quelle variation de température provoque une variation significative de $\Delta_r H^\circ$ (de l'ordre de 10%) ?

Influence des changements d'état

La transformation de l'état physique d'un constituant chimique peut être vue comme une réaction chimique particulière, puisqu'elle correspond à une modification des liaisons entre atomes/molécules à l'échelle microscopique.

Définition de l'enthalpie standard de changement d'état d'un corps pur

C'est l'enthalpie de la **réaction standard de changement d'état** du corps pur.
C'est tout simplement la chaleur latente à $P^0 = 1 \text{ bar}$, mais en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$... pas en $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$.

❖ Expliquer pourquoi cette grandeur est nécessairement indépendante de la température

Remarque : On rappelle que « chaleur latente de changement d'état », « enthalpie massique de changement d'état » ou « variation d'enthalpie massique de changement d'état » sont des synonymes. Ce sont des grandeurs massiques. En chimie, l'enthalpie standard de changement d'état représente *presque* la même chose (mais à $P^0 = 1 \text{ bar}$, et en mol^{-1}). C'est une nouvelle dénomination à mémoriser.

❖ Tracer l'allure approximative de la courbe $\Delta_r H^0(T)$ de la réaction de formation de l'eau (pour $T > 0^\circ\text{C}$) :

- pour $T < 100^\circ\text{C}$, écrire la réaction de formation de l'eau liquide et appliquer l'approx d'Ellingham
- pour $T > 100^\circ\text{C}$, écrire la réaction de formation de l'eau vapeur, puis la décomposer en deux : la réaction de formation de l'eau liquide et la réaction de changement d'état liquide-vapeur. En appliquant la loi de Hess, exprimer $\Delta_r H^0(T)$ en fonction des données, puis appliquer Ellingham

Données : $\Delta_f H^0$ de l'eau liquide : $-285 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, chaleur latente à 1 bar $L_{vap} = 2350 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$

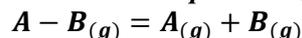
5.4. Estimation de $\Delta_r H^0$ à partir des énergies de liaison

C'est une méthode alternative, pour **estimer un ordre de grandeur** d'une enthalpie de réaction. Cette estimation est plus approximative et se fait à partir d'un autre type de données tabulées : *les enthalpies standard de dissociation de liaison*.

Une réaction chimique consiste en un réarrangement des liaisons entre atomes. Elle peut être virtuellement considérée comme un processus en deux temps : rupture des liaisons entre atomes des réactifs, puis création des liaisons entre atomes pour former les produits.

Définition de l'énergie de liaison entre deux atomes A et B

C'est le $\Delta_r H^0$ de la réaction de **dissociation de l'espèce A-B**, les constituants étant tous gazeux :

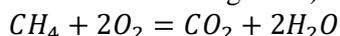


Remarque : Pour exprimer l'enthalpie standard d'une réaction quelconque à partir des différentes énergies de liaison impliquées, il faut faire des hypothèses simplificatrices. Par exemple, dans un constituant, quand un même atome est lié à plusieurs atomes identiques, on suppose que les énergies de liaison correspondantes sont égales (ex : dans H_3COH , les trois liaisons C-H sont supposées de même énergie). Cela signifie que l'on ne tient pas compte de l'influence de « l'environnement » sur la valeur de l'énergie d'une liaison (ce qui n'est pas rigoureusement vrai, cf. interactions électromagnétiques entre les doublets d'électrons, liants ou non-liants).

Remarque : Il faut connaître le schéma de Lewis du constituant pour relier l'enthalpie standard d'une réaction aux énergies de liaison.

Remarque évidente : Une liaison simple C-C n'a pas la même énergie qu'une liaison double C=C

Exemple : combustion du méthane (tous les constituants sont gazeux) :



❖ Donner l'expression de l'enthalpie standard de cette réaction en fonction des énergies de liaison suivantes : D_{C-H} , $D_{O=O}$, $D_{C=O}$, D_{O-H}

6. Applications : effets thermiques d'une réaction monobare

6.1. Préliminaire : méthode des états intermédiaires fictifs

On ne sait calculer des variations de fonction d'état que lorsqu'un seul paramètre d'état change (température ou pression ou avancement de la réaction). Lors de transformations réelles, plusieurs paramètres d'état évoluent, et les outils dont on dispose semblent donc inopérants (c'était déjà le cas lors de l'étude des changements d'état des corps purs).

On s'en sort en exploitant la propriété qui définit une fonction d'état : sa variation ne dépend pas du chemin suivi ! Ainsi pour calculer cette variation, on va emprunter un « chemin fictif »... la seule chose importante étant que l'état initial et l'état final soient conformes à la réalité. Mais rien ne nous empêche de passer par des états intermédiaires fictifs qui vont nous permettre d'utiliser les outils dont on dispose ($C_{p,i}^0$ et $\Delta_r H^0$ vus dans ce chapitre).

Méthode des états intermédiaires fictifs pour calculer ΔH

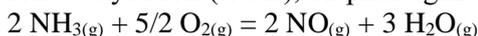
(ou la variation d'une autre fonction d'état)

Pour trouver les états intermédiaires fictifs, il suffit de se laisser guider par les deux idées suivantes :
il s'agit de **passer d'un état au suivant en ne faisant varier qu'un seul paramètre d'état**,
et **ΔH doit pouvoir être calculée à chaque étape** (cela dépend des données dont on dispose).

En thermochimie, en général, on fait d'abord varier la température, puis on fait se dérouler la réaction. Ou l'inverse : d'abord la réaction, puis la variation de température. Les deux sont possibles en général, mais cela dépend des données dont on dispose. Par ailleurs, on peut faire varier la pression en même temps que la température si nécessaire, puisque la pression n'a en général pas d'influence sur les fonctions d'état.

6.2. Réaction monobare, cas adiabatique : température de flamme

Exercice : On considère la réaction d'oxydation (totale), en phase gazeuse, de l'ammoniac en monoxyde d'azote selon :



Données: à 298 K : $\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol⁻¹): NH_{3(g)}: - 46,19; H_{2O(g)}: - 241,83; NO_(g): 90,37;
 C_p° (J.K⁻¹.mol⁻¹): gaz diatomiques: 27,2 ; H_{2O(g)}: 34,3 .

- ❖ Calculer l'enthalpie standard de réaction à 298 K.
- ❖ Cette réaction se déroule dans une enceinte *adiabatique isobare*, sous une pression constante de 5 bars. Le mélange initial est stœchiométrique et introduit à 298 K. Calculer la température atteinte en fin de réaction.

Remarque : Si l'évolution est *adiabatique isochore*, on parle de température d'explosion (calcul hors programme).

6.3. Réaction monobare, cas monotherme : transfert thermique

- ❖ Que deviendrait l'étude précédente si l'on remplace l'hypothèse adiabatique par l'hypothèse monotherme ?

7. (Rappel méthode expérimentale) Principe de la calorimétrie

7.1. Variation de température : une mesure de l'enthalpie de réaction

Le principe de la calorimétrie est de mesurer des grandeurs thermodynamiques – des enthalpies de réaction par exemple – dans les conditions *monobare adiabatique*. Un calorimètre est donc un récipient *isolé thermiquement* de l'extérieur par un dispositif de paroi double. Le bord du récipient est constitué de deux parois, séparées par du

vide (difficile à construire, donc matériel cher, principe de la bouteille thermos pour garder le café au chaud) ou par de l'air (facile à réaliser, mais isolation moins bonne, pas cher).

L'idée clef de la méthode calorimétrique est la suivante : parce que la transformation est adiabatique, la variation d'enthalpie due à l'**avancement** de la réaction **compense exactement** la variation d'enthalpie due à la **variation de température**. Si les **capacités thermiques des différents constituants et du calorimètre sont connues**, mesurer la variation de température permet d'en déduire l'enthalpie de réaction $\Delta_r H$ ($\sim \Delta_r H^0$).

7.2. Calibration : déterminer la capacité thermique du calorimètre

En général, les capacités thermiques massiques des constituants sont tabulées, donc accessibles à l'expérimentateur. Par contre « la capacité thermique du calorimètre », à laquelle participent tous les éléments du dispositif expérimental en contact thermique avec le système chimique (agitateur, paroi intérieur, thermomètre, etc.), est inconnue et doit être déterminée.

Elle peut l'être par la méthode des mélanges ou par une méthode électrique :

- méthode des mélanges : on mélange de l'eau chaude et de l'eau froide, en quantités connues, et la température finale donne accès à la capacité du calorimètre
- méthode électrique : on inclut une résistance électrique à l'intérieur du calorimètre, et on chauffe grâce à cette résistance une quantité d'eau connue pendant une durée connue, la tension continue d'alimentation ainsi que le courant étant connus. La température finale donne accès à la capacité thermique du calorimètre

7.3. Application à la réaction de neutralisation d'un acide fort

Protocole pour mesurer l'enthalpie de réaction de la réaction :



- ❖ Déterminer la capacité thermique du calorimètre par la méthode des mélanges, les conditions expérimentales ainsi que la température finale obtenue ayant été données
- ❖ Exploiter l'expérience faite en classe pour mesurer l'enthalpie de réaction, les conditions opératoires ayant été données
- ❖ Comparer à la valeur tabulée d'environ $-56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

THERMODYNAMIQUE DES TRANSFORMATIONS PHYSICO-CHIMIQUES

Présentation

La transformation de la matière a été abordée dès le début de la première année; les changements d'état du corps pur ont été évoqués et le critère d'évolution d'un système chimique en transformation a

été présenté sans être démontré. Ce dernier a été utilisé au travers de l'étude de l'évolution des systèmes chimiques, étude restreinte au cas où une seule réaction modélise la transformation.

Le but de cette partie est double : d'une part, aborder les transferts thermiques d'un système engagé dans une transformation physico-chimique, et d'autre part, établir et utiliser le critère d'évolution spontanée d'un système chimique, ce qui nécessite l'introduction de la fonction G et du potentiel chimique.

La thermodynamique propose des outils performants permettant de décrire l'évolution macroscopique des systèmes. Ainsi l'introduction du potentiel chimique permet-elle de faire jouer à la quantité de matière un rôle comparable aux variables température et pression, déjà manipulées par les étudiants au cours de la première année. Le changement d'état physique d'un constituant chimique peut être traité avec le même formalisme que la transformation chimique.

On adopte pour les potentiels chimiques une expression générale $\mu_i(T, composition) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i)$ qui fait référence aux expressions des activités vues en première année. L'établissement de cette expression est hors programme. On se limite aux cas d'une espèce chimique pure, d'une solution aqueuse très diluée, ou d'un mélange idéal de gaz parfaits. L'influence de la pression sur le potentiel chimique d'un constituant en phase condensée pure est abordée uniquement en approche documentaire sur le thème de la pression osmotique.

Cet approche permet de compléter les acquis de première année sur les changements de phase d'un corps pur.

Les grandeurs standard de réaction sont introduites. On se place systématiquement dans le cadre de l'approximation d'Ellingham. D'une part, le calcul de ces grandeurs à 298 K à partir de tables de données thermodynamiques rend possible, pour un système engagé dans une transformation physico-chimique, une estimation du transfert thermique qui peut être confrontée à l'expérience. D'autre part, les grandeurs standard de réaction permettent la détermination de la valeur de la constante thermodynamique K° caractéristique d'une réaction, valeur qui était simplement donnée en première année. C'est ainsi l'occasion de revenir sur la détermination de la composition du système physico-chimique en fin d'évolution.

Pour un système en équilibre, le calcul de la variance permet, *via* l'identification méthodique des variables intensives de description, une caractérisation de l'état intensif de celui-ci par la détermination de son « nombre de degrés de liberté ». L'utilisation du théorème de Gibbs ne relève pas du programme.

La notion d'affinité chimique n'est pas utilisée. Le sens d'évolution spontanée d'un système hors d'équilibre, à température et pression fixées, est déterminé d'après le signe de $\Delta_r G$.

Enfin, l'étude de l'influence de la modification d'un paramètre (pression, température ou composition) sur un système initialement à l'équilibre chimique permet d'aborder la problématique de l'optimisation des conditions opératoires d'une synthèse. L'étude de tout ou partie d'une unité de synthèse industrielle est conduite à l'aide d'une approche documentaire.

Objectifs généraux de formation

- Faire preuve de rigueur dans la description d'un système physico-chimique.
- Distinguer modélisation d'une transformation chimique (réaction chimique et écriture de l'équation de réaction) et description quantitative de l'évolution d'un système prenant en compte les conditions expérimentales choisies pour réaliser la transformation.
- Utiliser des tables de données thermodynamiques.
- Confronter des grandeurs calculées avec des mesures expérimentales.

Notions et contenus	Capacités exigibles
1. Application du premier principe à la transformation physico-chimique	
État standard. Capacité thermique standard à pression constante. Enthalpie standard de réaction. Enthalpie standard de changement d'état. État standard de référence d'un élément, enthalpie standard de formation. Loi de Hess.	Déterminer l'enthalpie standard de réaction à l'aide de tables de données thermodynamiques et de la loi de Hess.
Enthalpie standard de dissociation de liaison.	Estimer l'ordre de grandeur d'une enthalpie standard de réaction à partir des énergies de liaison.
Effets thermiques pour une transformation isobare : - transfert thermique causé par la transformation chimique en réacteur isobare isotherme (relation $\Delta H = Q_p = \xi \Delta_r H^\circ$) ; - transfert thermique causé par un changement d'état physique isobare isotherme ; - transformation exothermique ou endothermique.	Déterminer le transfert thermique entre le système en transformation physico-chimique et le milieu extérieur. Évaluer la température atteinte par un système siège d'une transformation physico-chimique supposée isobare et réalisée dans un réacteur adiabatique. Mettre en œuvre une démarche expérimentale mettant en jeu des effets thermiques lors d'une transformation chimique.

Manip :

- *Mesure du $\Delta_r H$ de la neutralisation d'un acide fort par une base forte*