Thermochimie 1
Application du premier principe à la réaction chimique.

I Introduction

Système évoluant chimiquement : des liaisons chimiques sont cassées (ce qui nécessite de l'énergie), d'autres sont créées (ce qui fournit de l'énergie). Un tel système peut donc être étudié par la thermodynamique.

Pourquoi s'y intéresser ? Pour étudier en particulier les transferts thermiques relatifs à un système évoluant chimiquement. Cela permet par exemple de savoir s'il faut fournir de l'énergie à un système pour qu'une réaction chimique ait lieu. Cela permet de savoir combien d'énergie on va récupérer dans une réaction de combustion. Cela permet de savoir si le système ne risque pas d'atteindre des températures trop importantes, et de pouvoir dimensionner le réacteur en conséquence. Cela permet également d'optimiser les conditions expérimentales de réalisation d'une réaction chimique.

II Équation modèle ou équation bilan

Constituant physico-chimique ($C\varphi\chi$) Définition : un constituant physico-chimique d'un système est une espèce chimique dont on a précisé l'état physique (gaz, solide, liquide, soluté...).

Par exemple $\mathrm{H_2O_{(l)}}$ et $\mathrm{H_2O_{(g)}}$ sont deux constituants physico-chimiques différents correspondant à une même espèce chimique.

Équation modèle Elle sert à modéliser les réarrangements qui ont lieu lors de la réaction chimique.

Écriture habituelle :

$$\sum_{i \in \text{réactifs}} \nu_i R_i = \sum_{j \in \text{produits}} \nu_j P_j$$

Les sommes portent sur les **constituants physico-chimiques**, soit les réactifs, soit les produits, **pas sur les espèces chimiques**.

Par exemple : $\mathrm{CH_{4,(g)}} + 2\,\mathrm{O_{2,(g)}} = \mathrm{CO_{2,(g)}} + 2\,\mathrm{H_2O_{(g)}}$

On préfère une version algèbrisée : système évoluant chimiquement selon réaction

$$\sum_{i \in \text{constituants}} \nu_i A_i = 0$$

avec ν_i coefficients stoechiométriques **algébriques**. Ils sont négatifs pour les réactifs et positifs pour les produits.

Dans l'exemple plus haut : $\nu_{\mathrm{CH_{4,(g)}}} = -1$, $\nu_{\mathrm{H_2O_{(g)}}} = +2$,

Attention à bien faire la différence entre cette équation modèle/bilan et ce qui concerne le vrai système : pour un vrai système cette équation ne fait que traduire les proportions de disparition des réactifs et d'apparition des produits.

Avancement On introduit l'avancement de la réaction ξ, tel que si dans l'état initial on a les quantités de matières $n_{i,0}$ pour le i$^{\text{e}}$ constituant physico-chimique, alors pour un avancement ξ on a une quantité de matière de ce constituant physico-chimique

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

Pour une variation élémentaire de ξ, i.e. un avancement élémentaire on alors

$$dn_i = \nu_i d\xi.$$

ξ est homogène à une quantité de matière et s'exprime en mol.

Pour le système réel dans l'état initial les quantités de matières sont $n_{i,0}$, et dans l'état final elles valent $n_{i,f} = n_{i,0} + \nu_i \xi_f$, ξ_f étant l'avancement final de la réaction.

Si $\xi_f > 0$ la réaction a eu lieu dans le sens 1, ou sens direct ; si $\xi_f < 0$ la réaction a eu lieu dans le sens 2, ou sens indirect.

L'idée de cette étude est qu'on va pouvoir associer des grandeurs à la **réaction modèle** qui nous permettront de calculer les grandeurs concernant un système réel évoluant chimiquement selon cette équation bilan.

III Grandeurs standard. Grandeurs de réaction

III.1 Pression

On définit la pression standard $P^0 = 1$ bar $= 1.10^5$ Pa (lire « p standard »)

III.2 Température

Il n'y a pas de température standard

III.3 État standard

Pour chaque constituant physico-chimique on définit un état standard **à la température** T, souvent hypothétique :

- L'état standard, à la température T, d'un gaz, pur ou dans un mélange, est l'état du gaz parfait associé à la même température T et sous la pression P^0.
- L'état standard, à la température T d'un constituant solide ou liquide, pur ou dans un mélange, est l'état de ce constituant pur, dans le même état physique que celui qu'il a dans le mélange, à la même température et sous la pression P^0
- L'état standard d'un soluté est celui du constituant sous la pression P^0, à la température T tel que ce constituant se comporte comme si la solution était infiniment diluée et que sa concentration soit égale à $c^0 = 1$ mol·L^{-1}. Cet état standard est manifestement hypothétique...
- Pour le solvant c'est comme un liquide dans un mélange.

III.4 Enthalpie standard de réaction

Soit la réaction modèle

$$\sum_{i \in \text{constituants}} \nu_i A_i = 0$$

.

Soit un système réel de composition initiale $n_{i,0}$ évoluant selon cette réaction modèle. Pour un avancement ξ on a des quantités de matière $n_i = n_{i,0} + \nu_i \xi$.

On note $H_{i,m}(T,P)$ l'enthalpie molaire du i$^{\text{e}}$ constituant physico-chimique à la température T et à la pression P (ce dernier point n'est pas aussi trivial qu'il en a l'air, car l'enthalpie molaire d'un constituant dépend en général de la composition du système !...mais pour les systèmes que nous étudierons, qui lorsqu'ils présenteront des mélanges, pourront être considérés comme idéaux, on pourra oublier cette dépendance... ouf).

L'enthalpie du système est alors

$$H(T,P,\xi) = \sum_i (n_{i,0} + \nu_i \xi)\, H_{i,m}(T,P)$$

C'est une enthalpie, et donc s'exprime en joules (J).

Par définition **l'enthalpie de réaction** est la quantité notée

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

Par construction $\Delta_r H(T,P,\xi)$ s'exprime en joule par mole (J·mol^{-1}), et plus précisément par mole d'avancement.

Le calcul amène alors facilement

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

On remarque dans un premier temps que cette expression ne dépend en fait pas de ξ !

On définit alors **l'enthalpie standard de réaction**, comme l'enthalpie de réaction d'un système dont tous les constituants sont pris dans leurs état standard. La pression est alors fixée à $P = P^0$. On note cette enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0(T)$:

$$\Delta_r H^0(T) = \sum_i \nu_i H^0_{i,m}(T).$$

Cette quantité n'est fonction, pour une équation bilan donnée, que de la température.

On va montrer que cette quantité, *a priori* assez éloignée de ce qui concerne le système réel (pas de prise en compte de la pression, ni des quantités de matières initiales par exemple) nous sera quand même très utile !

Il y a cependant un problème : on ne peut pas affecter de valeurs dans l'absolu à $H^0_{m,i}(T)$. Il n'y a donc pas de tableaux donnant les valeurs des $H^0_{m,i}(T)$ ce qui est gênant pour calculer une enthalpie standard de réaction...

Il faudra donc trouver une autre façon de calculer $\Delta_r H^0(T)$. Ce qui sera fait plus loin dans le chapitre.

Vocabulaire : Si $\Delta_r H^0 > 0$ on dit que la **réaction** est **endothermique**, et si $\Delta_r H^0 < 0$ on dit qu'elle est **exothermique**. Ceci prendra son sens un peu plus loin.

III.5 Enthalpie standard de changement d'état

Le cas du changement d'état d'un corps pur peut rentrer dans ce formalisme. Il s'agit en effet d'un équilibre physico-chimique entre deux constituants physico-chimique différents correspondant à une même espèce chimique.

Exemple : vaporisation de l'eau :

$$\mathrm{H_2O_{(l)}} = \mathrm{H_2O_{(g)}}$$

On peut associer une enthalpie standard à cette « réaction ». On l'appelle **enthalpie standard de vaporisation** et on la note $\Delta_{m,vap} H^0(\mathrm{H_2O})$. Elle s'identifie exactement avec **l'enthalpie molaire de vaporisation** sous la pression P^0 vue en première année (ou encore chaleur latente molaire de vaporisation de l'eau à la pression P^0).

Ceci se généralise naturellement aux différents changements d'état connu : fusion, vaporisation, sublimation...

Enfin, ceci nous sera utile pour l'étude de certaines réactions chimiques dans lesquelles une espèce chimique peut changer d'état, ou quand l'étude d'une réaction chimique à différentes températures amène à considérer les espèces suivant leurs différents états selon la température.

IV Transferts thermiques pour une transformation isobare

IV.1 Calcul préliminaire

On a vu plus haut la relation

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

Dans le cadre du programme les gaz seront assimilés à des gaz parfaits. Or on sait que pour un gaz parfait l'enthalpie n'est fonction que de la température : on peut donc écrire $H_{i,m}(T)$ de manière exacte (pas de dépendance en P).

Pour les phases condensées, il a été vu en première année que l'énergie interne et l'enthalpie, en première approximation, ne dépendent pas de la pression, d'où $H_{i,m}(T)$, mais cette fois de manière approchée.

On peut donc prendre comme valeur de P, la pression standard et écrire que

$$\Delta_r H(T, P, \xi) = \sum_i \nu_i H_{i,m}(T, P^0) = \Delta_r H^0(T),$$

soit

$$\Delta_r H(T) = \Delta_r H^0(T)$$

(pas de dépendance ni avec ξ, ni avec P.)

On a donc

$$\Delta_r H(T) = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_T = \Delta_r H^0(T),$$

puisqu'on peut négliger l'influence de la pression.

Imaginons alors le système pris à deux valeurs différentes de l'avancement, ξ_1 et ξ_2, à la même température, et calculons la variation d'enthalpie entre ces deux états. Pour cela on imagine un chemin isotherme qui conduise du même état initial au même état final. On peut écrire le long de ce chemin : $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_T d\xi = \Delta_r H(T) d\xi = \Delta_r H^0(T) d\xi$ et par intégration il vient donc

$$\Delta H = \Delta_r H^0(T)\,(\xi_2 - \xi_1)$$

Attention ici ΔH est une variation d'enthalpie comme celles que vous avez calculées en première année ! $\Delta_r H$ **n'est une variation d'enthalpie d'un système entre deux états**

IV.2 Cas isotherme, isobare

Soit un système réel, évoluant entre un état initial (pour lequel $\xi_1 = 0$), et un état final (pour lequel $\xi_2 = \xi_f$), de même température T, lors d'une transformation monobare. On sait qu'on peut alors calculer facilement le transfert thermique reçu par le système en calculant la variation d'enthalpie : $\Delta H = Q_p$. Ce résultat est bien sûr vrai si la transformation est même isobare, puisque c'est un cas particulier de transformation monobare.

D'après ce qui précède on a

$$Q_p = \Delta H = (\xi_2 - \xi_1)\,\Delta_r H^0(T) = \xi_f \Delta_r H^0(T)$$

dans le cadre des approximations réalisées.

C'est une relation très importante puisqu'elle permet de calculer effectivement l'effet thermique de l'évolution chimique du système.

En particulier si une réaction a lieu dans le sens direct, $\xi_f > 0$, Q_p est du signe de $\Delta_r H^0$ ce qui justifie le vocabulaire donné plus haut : le système reçoit effectivement du transfert thermique de la part du milieu extérieur si $\Delta_r H^0 > 0$ (**réaction** endothermique), et en donne au milieu extérieur si $\Delta_r H^0 < 0$ (**réaction** exothermique). La **transformation chimique** est alors dite endothermique ou exothermique.

Connaissant le signe de $\Delta_r H^0$ et le sens d'évolution de la réaction on est donc capable de prédire le sens du transfert thermique (capacité exigible).

IV.3 Cas adiabatique isobare

Considérons maintenant un système réel évoluant dans un réacteur **adiabatique isobare**. D'après le premier principe pour une réaction monobare on peut écrire $\Delta H = Q_p = 0$. L'évolution se fait donc à enthalpie constante. Notons ξ_f l'avancement final.

Qu'advient-il du système ? Une vue imagée des choses est de dire que si la réaction avait lieu entièrement à la température T_i initiale, il y aurait normalement libération (si la réaction est exothermique) d'un transfert thermique $-\xi_f \Delta_r H^0(T_i)$ à la température T_i. Mais cette énergie ne peut pas sortir. Elle sert donc à élever la température du milieu réactionnel. La température finale n'est donc pas T_i ! Si la réaction est endothermique, il y aura au contraire abaissement de la température.

L'état final est donc caractérisé par un avancement ξ_f et une temprature T_f à déterminer. On appelle parfois cette température, la **température de flamme**.

On peut calculer cette température finale en découpant l'évolution en deux étapes :

- une première phase dans laquelle le système évolue chimiquement à la température T_i avec un avancement ξ_f, comme on a étudié jusqu'à présent ;
- puis une seconde phase, avec une variation de température de la totalité du milieu réactionnel qui passe de T_i à T_f. Cette deuxième phase est purement de la thermodynamique physique (puisqu'il n'y a plus de réaction chimique, la composition du système restant constante).

On a donc $\Delta H = 0 = \Delta H_1 + \Delta H_2$ avec $\Delta H_1 = \xi_f \Delta_r H^0(T_i)$. Dans l'état intermédiaire on a une composition du système $n_i = n_{i,0} + \nu_i \xi_f$ en l'espèce A_i, de capacité thermique molaire $C_{p,m,i}$ à pression constante. D'après le cours de première année on sait qu'alors $\Delta H_2 = \sum_i n_i C_{p,m,i} (T_f - T_i)$. Au final on a donc

$$\xi_f \Delta_r H^0(T_i) + \sum_i n_i C_{p,m,i} (T_f - T_i) = 0$$

Cette équation permet donc de calculer T_f si on connaît ξ_f.

En fait il s'agit d'un calcul relativement approché, mais qui donne un ordre de grandeur de la température finale, qu'on peut confronter à l'expérience.

V Calculs d'enthalpie standard de réaction

V.1 Cas d'une réaction combinaison linéaire d'autres réactions

Soit une réaction modèle qui peut s'écrire comme combinaison linéaire d'autres réactions. Par exemple :

$$(R) : \mathrm{N_2O_{4,(g)}} + \mathrm{N_2H_{4,(l)}} = 2\mathrm{N_{2,(g)}} + 2\mathrm{H_2O_{(g)}}$$

s'écrit comme combinaison linéaire

$$(R) = 2 \times (R_1) + (R_2) - (R_3) + (R_4)$$

avec

- (R_1) : $NH_{3,(g)} = \frac{1}{2}N_{2,(g)} + \frac{3}{2}H_{2(g)}$
- (R_2) : $N_2O_{4,(g)} = 2NO_{2,(g)}$
- (R_3) : $2\,NH_{3,(g)} = N_2H_{4,(l)} + H_{2,(g)}$
- (R_4) : $2\,NO_{2,(g)} + 2\,H_{2,(g)} = N_{2,(g)} + 2\,H_2O_{(g)}$

Ou plus généralement $(R) = \sum_j \alpha_j (R_j)$. Que cela signifie-t-il ?

Qu'on peut découper le système constitué uniquement des réactifs en sous-paquets : α_j fois le nécessaire pour que la réaction (R_j) ait lieu. Par extensivité de la fonction H, il est clair que

$$\Delta_r H^0(R) = \sum_j \alpha_j \Delta_r H^0(R_j)$$

V.2 Enthalpie molaire standard de formation.

V.2.1 Définitions

État standard de référence : l'état standard de référence d'un élément, à la température T, est l'état standard du corps simple le plus stable, dans l'état physique le plus stable, à cette température.

Exemple : l'eau. À 25 ° C c'est l'eau liquide, à 200 ° C c'est la vapeur d'eau, à -50 ° C un certain type de glace.

Exceptions : Pour le carbone, l'état de référence est le graphite à toute température

Pour les éléments dont le corps simple a une température d'ébullition sous 1 bar inférieure à 25 ° C, l'état de référence est le gaz parfait diatomique sous 1 bar, quelle que soit la température. Par exemple H_2, N_2, O_2, F_2, Cl_2.

Enthalpie molaire standard de formation d'un corps composé (à la température T) : c'est l'enthalpie standard de la réaction de la formation à la température T, **d'une mole** du constituant à partir des corps simples le constituant, chacun d'eux étant pris dans son état standard de référence.

Exemple :

$$H_{2,(g)} + \frac{1}{2}O_{2,(g)} = H_2O_{(l)}$$

On la note, pour l'eau liquide à la température T

$$\Delta H^0_{f(T)}\left(H_2O_{(l)}\right)$$

Les valeurs pour tous les corps ont été tabulées, en général à 298 K.

Conséquence **importante** de la définition : l'enthalpie standard de formation d'un corps simple dans son état standard de référence est nulle.

V.2.2 Loi de Hess

Soit une réaction chimique modèle. Utilisons un cycle thermodynamique en passant par un état intermédiaire qui contient tous les corps simples constituants les réactifs et les produits dans leur état standard de référence. La première étape consiste à décomposer les réactifs, la seconde à former les produits. Imaginons qu'on parte d'un système réel avec tous les réactifs pris en proportions stœchiométriques, et qu'on aboutisse à tous les produits, eux aussi nécessairement en proportion stœchiométriques. L'avancement final est ici $\xi_f = 1$ mol.

L'enthlapie étant une fonction d'état, on a donc $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$.

Or

$$\Delta H = \xi_f \times \Delta_r H^0 = 1 \times \Delta_r H^0,$$

$$\Delta H_2 = 1 \times \Delta_r H_2^0 = \sum_{i \in \text{produits}} \nu_i \Delta H^0_{f(T),i} \text{ facile },$$

$$\Delta H_1 = -\xi_f \times \Delta_r H_1^0 = -1 \times \Delta_r H_1^0 = -\sum_{i \in \text{réactifs}} -\nu_i \Delta H^0_{f(T),i} \text{ moins facile, bien comprendre les deux signes -,}$$

et donc au total :

$$\Delta_r H^0 = \sum_{i \in \text{constituants}} \nu_i \Delta H^0_{f(T),i}$$

Ceci constitue la **loi de Hess** qui permet de calculer à partir des grandeurs tabulées l'enthalpie standard de réaction de n'importe quelle réaction !