

En première année, on a déjà appliqué le premier principe en enthalpie à des systèmes subissant des **changements d'état**. En supposant la transformation de phase isobare, on avait pu simplement calculer la variation d'enthalpie lors du changement d'état du corps pur, sous la forme $\Delta H = Q$. Grâce à cela, on avait pu déterminer des températures finales de mélanges, ou la chaleur libérée/absorbée lors de changement d'états.

Dans ce chapitre, on s'intéresse à nouveau à l'enthalpie pour des transformations isobares, mais dans le cas de **systèmes en transformation chimique**. De nombreuses réactions chimiques libèrent ou absorbent de la chaleur, et la quantification de ce phénomène est d'importance cruciale dans les manipulations industrielles de ces réactions. Par exemple, quelle quantité de chaleur est émise par la combustion d'une certaine masse de pétrole ou de charbon ? Quelle quantité de chaleur est nécessaire à la production d'une certaine masse d'ammoniac ? à la production de métaux à partir d'oxydes métalliques ?

Comme dans l'étude des changements d'état, nous verrons ici comment calculer la variation d'enthalpie d'un système en transformation chimique (via $\Delta_r H$), pour ensuite lier cette grandeur aux transferts thermiques réalisés.

TABLE DES MATIERES

I - DÉFINITION DU SYSTEME EN TRANSFORMATION CHIMIQUE	1
I.1 - Description du système thermochimique	1
I.2 - Description de la transformation chimique	2
II - VARIATION D'ENTHALPIE LORS D'UNE TRANSFORMATION CHIMIQUE	2
II.1 - Enthalpie de réaction $\Delta_r H$	2
II.2 - Détermination de $\Delta_r H$ pour une réaction quelconque	3
III - TRANSFERT DE CHALEUR ET TEMPÉRATURE DE FLAMME	6
III.1 - Chaleur reçue par le système (cas d'une réaction isotherme)	7
III.2 - Température atteinte par le système (cas d'une réaction adiabatique)	7

I - DÉFINITION DU SYSTEME EN TRANSFORMATION CHIMIQUE

I.1 - Description du système thermochimique

En thermodynamique physique, on s'intéresse principalement aux variations de pression, de température, de volume, etc. Dans ce chapitre, on s'intéressera plutôt à la variation des quantités de matière des constituants physico-chimiques de système, et à leur lien avec la chaleur libérée et absorbée par la réaction.

Lorsqu'on étudie une réaction chimique au sein du système thermodynamique, on l'appellera « **milieu réactionnel** » (ou système physico-chimique). Le milieu réactionnel est l'ensemble des constituants physico-chimiques contenus dans le **réacteur**. Dans ce cours, on se limite aux milieux réactionnels :

- Fermés (isolés ou non-isolés, selon la nature des parois et la vitesse de réaction) ;
- De composition variable, à cause d'une unique réaction chimique.

Remarque : il est rare que l'intégralité des constituants participent à la réaction chimique. S'ils ne participent pas à la réaction chimique, ils sont qualifiés de « **spectateurs** » ou « **inertes** ».

Un exemple pour comprendre - Définition d'un système thermochimique

Dans un bécher, on mélange une solution de chlorure de fer (III) et phosphate de potassium^a. Le réactif créé est le phosphate de fer, qui précipite.

Définir le système thermochimique, la réaction chimique, les espèces spectatrices

En plus des paramètres thermodynamiques usuels (P, V, T), la connaissance du système est complète quand on connaît aussi les quantités de matière de chaque constituant, c'est-à-dire tous les $\{n_i\}$.

Description de la composition chimique d'un mélange

Il existe plusieurs manières de décrire la proportion relative des différents constituants d'un mélange :

^a Le chlorure de fer est un composé hygroscopique, très corrosif (notamment sur les métaux) très utilisé dans de nombreux domaines industriels, médicaux et scientifiques. Les phosphates de mono-di-tri-potassium sont utilisés comme additifs alimentaires et sont des fertilisants essentiels.

Fraction molaire (pour tout type de mélange)	Concentration molaire (pour les solutions)	Pression partielle (pour les mélanges gazeux)
----------------------------------------------	-----------------------------------------------	-----------------------------------------------

Si on considère un mélange de gaz parfaits, alors la pression partielle P_i est la pression qu'aurait le gaz (i) s'il était seul dans le volume total (cette interprétation n'est plus rigoureusement valable dans le cas de gaz réels, où les forces d'interaction entre particules ne peuvent être négligées).

I.2 - Description de la transformation chimique

On utilisera parfois une nouvelle écriture formelle des réactions chimiques ou physiques :

<p>Notation algébrique des réactions chimiques</p> <p>De manière générale, on note les réactions chimiques comme :</p>

Dans ce formalisme, la combustion du méthane se note simplement :

On pourra se rappeler que par convention, les composés chimiques qui disparaissent prennent un signe \ominus .

I.2.A - Relation entre l'avancement ξ et les quantités de matière n_i

La notation algébrique des équations chimiques permet d'écrire simplement les liens entre l'avancement ξ et les quantités de matière n_i . Prenons l'exemple de la combustion du méthane :

	0	=	-CH ₄ (g)	-2 O ₂ (g)	+2 H ₂ O(g)	+CO ₂ (g)
État initial			$n_1(0)$	$n_2(0)$	$n_3(0)$	$n_4(0)$
État quelconque						

De manière générale, pour une équation chimique ou physique $0 = \sum v_i A_i$, on a la relation :

II - VARIATION D'ENTHALPIE LORS D'UNE TRANSFORMATION CHIMIQUE

II.1 - Enthalpie de réaction $\Delta_r H$

II.1.A - Définition

On considère une réaction chimique d'équation bilan : $\sum_i v_i A_i = 0$. On écrit la variation d'enthalpie en utilisant les variables T et P, plus pratiques d'un point de vue expérimental (plutôt que les variables naturelles de l'enthalpie, S et P). On peut alors exprimer la variation infinitésimale d'enthalpie de deux manières :

<p>Variation d'enthalpie lors d'une réaction / enthalpie de réaction $\Delta_r H$</p>

Comme il a été dit plus haut, la détermination de $\Delta_r H$ doit se faire pour chaque réaction. Comme le nombre de réactions possibles est trop grand pour tabuler toutes les valeurs de $\Delta_r H$ (une pour chaque réaction, chaque température, chaque pression...), on utilise une méthode présentée dans la partie suivante.

II.1.B - Utilité de l'enthalpie de réaction $\Delta_r H$

Dans un chapitre précédent, on a établi en toute généralité que pour une transformation monobare ou isobare, la variation d'enthalpie d'un système est égale à la chaleur reçue par le système :

La connaissance de la variation d'enthalpie lors d'une réaction chimique permettra de **connaître la chaleur émise ou absorbée par le système**. C'est un paramètre particulièrement important dans la quasi-totalité de l'industrie chimique, puisqu'il est crucial de savoir si une réaction nécessite un chauffage pour être réalisée, ou si au contraire elle émet de la chaleur.

II.2 - Détermination de $\Delta_r H$ pour une réaction quelconque

Comme on l'a dit plus haut, la grandeur $\Delta_r H$ est propre à une réaction chimique particulière, et dépend à priori de (T, P, ξ). Il serait impossible (ou très long) de calculer $\Delta_r H$ pour chaque réaction, chaque pression, chaque température...

Cette longue section II. 2 a pour but d'exposer le raisonnement par lequel on peut effectuer le calcul de $\Delta_r H$ pour n'importe quel type de réaction, en utilisant un nombre raisonnable de valeurs tabulées par les chimistes. Cela passe par la définition, d'abord de l'**état standard**, qui est l'objet du paragraphe suivant, puis de la **loi de Hess** et l'**état standard de référence** qui sont l'objet de la section d'après.

II.2.A - État standard d'un constituant physico-chimique

L'état standard d'un constituant physico-chimique est un état virtuel, dans lequel on le place afin d'y calculer des valeurs pour certaines grandeurs thermodynamiques (qu'il est ensuite possible d'extrapoler par le calcul à n'importe quel état réel).

Selon qu'on considère une réaction faisant intervenir un gaz, un soluté, un solide, etc. l'état standard est :

État physique	État standard correspondant
Gaz (pur ou constituant d'un mélange) à T et P	
Phase condensée (pure ou dans un mélange) à T et P	
Solvant liquide à T et P	
Soluté à T et P	

Considérer un composé d'un mélange à l'état standard implique donc qu'on néglige ses interactions avec les autres composés du mélange ; on fait comme si chaque composant était séparé des autres. Pour décrire les mélanges réels, il serait donc nécessaire d'ajouter des corrections aux valeurs calculées à l'état standard (pour prendre en compte l'influence de la pression si elle est différente de P° , l'influence des autres constituants du mélange...)

Attention :

- P° se prononce « P standard », et non « P zéro ». L'exposant est un petit cercle, pas un zéro.
- Par définition, les états standards de référence sont calculés à la pression standard P° . En revanche, ils peuvent être donnés à n'importe quelle température, bien qu'en pratique, ils soient souvent donnés à $T = 25\text{ °C} = 293,15\text{ K}$.^b

Utilité de l'état standard

Dans l'étude d'une réaction chimique, considérer tous les constituants (réactifs et produits) à l'état standard permet de s'affranchir de la dépendance à la pression, et des interactions entre les composants du mélange.

Il reste tout de même le principal obstacle pour déterminer $\Delta_r H$: il existe trop de réactions chimiques pour s'intéresser à chacune d'entre elles. On doit poursuivre le raisonnement, en définissant l'**état standard de référence** dans le prochain paragraphe.

^b Dire « état standard à la pression P° » est un pléonasme, alors que dire « état standard à 293 K » est correct.

II.2.B – État standard de référence, enthalpie de formation $\Delta_f H$ et loi de Hess

Pour calculer les variations d'enthalpie lors des réactions chimiques, on imaginera toujours une étape intermédiaire virtuelle dans laquelle on « déconstruit » les réactifs pour les amener dans des « états standards de référence », pour reconstruire ensuite les produits à partir de ces états.

État standard de référence (ESR) d'un élément chimique

Quelques exemples d'états standards, qui ne sont pas à connaître, mais illustrent la définition :

État	O à 298 K	O à 100 K	C (diamant) à 298 K ^c	S à 298 K
État standard de réf.				

Attention : l'état standard est défini pour tous les composés chimiques, alors que l'état standard de référence est une notion qui s'applique uniquement aux éléments chimiques.

Un exemple pour comprendre – Décomposer une molécule en ses états standards de référence (ESR)

Déterminer les états standards de référence qui permettent de former de l'oxysulfure de carbone $\bar{C} = O = \bar{S}$ (à 298 K).

Si on considère maintenant des molécules quelconques, il est alors possible de tabuler leur enthalpie de réaction liée à leur formation à partir des états standards de référence.

Décomposition en ESR, et enthalpie standard de formation

Pour un très grand nombre de molécules, l'enthalpie de formation $\Delta_f H^\circ$ a été mesurée ou calculée (le plus souvent à 298 K).

Par exemple, l'enthalpie de formation standard $\Delta_f H^\circ$ de l'eau est l'enthalpie de réaction de la réaction :

Attention : une réaction de formation doit toujours avoir un coefficient stoechiométrique de 1 pour le composé formé.

Un exemple pour comprendre – Réaction de formation à partir des états standard de référence

Écrire la réaction de formation de l'acide phosphorique $H_3PO_4(s)$ à $T = 298\text{ K}$ à partir des états standards de référence.

On donne les ESR suivants : $H_2(g)$, $O_2(g)$, $P_4(s)$ à 298 K.

Nous avons désormais tous les ingrédients qui permettent de calculer $\Delta_f H$ pour une réaction quelconque. Pour chaque réaction à étudier, on peut imaginer une transformation moins directe, virtuelle, menant des réactifs aux produits :

^c Les composés chimiques solides à la température considérée peuvent se trouver sous plusieurs variétés allotropiques différentes (c'est-à-dire avoir plusieurs réseaux cristallins). Par exemple, à pression et température ambiante :

- Le carbone peut se trouver sous une dizaine de formes différentes (graphique, diamant, nanotubes, etc.) ;
- Le fer peut se trouver sous 5 variétés allotropiques différents (appelées α , γ , etc.)

L'état standard de référence est la plus stable de ces formes (pour le carbone c'est le graphite, dans le cas du fer c'est le fer sous la forme α , etc.)

Loi de Hess - Calcul de l'enthalpie de réaction (manuscrit)

On fait intervenir une réaction de formation et l'inverse d'une réaction de formation : les enthalpies de réaction $\Delta_r H$ de ces deux étapes sont tabulées, ce sont les enthalpies de formation $\Delta_f H^\circ$ ou $-\Delta_f H^\circ$.

Un exemple pour comprendre - Combustion du méthane

On considère la réaction de combustion du méthane par le dioxygène.

Schématiser la suite de réactions virtuelles à considérer pour évaluer l'enthalpie de réaction associée.

Dans l'expression de $\Delta_r H^\circ$, on retrouve les coefficients stœchiométriques algébriques de l'équation bilan (comme le montre l'exemple ci-dessus). Cela peut se généraliser à n'importe quelle réaction :

Calcul d'enthalpie par les coefficients stœchiométriques

L'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ est égale à la somme de l'enthalpie de formation standard des réactifs et produits, pondérés par leurs nombres stœchiométriques algébriques respectifs :

Désormais, il reste à évaluer la variation d'enthalpie associée à la première et la dernière étape (le passage des réactifs à l'état standard, et des produits à l'état réel). Ce problème sera vite résolu : **on considérera qu'en première approximation $\Delta H = 0$ pour ces deux étapes**. Cela signifie que :

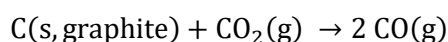
- L'enthalpie varie peu avec la pression. En effet, on sait que l'enthalpie d'un gaz parfait dépend uniquement de T (pas de P), et que l'enthalpie d'une phase condensée idéale est indépendante de P. On pourra donc considérer que c'est approximativement correct dans les cas non-idéaux.
- La variation d'enthalpie due à la variation de concentration d'un composant du mélange est peu affectée par les autres composants du mélange. C'est une approximation correcte dans le cas des solutions diluées, et des gaz à faible pression (c'est à dire lorsqu'on s'approche des cas idéaux).

Sauf mention contraire, on ajoutera donc l'approximation supplémentaire (lorsqu'on néglige la première et la dernière étape du chemin virtuel, et qu'on raisonne uniquement avec les états standards) :

Puisque les valeurs de $\Delta_f H^\circ$ sont tabulées pour un grand nombre de molécules^d, on peut appliquer le calcul ci-dessus directement pour la plupart des réactions classiques rencontrées en chimie (il suffit d'avoir accès à un livre de valeurs de $\Delta_f H^\circ$ tabulées).

Un exemple pour comprendre – Production de monoxyde de carbone^e

On considère la réaction suivante, via laquelle on produit du monoxyde de carbone de manière industrielle :



Déterminer l'expression en l'enthalpie standard de réaction en fonction des enthalpies standard de formation (qu'on considère connues).

II.2.C - Approximation d'Ellingham (à faire en dernier)

Les grandeurs tabulées à l'état standard et l'état standard de référence sont (par définition) à la pression standard P° . Il est donc nécessaire de les évaluer pour chaque température. Afin de simplifier encore l'étude des réactions, on ajoute une dernière approximation :

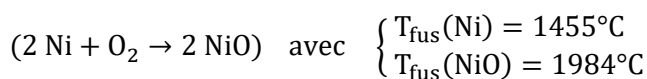
^d La tabulation des $\Delta_f H^\circ$ est toujours à P° , par définition, et souvent à 298 K, même si ce n'est pas obligatoire.

^e Le monoxyde de carbone est un gaz incolore et inodore qui peut être produit par la combustion incomplète (lorsque l'oxygène manque), et qui réagit avec l'hémoglobine pour la rendre inapte à capter le dioxygène. Il est la cause majeure des empoisonnements dus à des gaz. Cela dit, en industrie, il est très utilisé pour ses propriétés réductrices sur les métaux (il capte l'oxygène des oxydes métalliques).

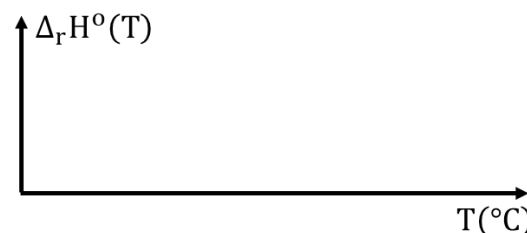
Approximation d'Ellingham pour l'enthalpie de réaction

Lors d'une réaction chimique, l'enthalpie standard de réaction $\Delta_f H^\circ$ est indépendante de la température, sauf lors des changements d'états, lors desquels l'enthalpie standard de réaction subit une discontinuité.

Par exemple, on considère la réaction d'oxydation du Nickel

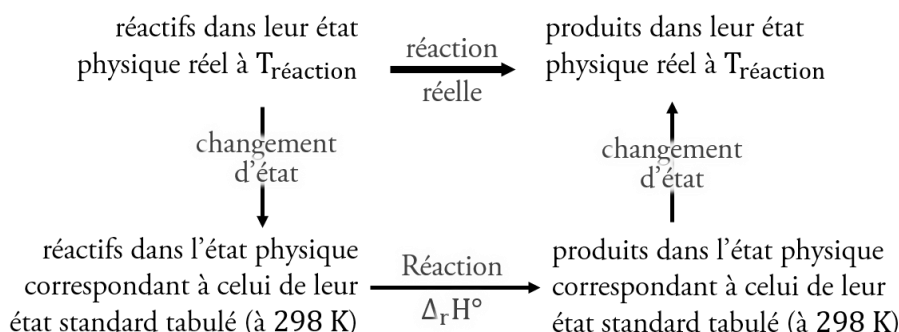


Alors l'enthalpie de réaction est constante par morceaux (voir ci-contre).



Comme l'enthalpie de formation des composés chimiques est (quasi-toujours) tabulée à $T = 298 \text{ K}$, on ne peut pas directement utiliser les valeurs de $\Delta_f H^\circ$ si l'état physique d'un composant n'est pas celui de l'état standard de référence (par exemple, on ne peut pas utiliser la valeur de $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l}), 298 \text{ K})$ si on considère une réaction où l'eau est sous forme vapeur).

Lorsqu'on rencontre une réaction dont l'un des réactifs n'est pas dans l'état physique qui correspond à celui de l'état standard, il est nécessaire de créer un chemin virtuel qui prend en compte son état physique :

**Un exemple pour comprendre – Prise en compte de l'état physique dans la réaction**

On considère la réaction de combustion du dihydrogène : $2 \text{ H}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{ H}_2\text{O} \text{ (R)}$.

Déterminer l'enthalpie molaire de la réaction pour $T = 200^\circ\text{C}$. On sait que $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l}), 298 \text{ K}) = -285 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et que $\Delta_{\text{vap}} H^\circ = 44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

On sait désormais calculer de manière approximative la variation d'enthalpie associée à une large gamme de transformations, à diverses températures. Dans la section suivante, on utilise ces techniques pour aborder la température des systèmes en réaction chimique.

III - TRANSFERT DE CHALEUR ET TEMPÉRATURE DU SYSTÈME

En première année, nous avons déjà utilisé les bilans d'enthalpie pour prévoir la température finale de mélanges impliquant différentes espèces dans différents états physiques (comme un mélange eau/glace). Nous allons ici utiliser l'enthalpie de la même manière, à ceci près qu'on considère d'éventuels transferts de chaleur liés à des réactions chimiques (il est commun d'être confronté à des réaction chimiques exothermiques, ne serait-ce que les combustions).

Dans la plupart des cas réels, une partie de la chaleur émise par la réaction est transmise à l'environnement, et une partie est « consommée » par le système lui-même en augmentant sa température. Dans ce cours, nous considérerons uniquement les deux cas limites :

- **Les transformations isothermes ($T = \text{cte}$)**, dans lesquelles toute la chaleur dégagée/consommée par la réaction chimique est transmise/prise à l'extérieur de système ;
- **Les transformations adiabatiques ($Q = 0$)**, dans lesquelles toute la chaleur dégagée/consommée par la réaction est libérée/captée dans le système lui-même, et fait augmenter sa température. Cela peut se produire car la transformation se déroule dans une enceinte calorifugée, ou parce qu'elle est trop rapide pour les transferts thermiques avec l'extérieur aient lieu.

III.1 – Chaleur reçue par le système (cas d'une réaction isotherme)

Dans un chapitre précédent, on a établi en toute généralité que pour une transformation monobare, la variation d'enthalpie est égale à la chaleur reçue par le système :

On rappelle qu'à température et pression constante, avec les approximations établies tout au long du chapitre, on peut affirmer que :

On a donc :

C'est-à-dire que la connaissance de $\Delta_r H^\circ$ pour une réaction particulière permet d'avoir accès à la chaleur reçue par le système subissant la réaction chimique.

Thermicité d'une réaction (réaction endothermique et exothermique)

La chaleur **libérée** au cours d'une transformation chimique isobare isotherme s'écrit _____

- La transformation est **exothermique** si elle émet de la chaleur, c'est-à-dire _____
- La transformation est **endothermique** si elle absorbe de la chaleur, c'est-à-dire _____
- Le cas intermédiaire est appelé **athermique**.

Attention : la majeure partie des réactions spontanées que nous rencontrons seront athermiques ou exothermiques. Cela dit, il existe des réactions endothermiques spontanées, qui vont elles-mêmes puiser la chaleur nécessaire dans l'énergie thermique du milieu environnant. Nous verrons dans le chapitre suivant que le critère de spontanéité des réactions n'est pas la variation d'enthalpie de réaction, mais la variation d'enthalpie **libre** de réaction.

Application classique – Chaleur libérée par l'explosion de la TNT

La TNT (trinitrotoluène) est un composé chimique dont la molécule a la formule brute $C_7H_5N_3O_6$. La réaction bilan d'explosion s'écrit :



On donne les grandeurs thermodynamiques suivantes :

$$\Delta_f H^\circ(C_7H_5N_3O_6) = 63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \Delta_f H^\circ(CO) = -110 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

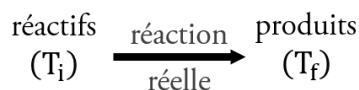
1. Déterminer l'enthalpie de réaction de l'explosion de la TNT.
2. Déterminer l'expression de la chaleur libérée par l'explosion d'un kilogramme de TNT.
3. La combustion d'un kilogramme d'essence libère environ 40 MJ. Comparer, commenter.

III.2 – Température atteinte par le système (cas d'une réaction adiabatique)

Pour beaucoup de transformations (notamment celles qui sont exothermiques), il est fréquent que la durée de la réaction soit petite face à la durée caractéristique des transferts thermiques avec l'extérieur. Dans ce cas, on peut supposer la transformation adiabatique, ce qui signifie que la chaleur libérée reste dans le système (ou que la chaleur absorbée est prise dans le système lui-même), et fait augmenter (ou diminuer) la température du système.

On pourrait ici repérer une contradiction : tout ce qui a été dit dans ce chapitre concernait les réactions isobares et isothermes. Or, on s'intéresse ici à l'augmentation de la température du système. En réalité, on considère que la réaction se déroule en deux temps (cf. schéma ci-contre) :

- D'abord, la réaction se fait à **température constante** (et on peut alors calculer la chaleur émise par la réaction) ;
- Ensuite, on considère que cette chaleur est utilisée pour **chauffer le milieu réactionnel** entier (réactifs restants, produits, et espèces inertes).



C'est un chemin virtuel, qui ne correspond pas à ce qui se produit en réalité, mais on rappelle une fois de plus que l'enthalpie est une fonction d'état, donc $\Delta_{\text{IF}}H$ ne dépend pas de la manière dont on passe de l'état initial à l'état final.

Variation d'enthalpie pour une transformation adiabatique

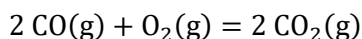
On considère une réaction chimique adiabatique qui amène le milieu réactionnel d'une température T_i à T_f , on a :

Où la capacité thermique totale (à pression constante) $C_{P,\text{tot}}$ du milieu est la somme des C_P de tous les composés chimiques de l'état final :

On a supposé ici une transformation parfaitement adiabatique, ce qui est rarement parfaitement exact. La température ainsi calculée est donc la température maximale qu'il serait possible d'atteindre si le milieu réactionnel était parfaitement calorifugé.

Application classique - Combustion du monoxyde de carbone dans l'air

On considère la réaction de combustion de n mol de monoxyde de carbone, à la température initiale $T_i = 298 \text{ K}$:



Son enthalpie de réaction vaut $\Delta_r H^\circ = -565 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Les capacités thermiques à pression constante sont :

Espèce chimique	CO	O ₂	N ₂	CO ₂
$C_{P,m} \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	29,5	30,0	29,2	40,0

- Déterminer la thermicité de la réaction.
- On réalise la transformation de manière adiabatique, avec uniquement du dioxygène apporté en quantité stœchiométrique. Déterminer la quantité de dioxygène utilisé, puis la température de flamme^f.
- On réalise cette transformation avec de l'air, tel que le dioxygène est apporté en quantité stœchiométrique (donc avec 4 fois plus d'azote que d'air). Déterminer la température de flamme.

^f Dans le cas où la réaction est une combustion, la température finale atteinte par le système est parfois appelée « température de flamme ».