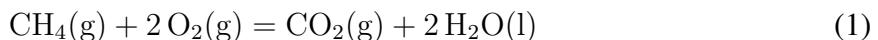


Transformation chimique : premier principe

1. Enthalpies standard de réaction

1.a. Équation bilan

Une réaction chimique est définie par une équation bilan, par exemple pour la combustion du méthane :



Pour chaque espèce chimique, il faut préciser l'état physique (gazeux, liquide ou solide).

Voici un exemple d'une réaction en solution aqueuse, avec production d'un composé solide insoluble (un précipité) :



Les espèces du membre de gauche sont les réactifs, celles du membre de droite sont les produits. Pour introduire une notation générale, on définit des coefficients stœchiométriques ν_i algébriques, négatifs pour les réactifs, positifs pour les produits. Une équation de réaction chimique s'écrira alors :

$$\sum_{i=1}^N \nu_i X_i = 0 \quad (3)$$

Par exemple, pour la réaction (1) on a :

$$\nu_{\text{CH}_4} = -1$$

$$\nu_{\text{O}_2} = -2$$

$$\nu_{\text{CO}_2} = 1$$

$$\nu_{\text{H}_2\text{O}} = 2$$

1.b. États standard

Dans un état standard, la pression est toujours fixée à $P_0 = 1$ bar mais la température reste variable.

Pour une espèce chimique gazeuse, l'état standard à la température T est l'état de gaz parfait pur à cette température et à la pression standard $P_0 = 1$ bar.

Pour une espèce chimique liquide, l'état standard à la température T est le corps pur à cette température et à la pression standard $P_0 = 1$ bar.

Une espèce chimique gazeuse ou liquide à l'état standard est sous forme de corps pur, c'est-à-dire non mélangé avec une autre espèce. Dans le cas d'une espèce en solution, cette définition ne peut convenir car l'état pur serait hors solution. On introduit alors la notion de *solution infiniment diluée*.

L'état standard d'une espèce chimique en solution (soluté) à la température T est un état infiniment dilué à cette température, extrapolé à la concentration standard $c_0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Une solution réelle de concentration $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ n'est pas dans l'état standard, puisque cette concentration n'est pas assez petite (1 L d'eau comporte 55 moles) pour être considérée comme infiniment faible. Dans l'état standard, la concentration du soluté est $c_0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ mais il a les mêmes propriétés thermodynamiques qu'à l'état infiniment dilué.

Pour une espèce en solution, l'état standard est un état où elle n'interagit pas avec les autres espèces en solution (car la concentration est infiniment faible) mais elle interagit toujours avec le solvant.

Pour le solvant, on utilise la définition de l'état standard d'une espèce liquide.

1.c. Enthalpie standard de changement d'état

Formellement, un changement d'état peut être traité de la même manière qu'une réaction chimique. Par exemple pour la fusion de l'eau :



L'enthalpie standard d'un changement d'état est la variation d'enthalpie lors de la transformation complète d'une mole de corps pur à la pression standard.

Sur cet exemple, il s'agit de l'enthalpie molaire de fusion de l'eau à la pression P_0 :

$$\Delta H_{fus}^0 = 6,01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (5)$$

L'enthalpie molaire étant définie par $H_m = U_m + PV_m$, la variation d'enthalpie lors d'un changement d'état a deux causes :

- ▷ La variation de l'énergie potentielle d'interaction entre les molécules.
- ▷ La variation du volume molaire, surtout pour les changements liquide/gaz.

1.d. Enthalpie standard d'une réaction

L'enthalpie standard d'une réaction chimique (à la température T), notée $\Delta_r H^0(T)$, est la variation d'enthalpie de la transformation thermodynamique définie par :

- ▷ un état initial constitué des réactifs dans leur état standard à la température T , en nombres de moles égaux aux coefficients stœchiométriques ;
- ▷ un état final constitué des produits dans leur état standard à la température T , en nombres de moles égaux aux coefficients stœchiométriques.

Par exemple pour la combustion du méthane, il s'agit de la transformation suivante : 1 mole de $\text{CH}_4(g)$ et 2 moles de $\text{O}_2(g)$ dans leur état standard se transforment entièrement en 1 mole de $\text{CO}_2(g)$ et 2 moles de $\text{H}_2\text{O(l)}$ dans leur état standard. Elle vaut pour cette réaction et à la température de 298 K :

$$\Delta_r H^0(298K) = -890 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (6)$$

On peut écrire formellement la définition de l'enthalpie standard de réaction en introduisant les enthalpies standard molaires des espèces et les coefficients stœchiométriques algébriques :

$$\Delta_r H^0(T) = \sum_i \nu_i H_i^0(T) \quad (7)$$

On remarque que l'enthalpie standard de réaction se définit pour une réaction complète, alors même que la transformation réelle peut être incomplète.

L'enthalpie standard de réaction est une grandeur intensive molaire. Si les coefficients stœchiométriques sont multipliés par 2, elle est aussi multipliée par 2.

Il y a plusieurs contributions à la variation d'enthalpie standard d'une réaction :

- ▷ La variation d'énergie interne due à la rupture de liaisons covalentes et à la formation de nouvelles liaisons.
- ▷ La variation d'énergie interne due aux changements d'interaction entre une espèce en solution et le solvant.
- ▷ La variation de volume molaire.

Dans l'exemple de la combustion du méthane, l'énergie des liaisons covalentes est globalement abaissée, ce qui conduit à une enthalpie standard de réaction négative. Il y a aussi une réduction du volume molaire, mais l'effet prépondérant vient des liaisons chimiques.

2. Calcul des enthalpies standard de réaction

2.a. Loi de Hess

Considérons les deux réactions suivantes, dont on connaît les enthalpies standard :



On peut en déduire l'enthalpie standard de la réaction :



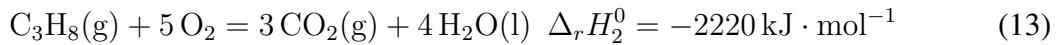
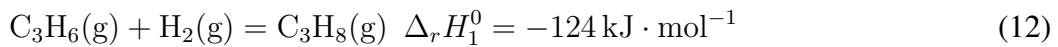
L'enthalpie étant une fonction d'état, on a en effet :

$$\Delta_r H_3^0 = \Delta_r H_1^0 + \Delta_r H_2^0 \quad (11)$$

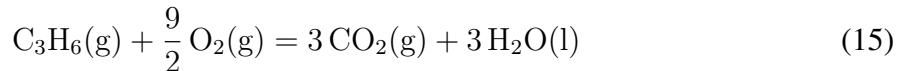
Cette relation est la loi de Hess, du nom du chimiste qui l'a établie expérimentalement (en 1840).

Loi de Hess : l'enthalpie standard d'une réaction est égale à la somme des enthalpies standard d'une succession de réactions qui, partant des mêmes réactifs, mènent aux mêmes produits.

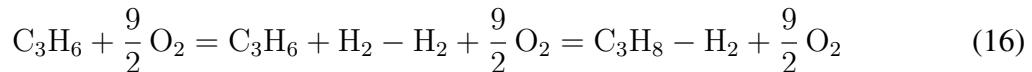
Voyons un exemple. On dispose des enthalpies des réactions suivantes (à 298 K) :



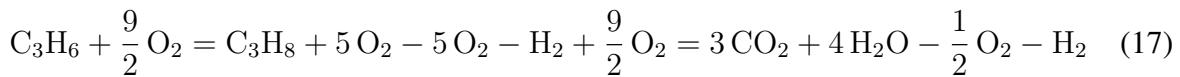
La réaction (1) est l'hydrogénéation du propène, la réaction 2 la combustion du propane et la réaction 3 la combustion de l'hydrogène. On cherche à calculer l'enthalpie standard de la combustion du propène :



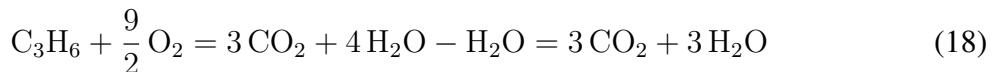
Une méthode efficace pour obtenir le résultat consiste à traiter les équations chimiques comme des équations mathématiques. On commence par effectuer l'hydrogénéation du propène :



On peut alors effectuer la combustion du propane :



Enfin la dernière étape est la combustion de l'hydrogène, dont la contribution est négative :



On obtient finalement :

$$\Delta_r H^0 = \Delta_r H_1^0 + \Delta_r H_2^0 - \Delta_r H_3^0 = -2058 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (19)$$

2.b. Enthalpies standard de formation

Les composés chimiques sont constitués de plusieurs éléments chimiques.

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

Par exemple, l'état de référence de l'élément H à 298 K est $\text{H}_2(\text{g})$ à cette température et à la pression P_0 . L'état de référence de l'élément O est $\text{O}_2(\text{g})$.

On définit alors la réaction de formation d'un composé de la manière suivante :

La réaction de formation d'un composé chimique est la réaction qui produit une mole de ce composé à partir de ses éléments pris dans leur état standard de référence.

Par exemple, la réaction de formation de l'eau liquide à 298 K est :



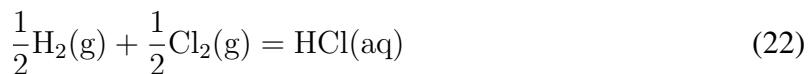
L'enthalpie standard de formation d'un composé chimique, notée $\Delta_f H^0(T)$, est l'enthalpie standard de sa réaction de formation. Les enthalpies de formation de la plupart des composés chimiques ont été soit directement mesurées, soit déduites d'autres réactions avec la loi de Hess. Elles figurent dans des [tables thermodynamiques](#), le plus souvent données à 298 K.

L'enthalpie molaire standard d'une espèce chimique est définie à une constante additive près. La notion d'enthalpie standard de formation permet d'éliminer ce degré de liberté par une convention. Pour calculer l'enthalpie standard d'une réaction chimique, il suffit de combiner les enthalpies de formation des réactifs et des produits de la manière suivante :

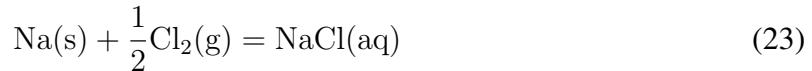
$$\Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0 \quad (21)$$

▷ Exercice : Calculer l'enthalpie standard de la réaction de combustion du méthane, avec de l'eau liquide à l'état final.

Pour les composés non ioniques en solution aqueuse, la réaction de formation se définit de la même manière, par exemple pour la formation du l'acide chlorydrique en solution aqueuse :



On définit de même la formation du chlorure de sodium en solution aqueuse :



Le chlorure de sodium est en fait dissocié sous forme d'ions Na^+ et Cl^- . Une difficulté surgit lorsqu'il faut définir les enthalpies de formation des ions, car on se sait pas *a priori* quelle part de l'enthalpie globale du sel il faut affecter à chaque ion. Ce problème a été résolu en affectant l'enthalpie standard nulle à l'ion H^+ . En utilisant la réaction de formation de HCl , on en déduit l'enthalpie standard de formation de Cl^- , puis celle de Na^+ en utilisant celle de NaCl . De proche en proche, les enthalpies standard de formation de tous les ions en solution aqueuse ont été ainsi déterminées.

3. Bilan thermique

3.a. Transformation monobare et monotherme

Supposons que la réaction chimique se fasse de manière monobare et monotherme. Il y a un travail fourni par un réservoir de pression P et échange thermique avec un thermostat de température T .

Le premier principe s'écrit :

$$H_2 - H_1 = Q \quad (24)$$

Soit ξ l'avancement de la réaction à la fin de la transformation, lorsque l'équilibre chimique est atteint. Le nombre de moles d'espèce chimique intervenant dans la réaction est :

$$n_i(\xi) = n_i(0) + \nu_i \xi \quad (25)$$

où $n_i(0)$ désigne le nombre de moles initial.

Pour obtenir une expression de la variation d'enthalpie, nous devons supposer que le mélange initial et le mélange final sont des *mélanges idéaux*. Si la réaction se fait en phase gazeuse, nous supposons que le mélange se comporte comme un mélange idéal de gaz parfaits, ce qui permet d'assimiler l'enthalpie molaire de chaque gaz à son enthalpie standard à la température T (pour un gaz parfait, l'enthalpie ne dépend pas de la pression). Si la réaction se fait en solution, nous supposons que la solution est très diluée, ce qui permet d'assimiler l'enthalpie molaire de chaque soluté à son enthalpie standard à la température T .

La variation d'enthalpie du système chimique s'écrit donc :

$$H_2 - H_1 = \sum_i n_i(\xi) H_i^0(T) - \sum_i n_i(0) H_i^0(T) = \xi \sum_i \nu_i H_i^0(T) \quad (26)$$

On obtient finalement le transfert thermique :

$$Q = \xi \Delta_r H^0(T) \quad (27)$$

L'enthalpie standard de réaction est le plus souvent calculée à partir des tables, à la température $T_0 = 298\text{ K}$. L'enthalpie des espèces chimiques intervenant dans la réaction dépend de la température à cause des capacités thermiques de ces corps. Lorsque la température augmente (sans changement d'état), l'enthalpie des réactifs et des produits augmente si bien que l'effet sur l'enthalpie standard de formation est très faible. À condition qu'il n'y ait pas de changement d'état dans l'intervalle de température considéré, on écrira donc

$$\Delta_r H^0(T) \simeq \Delta_r H^0(298\text{ K}) \quad (28)$$

Si le changement de température impose un changement d'état pour un constituant du mélange, il faut recalculer l'enthalpie standard de réaction à partir des tables, en utilisant l'enthalpie standard de formation du constituant dans l'état voulu.

Le transfert thermique pour une réaction monobare monotherme est donc :

$$Q = \xi \Delta_r H^0 \quad (29)$$

En toute rigueur, cette relation n'est exacte que pour un mélange idéal de gaz parfaits ou pour une solution infiniment diluée. Appliquée à une situation réelle, elle donnera tout de même un résultat approché intéressant.

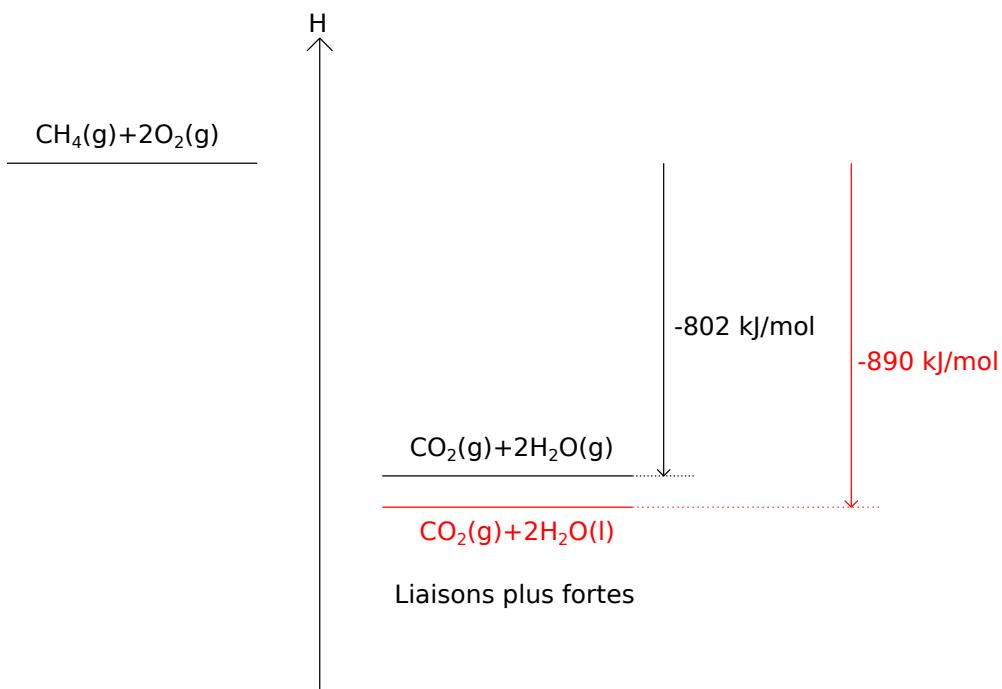
On voit ainsi que les enthalpies standard de réaction peuvent être obtenues expérimentalement par des mesures calorimétriques de transferts thermiques (il faut bien sûr connaître l'avancement de la réaction). Les observations expérimentales faites par Hess portaient en fait sur les chaleurs de réaction : la chaleur de réaction dégagée par une réaction est indépendante des états intermédiaires. Il s'agit bien sûr d'un cas particulier de ce qui constitue aujourd'hui le premier principe de la thermodynamique.

Selon le signe du transfert thermique, on distingue :

- ▷ Les réactions exothermiques pour lesquelles $Q < 0$ lorsque $\xi > 0$, c'est-à-dire $\Delta_r H^0 < 0$.
- ▷ Les réactions endothermiques pour lesquelles $Q > 0$ lorsque $\xi > 0$, c'est-à-dire $\Delta_r H^0 > 0$.

Une réaction exothermique cède de l'énergie au thermostat. Cela se produit lorsque les produits ont des énergies de liaison chimique plus faible que les réactifs. C'est le cas des réactions de

combustion, qui sont très exothermiques. Prenons l'exemple de la combustion du méthane avec formation d'eau gazeuse :



Le volume molaire moyen ne change pas donc la variation d'enthalpie est seulement due à la diminution de l'énergie des liaisons covalentes. Les produits ont donc en moyenne une énergie de liaisons covalentes plus basse que les réactifs, ce qui signifie que ces liaisons sont en moyenne plus fortes (il faut fournir plus d'énergie pour les casser). Si l'on considère que de l'eau liquide est formée, la diminution d'enthalpie est un peu plus grande car le changement d'état de l'eau gazeuse à l'eau liquide contribue à la diminution d'enthalpie, à cause principalement des liaisons de van De Waals qui sont beaucoup plus fortes dans le liquide que dans le gaz et un peu à cause de la diminution de volume. On voit cependant que la contribution du changement d'état est petite par rapport à la contribution des changements de liaisons covalentes. C'est généralement le cas dans les réactions très exothermiques comme celle-ci.

Remarque : une réaction définie par une équation est qualifiée d'exothermique lorsque son déroulement dans le sens direct est exothermique mais elle est en fait endothermique lorsqu'elle se déroule dans le sens inverse.

3.b. Transformation monobare et adiabatique

Les transformations chimiques industrielles sont souvent plus proches de transformations adiabatiques que de transformations monothermiques. Si la transformation est monobare et adiabatique, le premier principe s'écrit :

$$H_2 - H_1 = 0 \quad (30)$$

Contrairement au cas monotherme, la température finale T_2 est différente de la température initiale T_1 . On peut même affirmer que si la transformation est exothermique alors la température finale est supérieure à la température initiale. La différence d'enthalpie s'écrit :

$$H_2 - H_1 = \sum_i n_i(\xi) H_i^0(T_2) - \sum_i n_i(0) H_i^0(T_1) \quad (31)$$

L'enthalpie d'une espèce à la température finale se ramène à celle de la température initiale au moyen de la capacité thermique molaire à pression constante :

$$H_i^0(T_2) = H_i^0(T_1) + C_{pi}(T_2 - T_1) \quad (32)$$

On obtient finalement :

$$\xi \Delta_r H^0 + \left(\sum_i n_i(\xi) C_{pi} \right) (T_2 - T_1) = 0 \quad (33)$$

Introduisons la capacité thermique du mélange final :

$$C_p(\xi) = \sum_i n_i(\xi) C_{pi} \quad (34)$$

Pour une réaction monobare adiabatique

$$\xi \Delta_r H^0 + C_p(\xi) (T_2 - T_1) = 0 \quad (35)$$

Pour retrouver facilement ce résultat, il suffit de décomposer la transformation adiabatique en deux étapes :

- ▷ une réaction chimique à température constante (monobare et monotherme) ;
- ▷ une transformation du mélange final au cours de laquelle il passe de la température T_1 à la température T_2 .

Dans le cas d'une réaction exothermique, l'énergie cédée par les liaisons chimiques est récupérée sous forme d'énergie d'agitation thermique. Inversement, une réaction endothermique doit prélever de l'énergie thermique pour se faire.

4. Annexes

4.a. Influence de la température

Considérons une variation de température de T_1 à T_2 , sans changement d'état. L'enthalpie standard de formation d'une espèce chimique varie selon la relation :

$$\Delta_f H_i^0(T_2) = \Delta_f H_i^0(T_1) + C_{pi}^0(T_2 - T_1) \quad (36)$$

où C_{pi}^0 est la capacité thermique standard à pression constante (supposée indépendante de la température), c'est-à-dire la capacité thermique à pression constante de l'espèce à l'état standard. L'enthalpie standard d'une réaction évolue donc avec la température selon la relation :

$$\Delta_r H^0(T_2) = \Delta_r H^0(T_1) + \left(\sum_i \nu_i C_{pi}^0 \right) (T_2 - T_1) \quad (37)$$

La somme des capacités thermiques pondérées par les coefficients stoechiométriques est généralement assez faible pour que l'on puisse négliger le second terme, ce qui fait que la capacité thermique est pratiquement indépendante de la température (en première approximation) :

$$\Delta_r H^0(T_2) \simeq \Delta_r H^0(T_1) \quad (38)$$

En conséquence, on négligera l'effet de la température sur la quantité de chaleur échangée entre le mélange réactionnel et l'extérieur.

4.b. Influence de la pression

L'influence de la pression sur les enthalpies des espèces en solutions est négligeable. L'influence de la pression sur l'enthalpie d'un gaz parfait dans un mélange idéal de gaz parfaits est nulle et elle est négligeable pour un gaz réel proche d'un gaz parfait.

En conséquence, on négligera l'effet de la pression sur la quantité de chaleur échangée entre le mélange réactionnel et l'extérieur.