

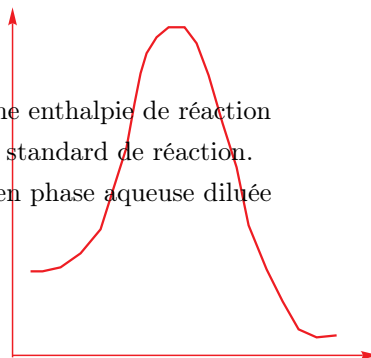
Thermochimie

La thermochimie proprement dite consiste à évaluer les échanges de chaleur au cours d'une réaction chimique. Ceci est fondamental pour toute application pratique : on ne prendra pas les mêmes précautions si la réaction dégage de la chaleur (il faut prévoir un dispositif de refroidissement) ou au contraire en absorbe (il faut prévoir un système de chauffage). Par ailleurs, on peut évaluer la température atteinte par un système en réaction. La thermochimie permet en outre de mesurer expérimentalement des enthalpies de réaction, et par voie de conséquence, des enthalpies de formation.

BCPST1 Fenelon
Nicolas Clatin 2007

Plan du chapitre.

1. Chaleurs de réaction
2. Calorimétrie ; application à la mesure d'une enthalpie de réaction
 - 2.1 Principe de la mesure d'une enthalpie standard de réaction.
 - 2.2 Cas pratique fréquent d'une réaction en phase aqueuse diluée
3. Température d'un système en réaction
 - 3.1 Combustion
 - 3.2 Température de flamme adiabatique



certain droits réservés
ne peut pas être vendu

1 Chaleurs de réaction.

Soit un système chimique en réaction dans des conditions monobares ou isobares. On sait qu'alors la chaleur reçue par le système est :

$$Q_{\text{recue}} = Q_P = \Delta H \quad (1)$$

Si on effectue une réaction chimique en maintenant la température constante, par exemple en opérant très lentement dans un thermostat, la variation d'enthalpie est alors uniquement due à la réaction chimique, et :

$$Q_P = \Delta_r H \times \Delta \xi \approx \Delta_r H^\circ \times \Delta \xi \quad (2)$$

Cette quantité est parfois appelée **chaleur de réaction** à pression constante. L'enthalpie standard de réaction s'interprète physiquement comme la chaleur reçue (algébriquement) par le système par mole d'avancement de la réaction.

Le sens des échanges énergétiques entre le système chimique en réaction et le monde extérieur dépend donc du signe de l'enthalpie standard de réaction. Trois cas sont à considérer.

- Si $\Delta_r H^\circ > 0$, alors $Q_P > 0$, c'est-à-dire qu'au cours de la réaction, il y a transfert de chaleur de l'extérieur vers le système ; la réaction est dite **endothermique**. C'est le cas de la dissolution du chlorure de sodium dans l'eau : $\text{NaCl}_{(s)} \rightarrow \text{Na}_{(aq)}^+ + \text{Cl}_{(aq)}^-$.
- Si $\Delta_r H^\circ < 0$, alors $Q_P < 0$ et le système en réaction libère de l'énergie vers le monde extérieur ; la réaction est **exothermique**. C'est le cas de la réaction d'un acide fort sur une base forte : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$.
- Si $\Delta_r H^\circ \approx 0$, il n'y a quasiment aucun échange thermique entre le système et le monde extérieur ; la réaction est **athermique**. C'est le cas de la réaction d'estérification à partir d'un acide carboxylique et d'un alcool.

D'un point de vue pratique, la connaissance de $\Delta_r H^\circ$ permet de prévoir les échanges énergétiques qui ont lieu au cours d'une réaction donnée, et d'adapter les conditions expérimentales : prévoir un système de chauffage si la réaction est endothermique, ou au contraire un système de refroidissement si elle est exothermique. Comme le montre la formule (2) et conformément à l'intuition, les échanges énergétiques sont d'autant plus importants que la quantité de réactif mis en jeu (soit $\Delta \xi$) est grande.

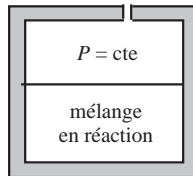
certains droits réservés
ne peut pas être vendu

Attention ! le signe de $\Delta_r H^\circ$ ne donne pas d'information sur le caractère favorable ou défavorable d'une réaction. La dissolution de $\text{NaCl}_{(s)}$ ou la réaction d'un acide fort sur une base forte sont tous les deux des processus favorables. La prévision des réactions chimiques nécessite une fonction thermodynamique appelée *enthalpie libre*, qui sera définie en deuxième année.

2 Calorimétrie ; application à la mesure d'une enthalpie de réaction.

2.1 Principe de la mesure d'une enthalpie standard de réaction.

La **calorimétrie** consiste à mesurer les chaleurs de réaction. Pour cela, on effectue une réaction dans une **enceinte adiabatique**, appelée **calorimètre**, et qui est une sorte de bouteille thermos. On peut procéder à volume constant (calorimètre à parois rigides et hermétiquement clos), ou plus fréquemment à pression constante. Dans ce dernier cas, l'intérieur du calorimètre reste à l'équilibre de pression avec l'extérieur, usuellement grâce à une petite ouverture.

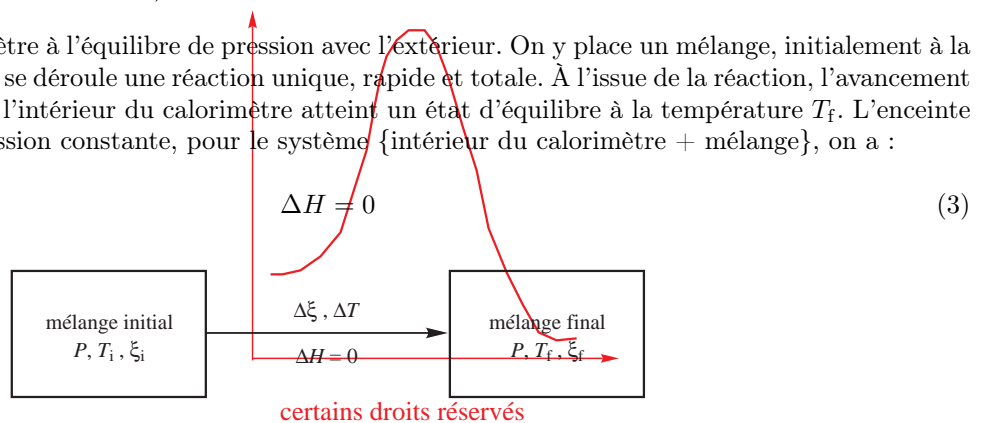


La calorimétrie est utilisable si plusieurs conditions sont réunies :

- la réaction se déroulant dans l'enceinte du calorimètre doit être unique,
- la réaction doit être rapide, afin que les pertes thermiques soient négligeables durant la réaction,
- il est préférable que la réaction soit totale, de sorte que l'avancement final soit facilement calculable (il est alors imposé par le réactif limitant).

BCPST1 Fenelon
Nicolas Clatin 2007

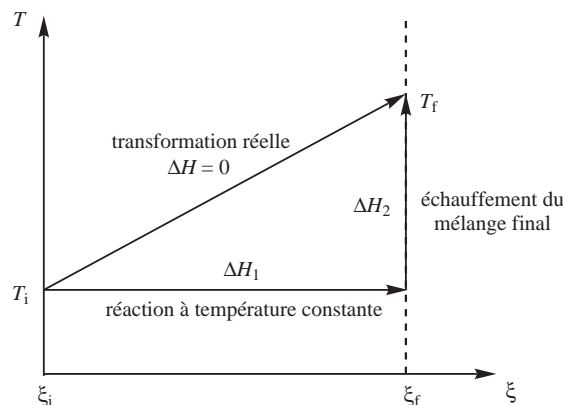
Considérons un calorimètre à l'équilibre de pression avec l'extérieur. On y place un mélange, initialement à la température T_i , dans lequel se déroule une réaction unique, rapide et totale. À l'issue de la réaction, l'avancement a varié d'une valeur $\Delta\xi$, et l'intérieur du calorimètre atteint un état d'équilibre à la température T_f . L'enceinte étant adiabatique et la pression constante, pour le système {intérieur du calorimètre + mélange}, on a :



certains droits réservés
ne peut pas être vendu

Cette transformation est difficile à étudier, car deux paramètres varient simultanément (l'avancement et la température), qui influent tous les deux sur l'enthalpie du système. Comme celle-ci est une fonction d'état, sa variation est indépendante du chemin suivi ; on peut donc décomposer la transformation réelle en deux transformations fictives, chacune ne mettant en jeu que la variation d'un seul paramètre :

- variation d'avancement de sa valeur initiale à sa valeur finale à température T_i constante, ce qui correspond à la transformation fictive au cours de laquelle la réaction chimique se déroule à température constante,
- variation de température de sa valeur initiale à sa valeur finale à avancement ξ_f constant, ce qui correspond à l'échauffement du système dans sa composition finale.



La variation d'enthalpie associée à la première étape (réaction à température T_i constante) est :

$$\Delta H_1 = \Delta_r H_{(T_i)} \Delta \xi \approx \Delta_r H_{(T_i)}^\circ \Delta \xi \quad (4)$$

La variation d'enthalpie associée à la seconde étape (échauffement du mélange en réaction et de l'intérieur du calorimètre) est :

$$\Delta H_2 = (C_{p \text{ cal}} + C_{p \text{ mel}}) \Delta T \quad (5)$$

L'enthalpie étant une fonction d'état, la combinaison de (3), (4) et (5) conduit à :

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0 \Rightarrow \Delta_r H_{(T_i)}^\circ = - \frac{(C_{p \text{ cal}} + C_{p \text{ mel}}) \Delta T}{\Delta \xi} \quad (6)$$

Sous réserve qu'on connaisse les capacités thermiques à pression constante du mélange en réaction et de l'intérieur du calorimètre, ainsi que la variation d'avancement, la mesure expérimentale de la variation de température ΔT donne accès à une valeur expérimentale de l'enthalpie standard de réaction à la température T_i .

BCPST1 Fenelon
Nicolas Clatin 2007

2.2 Cas pratique fréquent d'une réaction en phase aqueuse diluée.

Tout le problème est généralement de connaître la capacité thermique du mélange à l'état final $C_{p \text{ mel}}$. Afin de s'affranchir de cette difficulté, on opère généralement de la façon suivante : la réaction est menée entre des solutés dissous en faible quantité dans un solvant, par exemple l'eau. Dans ce cas, le mélange en réaction est quasiment entièrement constitué d'eau, et sa capacité thermique est celle de l'eau, les solutés influant de façon négligeable sur sa valeur s'ils sont en faible concentration. Pour une masse m d'eau comme solvant, la relation (6) devient :

$$\Delta_r H_{(T_i)}^\circ = - \frac{(C_{p \text{ cal}} + m c_e) \Delta T}{\Delta \xi} \quad (7)$$

où c_e est la capacité thermique massique de l'eau ($c_e = 4,18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). La capacité thermique de l'intérieur du calorimètre est connue ou mesurable; on appelle *valeur en eau* du calorimètre la masse μ d'eau ayant la même capacité thermique que l'intérieur du calorimètre, soit :

$$C_{p \text{ cal}} = \mu c_e \quad (8)$$

Avec ces notations, la relation (6) est en définitive :

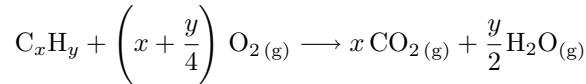
$$\Delta_r H_{(T_i)}^\circ = - \frac{(\mu + m) c_e \Delta T}{\Delta \xi} \quad (9)$$

3 Température d'un système en réaction.

Lors d'une réaction chimique, il peut être fondamental de pouvoir estimer la température atteinte par le système à l'issue de la réaction, ne serait-ce que pour le choix du récipient ou du réacteur dans lequel on opère. Un calcul classique consiste à évaluer la température atteinte lors d'une combustion.

3.1 Combustion.

On appelle **combustion** la réaction d'**oxydation complète par le dioxygène**. Dans le cas d'un hydrocarbure, celui-ci est intégralement converti en dioxyde de carbone et en eau :



L'état physique de l'hydrocarbure dépend de la température et de la longueur de sa chaîne carbonée, et l'eau est obtenue sous forme vapeur car la température est la plupart du temps supérieure à la température d'ébullition de l'eau.

L'enthalpie standard de réaction associée à la combustion d'une mole d'hydrocarbure est parfois qualifiée d'enthalpie standard de combustion :

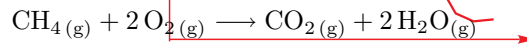
BCPST1 Fenelon
Nicolas Clatin 2007

$$\Delta_r H^\circ = x \Delta_f H^\circ_{CO_{2(g)}} + \frac{y}{2} \Delta_f H^\circ_{H_2O_{(g)}} - \Delta_f H^\circ_{C_xH_y} \quad (10)$$

Elle est fortement négative; la combustion des hydrocarbures est très exothermique, d'où leur utilisation comme source d'énergie.

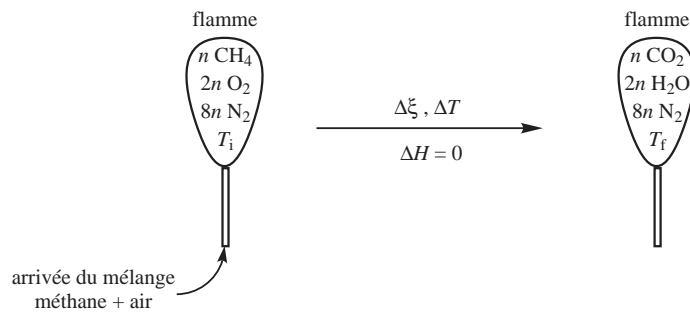
3.2 Température de flamme adiabatique.

On souhaite estimer la température atteinte lors de la combustion du méthane dans l'air, selon la réaction :



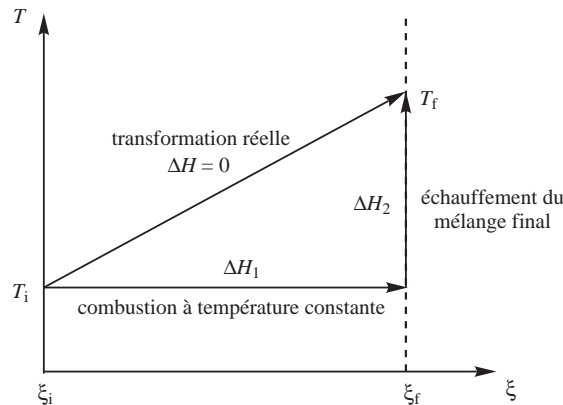
La combustion se déroule dans un lieu de l'espace, la **flamme**, en équilibre avec l'atmosphère environnante; c'est donc un processus monobare. En outre, si le dispositif d'arrivée des gaz est bien réglé, on peut supposer que le méthane brûle dans la quantité juste suffisante d'air. Pour n moles de méthane à l'état initial, on a donc également en présence $2n$ moles de dioxygène $O_{2(g)}$ et $8n$ moles de diazote $N_{2(g)}$, puisque celui-ci est en quantité 4 fois supérieure au dioxygène dans l'air.

Le calcul de la température atteinte au sein de la flamme nécessite de faire une approximation sur la nature des échanges énergétiques entre le système en réaction et le milieu extérieur. Les réactions de combustion sont très rapides, de sorte qu'on fait l'hypothèse que les échanges énergétiques n'ont pas le temps de se faire entre le système en réaction (la flamme) et l'atmosphère environnante. Tout se passe donc comme si la flamme était entourée de parois athermanes. Le processus est alors adiabatique monobare.



Au cours du processus, les deux paramètres avancement et température varient simultanément. La transformation réelle peut être décomposée en deux transformations fictives, chacune d'elle ne mettant en jeu qu'un seul paramètre :

- la combustion à température constante égale à sa valeur initiale, qui mène de l'avancement initial à l'avancement final,
- l'échauffement du mélange de composition finale de la température initiale à la température finale.



On retrouve un problème analogue à celui de la calorimétrie. La première étape est la combustion complète de n moles de méthane à température constante, donc la variation d'enthalpie associée est :

$$\Delta H_1 = \Delta_r H^\circ \times \Delta \xi = n \Delta_r H^\circ \quad (11)$$

La seconde étape est l'échauffement du mélange final, donc la variation d'enthalpie est :

$$\Delta H_2 = (n C_{pm}^\circ \text{CO}_2(\text{g}) + 2n C_{pm}^\circ \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 8n C_{pm}^\circ \text{N}_2(\text{g})) \times \Delta T \quad (12)$$

Le processus étant adiabatique et monobare, la variation d'enthalpie est nulle, donc :

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0 \Rightarrow \Delta T = \frac{-\Delta_r H^\circ}{C_{pm}^\circ \text{CO}_2(\text{g}) + 2 C_{pm}^\circ \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 8 C_{pm}^\circ \text{N}_2(\text{g})} \quad (13)$$

L'enthalpie standard de réaction est calculable à température ambiante (autour de 298 K) à l'aide des enthalpies de formation, qui sont tabulées ; les capacités thermiques molaires à pression constante sont également tabulées. L'application numérique donne :

$$\Delta T = -\frac{-760700}{37,1 + 2 \times 33,6 + 8 \times 29,1} = 2250 \text{ K} \quad (14)$$

À partir de méthane et d'air à température ambiante, la température finale atteinte dans la flamme est donc autour de 2500 K. Cette valeur est extrêmement élevée, et n'est en pratique pas atteinte. En effet, la flamme est loin d'être adiabatique (c'est d'ailleurs la raison pour laquelle on peut se chauffer à une flamme!), et les transferts thermiques vers l'atmosphère ne sont pas négligeables. Ce calcul est cependant utile, car il permet de déterminer la température maximale qu'on peut atteindre en réalisant la combustion du méthane dans ces conditions. On peut ainsi conclure qu'il est illusoire de vouloir faire fondre du tungstène (température de fusion de 3400 °C) dans une telle flamme.

On peut enfin remarquer que le diazote, qui ne participe pas à la réaction mais est échauffé comme les autres gaz présents, a pour effet de diminuer la variation de température, puisque sa capacité thermique apparait au dénominateur dans (13). Le diazote joue ici le rôle de **modérateur thermique**. Toute espèce spectatrice d'une réaction joue ce rôle ; c'est en particulier le cas du solvant dans les réactions en phase liquide.