Thermodynamique chimique – Chapitre 1

Thermochimie du premier principe

I. Variation d'enthalpie lors d'une transformation chimique . . . 1
I.1. État standard . . . 1
I.2. Enthalpie de réaction . . . 1
I.3. Enthalpie standard de réaction . . . 2
II. Expression de l'enthalpie standard de réaction . . . 3
II.1. État standard de référence d'un élément chimique . . . 3
II.2. Enthalpie standard de formation . . . 3
II.3. Loi de Hess . . . 3
II.4. Approximation d'Ellingham et changement d'état . . . 4
III. Effets thermiques lors d'une transformation chimique . . . 5
III.1. Transfert thermique associé à une transformation monobare et isotherme . . . 5
III.2. Variation de température associée à une transformation monobare et adiabatique . . . 6

On rappelle qu'un **système physico-chimique** est un ensemble d'espèces chimiques, chacune dans un état physique donné ($CO_{2(g)}$, $H_2O_{(l)}$...). On se limite au cas des systèmes physico-chimiques fermés, c'est-à-dire sans échange de matière avec le milieu extérieur.

I. Variation d'enthalpie lors d'une transformation chimique

I.1. État standard

L'évolution d'un système physico-chimique au cours d'une transformation chimique dépend de nombreux facteurs : pression, température, corps purs ou mélange... On préfère ainsi étudier l'évolution de ce système dans un état particulier, appelé **état standard**, où ses propriétés sont tabulées.

L'état standard d'un système correspond toujours à la **pression standard** $P^\circ = 1\,\text{bar}$. À l'inverse, il n'y a pas de température standard, et il est donc nécessaire de préciser la température de l'état standard considéré.

L'**état standard d'un constituant physico-chimique**, pur ou dans un mélange, à la pression P et à la température T dépend de son état physique :

- pour un **gaz**, il correspond à ce gaz pur, supposé parfait, à la pression standard $P^\circ = 1\,\text{bar}$ et à la température T ;
- pour un **liquide**, il correspond à ce liquide pur, supposé incompressible et indilatable, à la pression standard $P^\circ = 1\,\text{bar}$ et à la température T ;
- pour un **solide**, il correspond à ce solide pur, supposé incompressible et indilatable, à la pression standard $P^\circ = 1\,\text{bar}$ et à la température T ;
- pour un **solvant**, il correspond à ce solvant pur, supposé incompressible et indilatable, à la pression standard $P^\circ = 1\,\text{bar}$ et à la température T ;
- pour un **soluté**, il correspond à ce soluté en solution à la **concentration standard** $C^\circ = 1\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, à la pression standard $P^\circ = 1\,\text{bar}$ et à la température T, où on suppose que les interactions entre les molécules de soluté sont négligeables.

I.2. Enthalpie de réaction

On considère un système où se produit une réaction chimique de la forme :

$$\alpha_1\,\text{A}_1 + \alpha_2\,\text{A}_2 + ... = \beta_1\,\text{B}_1 + \beta_2\,\text{B}_2 + ...$$

et on note ν_i le coefficient stœchiométrique algébrique de chaque constituant i, c'est-à-dire que :

- $\nu_i = -\alpha_i$ pour un réactif A_i ;

- $\nu_i = +\beta_i$ pour un produit B_i.

La variation d'enthalpie du système au cours d'une transformation isotherme peut s'exprimer :

$$\Delta H = H_{\mathrm{m,A_1}}\,\Delta n_{\mathrm{A_1}} + H_{\mathrm{m,A_2}}\,\Delta n_{\mathrm{A_2}} + ... + H_{\mathrm{m,B_1}}\,\Delta n_{\mathrm{B_1}} + H_{\mathrm{m,B_2}}\,\Delta n_{\mathrm{B_2}} + ... = \sum_i H_{\mathrm{m},i}\,\Delta n_i$$

avec $H_{\mathrm{m},i}$ l'enthalpie molaire du constituant i et Δn_i la variation de sa quantité de matière.

On peut l'exprimer en fonction de l'avancement ξ de la réaction chimique, sachant que la quantité de matière de chaque constituant au cours de la réaction s'exprime :

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

d'où une variation de sa quantité de matière :

$$\Delta n_i = \nu_i\,\xi$$

et on obtient :

$$\Delta H = \xi \sum_i \nu_i\,H_{\mathrm{m},i}.$$

On définit l'**enthalpie de réaction** :

$$\boxed{\Delta_{\mathrm{r}} H = \left.\frac{\partial H}{\partial \xi}\right|_{T,P} = \sum_i \nu_i\,H_{\mathrm{m},i}}$$

ce qui nous permet d'exprimer la variation d'enthalpie du système :

$$\Delta H = \xi\,\Delta_{\mathrm{r}} H.$$

I.3. Enthalpie standard de réaction

Sachant que l'enthalpie des gaz parfaits et des phases condensées indilatables et incompressibles ne dépend que de la température, et pas de la pression, on peut réaliser dans la plupart des cas l'approximation :

$$H_{\mathrm{m},i}(T,P) \approx H_{\mathrm{m},i}(T,P^\circ) = H^\circ_{\mathrm{m},i}(T)$$

avec $H^\circ_{\mathrm{m},i}(T)$ l'enthalpie molaire standard du constituant i, c'est-à-dire son enthalpie molaire lorsqu'il est dans son état standard à la température T.

Pour le système précédent, on définit pour son état standard l'**enthalpie standard de réaction** :

$$\boxed{\Delta_{\mathrm{r}} H^\circ = \sum_i \nu_i\,H^\circ_{\mathrm{m},i}}$$

et on en déduit avec l'approximation précédente :

$$\Delta_{\mathrm{r}} H \approx \Delta_{\mathrm{r}} H^\circ$$

ce qui nous permet finalement d'exprimer la variation d'enthalpie du système :

$$\Delta H \approx \xi\,\Delta_{\mathrm{r}} H^\circ.$$

Il suffit donc de connaitre l'enthalpie standard de réaction pour calculer la variation d'enthalpie du système, même si ses constituants ne sont pas dans leurs états standards.

II. Expression de l'enthalpie standard de réaction

En pratique, il n'est pas possible de calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ à partir de l'enthalpie molaire standard de chaque constituant $H^\circ_{m,i}$, car celle-ci dépend de son énergie interne qui est toujours définie à une constante additive près (comme une énergie potentielle). Nous allons voir dans cette partie qu'il est possible de contourner cette difficulté en définissant l'enthalpie standard de formation.

II.1. État standard de référence d'un élément chimique

Un élément chimique peut exister sous différentes formes et différents états physiques à une même température T.

L'**état standard de référence d'un élément chimique** à une température T est l'état standard de son corps pur le plus stable thermodynamiquement à cette température.

On donne quelques exemples pour différents éléments chimiques :

- pour l'hydrogène (H) à $T = 25°C$, son état standard de référence est le dihydrogène $H_{2(g)}$ à $T = 25°C$ sous $P^\circ = 1\,bar$;
- pour le carbone (C) à $T = 25°C$, son état standard de référence est le graphite $C_{(graphite)}$ à $T = 25°C$ sous $P^\circ = 1\,bar$ (et non le diamant) ;
- pour l'azote (N) à $T = 25°C$, son état standard de référence est le diazote $N_{2(g)}$ à $T = 25°C$ sous $P^\circ = 1\,bar$;
- pour l'oxygène (O) à $T = 25°C$, son état standard de référence est le dioxygène $O_{2(g)}$ à $T = 25°C$ sous $P^\circ = 1\,bar$;
- pour le fer (Fe) à $T = 25°C$, son état standard de référence est le fer α $Fe_{(\alpha)}$ (forme cristalline particulière) à $T = 25°C$ sous $P^\circ = 1\,bar$;
- pour le fer (Fe) à $T = 1000°C$, son état standard de référence est le fer γ $Fe_{(\gamma)}$ (forme cristalline particulière) à $T = 1000°C$ sous $P^\circ = 1\,bar$.

II.2. Enthalpie standard de formation

L'**enthalpie standard de formation** $\Delta_f H^\circ$ d'un constituant physico-chimique correspond à l'enthalpie standard de réaction associée à la formation d'une mole de ce constituant à partir de ses éléments constitutifs pris dans leur état standard de référence à cette température.

On donne quelques exemples :

- $\Delta_f H^\circ_{H_2O_{(l)}}$ correspond à $\Delta_r H^\circ$ pour la réaction : $H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(l)}$;
- $\Delta_f H^\circ_{CO_{2(g)}}$ correspond à $\Delta_r H^\circ$ pour la réaction : $C_{(graphite)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)}$.

On déduit de la définition que l'enthalpie standard de formation d'un constituant dans son état standard de référence est nulle, d'où par exemple : $\Delta_f H^\circ_{H_{2(g)}}(T = 25°C) = 0$.

Comme l'enthalpie standard de formation correspond à un constituant physico-chimique, elle dépend de son état physique, ainsi par exemple : $\Delta_f H^\circ_{H_2O_{(l)}} \neq \Delta_f H^\circ_{H_2O_{(g)}}$.

II.3. Loi de Hess

Nous allons montrer qu'il est possible exprimer l'enthalpie standard d'une réaction à partir des enthalpies standards de formation de ses constituants.

On considère un système où se produit une réaction chimique de la forme :

$$\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 + ... = \beta_1 B_1 + \beta_2 B_2 + ...$$

et on note ν_i le coefficient stœchiométrique algébrique de chaque constituant i.

On peut décomposer cette réaction en deux étapes :

- une première étape de dissociation des réactifs en corps purs dans leur état standard de référence :

$$\alpha_1\,\mathrm{A}_1 + \alpha_2\,\mathrm{A}_2 + ... \rightarrow \text{corps purs}$$

où la variation d'enthalpie du système est :

$$\Delta H_1 = -\alpha_1\,\Delta_\mathrm{f}H^\circ_{\mathrm{A}_1} - \alpha_2\,\Delta_\mathrm{f}H^\circ_{\mathrm{A}_2} - ...$$

- une seconde étape de formation des produits à partir de ces corps purs :

$$\text{corps purs} \rightarrow \beta_1\,\mathrm{B}_1 + \beta_2\,\mathrm{B}_2 + ...$$

où la variation d'enthalpie du système est :

$$\Delta H_2 = \beta_1\,\Delta_\mathrm{f}H^\circ_{\mathrm{B}_1} + \beta_2\,\Delta_\mathrm{f}H^\circ_{\mathrm{B}_2} + ...$$

L'enthalpie standard de réaction peut alors s'exprimer :

$$\Delta_\mathrm{r}H^\circ = \Delta H_1 + \Delta H_2 = -\alpha_1\,\Delta_\mathrm{f}H^\circ_{\mathrm{A}_1} - \alpha_2\,\Delta_\mathrm{f}H^\circ_{\mathrm{A}_2} - ... + \beta_1\,\Delta_\mathrm{f}H^\circ_{\mathrm{B}_1} + \beta_2\,\Delta_\mathrm{f}H^\circ_{\mathrm{B}_2} + ...$$

On aboutit finalement à la **loi de Hess** :

$$\boxed{\Delta_\mathrm{r}H^\circ = \sum_i \nu_i\,\Delta_\mathrm{f}H^\circ_i}.$$

Application :

On considère la réaction suivante :

$$2\,\mathrm{NH}_{3(\mathrm{g})} + \frac{5}{2}\,\mathrm{O}_{2(\mathrm{g})} \longrightarrow 2\,\mathrm{NO}_{(\mathrm{g})} + 3\,\mathrm{H_2O}_{(\mathrm{g})}.$$

Calculons l'enthalpie standard de réaction à 25°C, sachant qu'à cette température : $\Delta_\mathrm{f}H^\circ_{\mathrm{NH}_{3(\mathrm{g})}} = -45{,}9\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$, $\Delta_\mathrm{f}H^\circ_{\mathrm{NO}_{(\mathrm{g})}} = 90{,}3\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ et $\Delta_\mathrm{f}H^\circ_{\mathrm{H_2O}_{(\mathrm{g})}} = -241{,}8\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$.

On applique la loi de Hess : $\Delta_\mathrm{r}H^\circ = 2\,\Delta_\mathrm{f}H^\circ_{\mathrm{NO}_{(\mathrm{g})}} + 3\,\Delta_\mathrm{f}H^\circ_{\mathrm{H_2O}_{(\mathrm{g})}} - 2\,\Delta_\mathrm{f}H^\circ_{\mathrm{NH}_{3(\mathrm{g})}} - \dfrac{5}{2}\,\Delta_\mathrm{f}H^\circ_{\mathrm{O}_{2(\mathrm{g})}}$.
Comme $\Delta_\mathrm{f}H^\circ_{\mathrm{O}_{2(\mathrm{g})}} = 0$ car le dioxygène est l'état standard de référence de l'élément oxygène, on obtient : $\Delta_\mathrm{r}H^\circ = -453{,}0\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$.

II.4. Approximation d'Ellingham et changement d'état

Pour l'enthalpie standard de réaction, l'**approximation d'Ellingham** consiste à supposer que $\Delta_\mathrm{r}H^\circ$ est indépendante de la température, en l'absence de changement d'état.

Pour l'exemple de la réaction de l'application précédente, on peut montrer que : $\Delta_\mathrm{r}H^\circ(25°\mathrm{C}) = -453\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ et $\Delta_\mathrm{r}H^\circ(200°\mathrm{C}) = -451\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$. Comme $\Delta_\mathrm{r}H^\circ(25°\mathrm{C}) \approx \Delta_\mathrm{r}H^\circ(200°\mathrm{C})$, l'approximation d'Ellingham est bien justifiée.

Lorsqu'un des constituants change d'état physique à partir d'une certaine température, l'approximation d'Ellingham n'est plus vérifiée, et il faut alors ajouter son enthalpie standard de changement d'état à $\Delta_\mathrm{r}H^\circ$.

Application :

On considère la réaction suivante :

$$2\,\mathrm{H}_{2(\mathrm{g})} + \mathrm{O}_{2(\mathrm{g})} \longrightarrow 2\,\mathrm{H_2O}_{(\mathrm{g})}.$$

Calculons l'enthalpie standard de réaction à 300°C, sachant que l'enthalpie standard de formation de l'eau liquide à 25°C est $\Delta_\mathrm{f}H^\circ_{\mathrm{H_2O}_{(\mathrm{l})}}(T = 25°\mathrm{C}) = -285\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$, et que l'enthalpie standard de vaporisation de

l'eau à 100°C est $\Delta_{vap}H^\circ = 44\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
Comme $\Delta_f H^\circ_{H_{2(g)}}(T = 300°C) = 0$ et $\Delta_f H^\circ_{O_{2(g)}}(T = 300°C) = 0$ puisque ces éléments sont dans leurs états standards de référence, l'application de la loi de Hess à la réaction donne : $\Delta_r H^\circ(T = 300°C) = 2\,\Delta_f H^\circ_{H_2O_{(g)}}(T = 300°C)$.
La variation d'enthalpie associée à la vaporisation $H_2O_{(l)} \longrightarrow H_2O_{(g)}$ à 100°C s'exprime : $\Delta_{vap}H^\circ = \Delta_f H^\circ_{H_2O_{(g)}}(T = 100°C) - \Delta_f H^\circ_{H_2O_{(l)}}(T = 100°C)$, avec $\Delta_f H^\circ_{H_2O_{(g)}}(T = 100°C) \approx \Delta_f H^\circ_{H_2O_{(g)}}(T = 300°C)$ et $\Delta_f H^\circ_{H_2O_{(l)}}(T = 100°C) \approx \Delta_f H^\circ_{H_2O_{(l)}}(T = 25°C)$ dans l'approximation d'Ellingham. On en déduit finalement : $\Delta_r H^\circ(T = 300°C) = 2\left(\Delta_f H^\circ_{H_2O_{(l)}}(T = 25°C) + \Delta_{vap}H^\circ\right) = -482\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

III. Effets thermiques lors d'une transformation chimique

III.1. Transfert thermique associé à une transformation monobare et isotherme

On considère un système où se produit une réaction chimique dont les constituants sont en contact avec le milieu extérieur. On suppose que cette transformation est monobare et isotherme.

L'application du premier principe de la thermodynamique pour cette transformation permet d'exprimer le transfert thermique reçu par le système en fonction de l'avancement final de la réaction :

$$Q = \Delta H = \xi_f\,\Delta_r H^\circ.$$

On peut distinguer trois cas en fonction du signe de $\Delta_r H^\circ$:

- si $\Delta_r H^\circ > 0$, alors $Q > 0$, le système reçoit de l'énergie du milieu extérieur, la réaction est donc **endothermique** ;
- si $\Delta_r H^\circ = 0$, alors $Q = 0$, il n'y a pas de transfert thermique, la réaction est donc **athermique** ;
- si $\Delta_r H^\circ < 0$, alors $Q < 0$, le système cède de l'énergie au milieu extérieur, la réaction est donc **exothermique**.

Application :

Calculons le transfert thermique associé à la formation d'une masse $m_{H_2O} = 1{,}5\,\text{g}$ d'eau à 25°C selon la réaction :

$$2\,H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2\,H_2O_{(l)}.$$

On rappelle que la masse molaire de l'eau est $M_{H_2O} = 18\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, et on donne l'enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ_{H_2O_{(l)}} = -285\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 25°C.
On réalise un tableau d'avancement :

	$2\,H_{2(g)}$	+	$O_{2(g)}$	$\longrightarrow$	$2\,H_2O_{(l)}$
$t = 0$	n_{H_2}		n_{O_2}		0
t_f	$n_{H_2} - 2\,\xi_f$		$n_{O_2} - \xi_f$		$2\,\xi_f$

La quantité d'eau produite est : $n_{H_2O} = 2\,\xi_f$, d'où on en déduit l'avancement final : $\xi_f = \dfrac{n_{H_2O}}{2} = \dfrac{m_{H_2O}}{2\,M_{H_2O}}$.
L'enthalpie standard de réaction est donnée par la loi de Hess : $\Delta_r H^\circ = 2\,\Delta_f H^\circ_{H_2O_{(l)}} - 2\,\Delta_f H^\circ_{H_{2(g)}} - \Delta_f H^\circ_{O_{2(g)}}$, avec $\Delta_f H^\circ_{H_{2(g)}} = 0$ et $\Delta_f H^\circ_{O_{2(g)}} = 0$ car ces éléments sont dans leurs états standards de référence.

On obtient un transfert thermique : $Q = \xi_f \, \Delta_r H^\circ = \dfrac{m_{H_2O} \, \Delta_f H^\circ_{H_2O_{(l)}}}{M_{H_2O}} = -24\,\text{kJ}$, la réaction est donc exothermique.

III.2. Variation de température associée à une transformation monobare et adiabatique

Le modèle précédent d'une transformation isotherme n'est réaliste que lorsqu'une réaction chimique est suffisamment lente pour réaliser un transfert thermique avec le milieu extérieur. En pratique, de nombreuses réactions chimiques sont trop rapides pour permettre ce transfert, le système absorbe alors lui-même cette chaleur, ce qui engendre une variation de sa température. On suppose dans ce cas que la transformation est adiabatique.

On considère un système initialement à la température T_i où se produit une réaction chimique supposée monobare et adiabatique. Le système se retrouve alors à la température T_f dans l'état final.

On peut décomposer cette transformation en deux étapes :

- une réaction chimique isotherme à la température T_i, correspondant à une variation d'enthalpie :
$$\Delta H_1 = \xi_f \, \Delta_r H^\circ$$
- un échauffement ou un refroidissement des constituants du système de T_i à T_f, correspondant à une variation d'enthalpie :
$$\Delta H_2 = C^\circ_{P,\text{système}} \, (T_f - T_i)$$
avec $C^\circ_{P,\text{système}}$ la capacité thermique de **tous** les constituants du système dans leurs états standards (y compris les espèces n'ayant pas réagi), que l'on suppose indépendante de la température.

L'application du premier principe de la thermodynamique pour cette transformation monobare et adiabatique donne :
$$Q = \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$$
soit :
$$\xi_f \, \Delta_r H^\circ + C^\circ_{P,\text{système}} \, (T_f - T_i) = 0.$$

Dans le cas d'une réaction exothermique, la température finale T_f obtenue est appelée **température de flamme**.

Application :

On considère un système contenant initialement n_0 mol de $CO_{(g)}$ et n_0 mol de $O_{2(g)}$ à la température $T_i = 25°C$.
Calculons la température de flamme associée à la combustion monobare :
$$2\,CO_{(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2\,CO_{2(g)}.$$
L'enthalpie standard de la réaction à 25°C est $\Delta_r H^\circ = -283{,}0\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, et on donne les capacités thermiques molaires à 25°C : $C^\circ_{P,m,CO_{(g)}} = 29{,}1\,\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $C^\circ_{P,m,O_{2(g)}} = 29{,}1\,\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ et $C^\circ_{P,m,CO_{2(g)}} = 38{,}4\,\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
On réalise un tableau d'avancement :

	$2\,CO_{(g)}$	+	$O_{2(g)}$	$\longrightarrow$	$2\,CO_{2(g)}$
$t = 0$	n_0		n_0		0
t_f	$n_0 - 2\,\xi_f$		$n_0 - \xi_f$		$2\,\xi_f$

Le réactif limitant est $CO_{(g)}$, d'où l'avancement final : $\xi_f = \dfrac{n_0}{2}$.
Dans l'état final, le système contient $\dfrac{n_0}{2}$ mol de $O_{2(g)}$ et n_0 mol de $CO_{2(g)}$.

En supposant que les capacités thermiques sont indépendantes de la température, l'application du premier principe donne : $\frac{n_0}{2}\,\Delta_\mathrm{r}H^\circ + \left[\frac{n_0}{2}\,C^\circ_{\mathrm{P,m,O_{2(g)}}} + n_0\,C^\circ_{\mathrm{P,m,CO_{2(g)}}}\right](T_\mathrm{f} - T_\mathrm{i}) = 0$, d'où : $T_\mathrm{f} = T_\mathrm{i} - \dfrac{\Delta_\mathrm{r}H^\circ}{C^\circ_{\mathrm{P,m,O_{2(g)}}} + 2\,C^\circ_{\mathrm{P,m,CO_{2(g)}}}} = 2{,}7.10^3\,°\mathrm{C}$.