

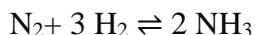
III. Thermochimie - Chaleur de réaction

III.1. Introduction

Dans toute réaction chimique, l'état énergétique des produits est différent de celui des réactifs : il y aura donc absorption ou dégagement d'énergie lors de la transformation des réactifs en produits. Lorsqu'il s'agit d'énergie thermique, on dit que la **réaction** est soit **exothermique** (dégagement de chaleur), soit **endothermique** (absorption de chaleur). L'étude de ces échanges d'énergie thermique au cours des réactions chimiques constitue la **thermochimie**. La **chaleur de réaction** est proportionnelle à la quantité de substance mise en oeuvre et dépend des conditions dans lesquelles la réaction s'effectue. On devra donc préciser ces paramètres dans la définition de la chaleur de réaction :

La chaleur de réaction est la quantité de chaleur absorbée ou dégagée par la réaction pour la transformation complète des réactifs en produits, en quantité correspondant au coefficient stoechiométrique du composé d'intérêt principal, lorsque la réaction est effectuée à la température ordinaire.

Ainsi, la chaleur dégagée par la synthèse de l'ammoniac à partir d'hydrogène et d'azote, suivant la réaction :



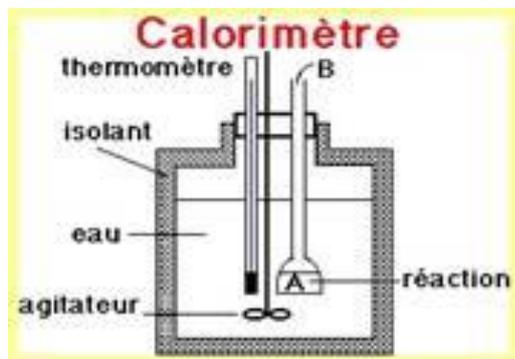
est de 11.000 cal par mole d'ammoniac formé (11 kcal mol⁻¹, soit 46,05 kJ mol⁻¹ en tenant compte de la conversion 1 cal = 4,184 J). La combustion complète du carbone en CO₂ dégage quant à elle 94,45 kcal mol⁻¹ (ou 395 kJ mol⁻¹).

En thermodynamique, la chaleur de réaction correspond à la variation d'enthalpie entre les produits de la réaction et les réactifs, ΔH . Les valeurs données dans les tables sont des **variations d'enthalpie standard** ΔH° , où l'état standard est celui pour lequel toutes les concentrations (ou les pressions) en réactifs et en produits sont unitaires (1 mol/L ou 1 atm). Cette variation d'enthalpie est considérée comme négative pour les réactions exothermiques et positive pour les réactions endothermiques.

III.2. Calorimétrie

Les chaleurs de réaction se mesurent à l'aide d'un **calorimètre**, enceinte isolée thermiquement de l'extérieur, soit par une paroi sous vide (thermos ou vase de Dewar), soit au moyen d'un isolant plastique tel que la frigolite. Ce récipient contient une certaine masse d'eau dans laquelle plonge un thermomètre, un agitateur, et l'ampoule où sera déclenchée la réaction entre une solution A et une solution B. Le couvercle du récipient est également en matériau isolant thermique. Si la réaction est violente et si elle peut être déclenchée par échauffement, on

réalisera la mesure dans une bombe calorimétrique à parois résistantes dans laquelle la réaction sera initiée par passage d'un courant électrique à travers une résistance.



La chaleur dégagée (ou absorbée) par la réaction entraînera une élévation (ou une diminution) ΔT de la température de l'eau, qui permettra le calcul de la quantité de chaleur Q par la relation :

$$Q = C_p \times \Delta T$$

où C_p est la *capacité calorifique* ("heat capacity") ou chaleur spécifique du milieu qui subit la variation de température (eau + accessoires du calorimètre), c'est-à-dire la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1 degré la température de ce milieu. Si le calorimètre contient m grammes de liquide (de l'eau par exemple), de chaleur spécifique $c \text{ cal g}^{-1} \text{ deg}^{-1}$ (1 $\text{cal g}^{-1} \text{ deg}^{-1}$ pour l'eau), on pourra écrire :

$$Q = C_p \times m \times \Delta T$$

La présence des accessoires dans le calorimètre aura pour conséquence qu'une partie de la chaleur de la réaction leur sera transmise et C_p devra être corrigé par rapport à la valeur de la chaleur spécifique du liquide. Un calibrage sera nécessaire ; il sera en général réalisé en faisant passer à travers une résistance plongeant dans le bain calorimétrique, un courant d'intensité I connue pendant un temps t mesuré avec précision, et en déterminant le saut de température qui en résulte. La chaleur dégagée par effet Joule est donnée par la relation :

$$Q = I^2 \times R \times t$$

où R est la valeur de la résistance qui doit être connue. Si l'on exprime l'intensité du courant I en Ampère (A), la résistance R en Ohm (Ω) et le temps en seconde (s), q sera donné en Joule (J). Cette valeur de Q insérée dans la relation **Erreur ! Source du renvoi introuvable**. T mesuré expérimentalement, permettra l'estimation de ΔC précédente où m est connu et p .

III.3.1. Etat standard d'un corps pur :

symbole : signe° en exposant \rightarrow - l'état physique le plus stable

- $P = 1 \text{ atm}$
- $T = \text{constante}$
- Les quantités de réactifs et de produits sont les quantités stœchiométriques

Exemples d'état standard :

Carbone C(solide) graphite

Oxygène O_2 (gaz)

Hydrogène H_2 (gaz)

Azote N_2 (gaz)

Chlore Cl_2 (gaz)

III.3.2. Enthalpie standard de réaction.

- Enthalpie standard de réaction : tous les constituants du système sont dans leur état standard;
- L'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ correspond à une variation de 1 mole;

Exemple: $\Delta_r H^\circ_{298}$ représente la variation d'enthalpie d'une réaction à $T=298 \text{ K}$ et sous $P=1 \text{ atm}$ (10^5 Pa), et les produits et les réactifs étant dans leur état standard à 298 K .

III.3.3. Chaleur latente de changement d'état :

La chaleur latente de changement d'état d'un corps pur sous pression P et à une température T est la chaleur nécessaire à 1 mole de matière pour changer d'état à **température constante** :

$$\Delta H = n L \quad \text{ou} \quad \Delta H = m L$$

Où, L est la chaleur molaire associée à un **changement d'état**, cette chaleur est soit **libérée** ou **absorbée**. On distingue chaleurs latentes de fusion L_f (solide \rightarrow liquide), de solidification L_{sol} (liquide \rightarrow solide), de vaporisation L_v (liquide \rightarrow gaz), de liquéfaction L_l (gaz \rightarrow liquide), de sublimation L_{sub} (solide \rightarrow gaz).

Exemple : Si l'on veut calculer l'énergie calorifique nécessaire pour transformer une mole d'eau liquide, à la température de 298 K sous une pression d'une atmosphère, en une mole d'eau gazeuse, à la température de 400 K , sous la même pression, on devra considérer successivement :

a) La quantité d'énergie absorbée ($T_1 = 298 \text{ K} \rightarrow T_2 = 373 \text{ K}$) :

$$\Delta_r H_1 = \int_{298 \text{ K}}^{373 \text{ K}} n C_{P(\text{H}_2\text{O}, \text{liq})} dT$$

b) L'enthalpie de vaporisation à 373 K, sous une atmosphère : $\square_r H_2 = n L_v$

c) La quantité d'énergie absorbée ($T_3 = 373 \text{ K} \rightarrow T_4 = 400 \text{ K}$) :

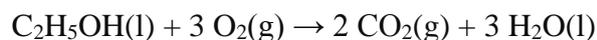
$$\Delta_r H_3 = \int_{373 \text{ K}}^{400 \text{ K}} n C_{P(H_2O, gaz)} dT$$

$$Q_P = \Delta_r H = \Delta_r H_1 + \Delta_r H_2 + \Delta_r H_3$$

$$\Delta_r H = \int_{298 \text{ K}}^{373 \text{ K}} n C_{P(H_2O, liq)} dT + n L_v + \int_{373 \text{ K}}^{400 \text{ K}} n C_{P(H_2O, gaz)} dT \quad \text{avec } n = 1$$

III.4. Enthalpie de combustion, de formation et de liaison

III.4.1. Les enthalpies standards de combustion correspondent à l'oxydation des substances par l'oxygène. Pour tous les composés hydrocarbonés, la combustion est considérée comme totale ; elle aboutit à la formation de dioxyde de carbone et d'eau. Par exemple, la combustion d'une mole d'éthanol :

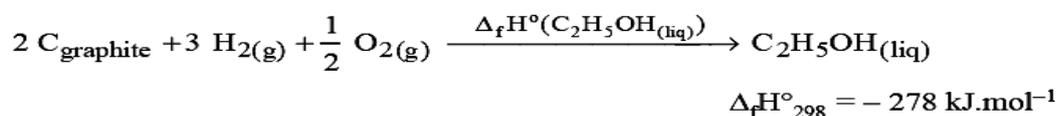
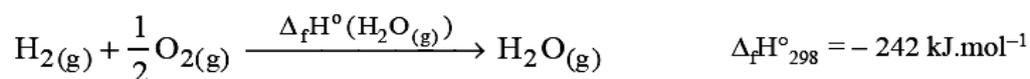
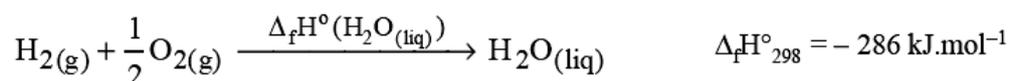


dégage une quantité de chaleur de 1368 kJ. L'enthalpie standard de combustion de l'éthanol vaut $\Delta H^\circ = -1368 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Les enthalpies standards de combustion sont déterminées expérimentalement par calorimétrie (voir ci-dessus).

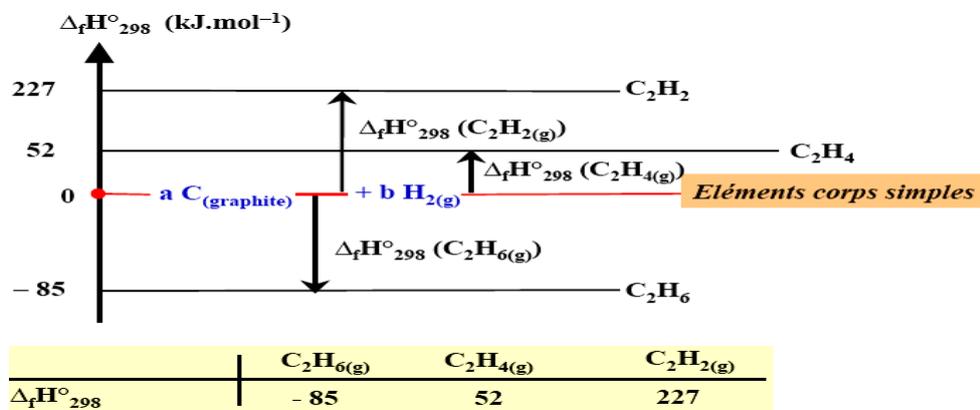
III.4.2. Les enthalpies standards de formation correspondent à la formation des divers composés à partir des corps simples dans leur forme la plus stable. Les enthalpies standards de formation sont déduites de valeurs d'enthalpies standards de réaction par utilisation des cycles de Hess.

Exemples :



- L'enthalpie standard de formation d'un composé permet de comparer la stabilité de ce composé par rapport à ses éléments corps simples, et également à celle d'autres molécules.

Exemple :



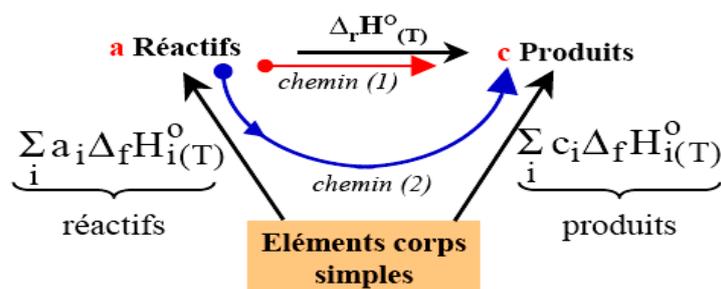
La molécule la plus stable est celle qui a l'enthalpie de formation standard la plus faible.

L'éthane C₂H₆ est plus stable que C₂H₄ et C₂H₂

Calcul des enthalpies standards de réaction Δ_rH°(T) à partir des enthalpies standard de formation. Loi de Hess

A partir des éléments, on peut :

- Obtenir directement les produits. La variation d'enthalpie correspondante est Δ_fH°_T(produits).
- Obtenir d'abord les réactifs, ce qui correspond à Δ_fH°_T(réactifs), puis transformer les réactifs en produits avec une variation d'enthalpie Δ_rH°_T.



Le bilan thermodynamique de ces réactions est : Δ_fH°_T(produits) = Δ_fH°_T(réactifs) + Δ_rH°_T

$$\Delta_r H^\circ_T = \Delta_f H^\circ_T(\text{produits}) - \Delta_f H^\circ_T(\text{réactifs})$$

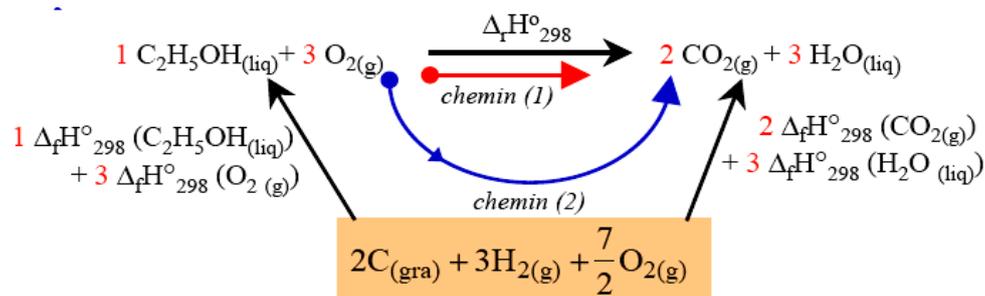
Ce résultat est général ; il est connu sous le nom de *loi de Hess*.

Loi de Hess : L'enthalpie d'une réaction est égale à la somme des enthalpies de formation des produits diminuée de la somme des enthalpies de formation des réactifs.

$$\Delta_r H^\circ_{(T)} = \sum_i c_i \Delta_f H^\circ_{i(T)} - \sum_i a_i \Delta_f H^\circ_{i(T)}$$

a et c : coefficients stoechiométriques (toujours positifs)

Exemple 1 : On considère la réaction suivante réalisée dans les conditions standard à 298 K :



$$\Delta_r H^\circ_{(T) \text{ chemin (1)}} = \Delta_r H^\circ_{(T) \text{ chemin (2)}} \Rightarrow \Delta_r H^\circ_{(T)} = \sum_i c_i \Delta_f H^\circ_{i(T)} - \sum_i a_i \Delta_f H^\circ_{i(T)}$$

$$\Delta_r H^\circ_{298} = [2 \Delta_f H^\circ_{298} (\text{CO}_2 (\text{g})) + 3 \Delta_f H^\circ_{298} (\text{H}_2\text{O} (\text{liq}))] - [1 \Delta_f H^\circ_{298} (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{liq})) + 3 \Delta_f H^\circ_{298} (\text{O}_2(\text{g}))]$$

$$\Delta_r H^\circ_{298} = 2 (-394) + 3 (-286) - 1 (-278) - 3 (0) = -1368 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Exemple 2 : A 298 K, la variation d'enthalpie $\Delta_r H^\circ_{298}$ correspond à la réaction d'hydratation de l'éthylène en alcool éthylique :



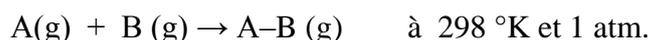
$$\Delta_r H^\circ_{298} = \Delta_f H^\circ_{298} (\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH}) - \Delta_f H^\circ_{298} (\text{CH}_2 = \text{CH}_2) - \Delta_f H^\circ_{298} (\text{H}_2\text{O}_{\text{liq}})$$

$$\Delta_r H^\circ_{298} = -66,35 - 12,5 + 68,32 = -10,53 \text{ kcal}$$

Nous allons maintenant appliquer la notion d'enthalpie de réaction à la détermination des énergies de liaisons.

III.4.3. Energie d'une liaison covalente.

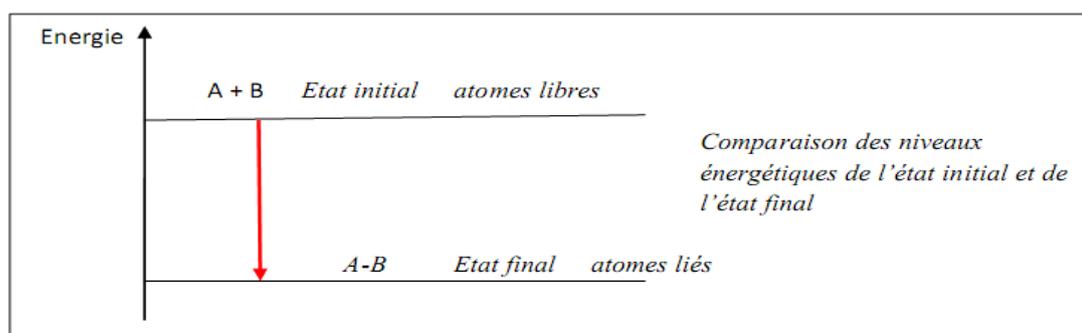
L'énergie d'une liaison covalente A-B est l'énergie qui apparait lors de la formation de cette liaison covalente à partir des atomes A et B supposés libres à l'état gazeux. Cette énergie est égale à la variation d'enthalpie nécessaire pour effectuer la réaction :



Ci-dessous, le tableau qui donne quelques valeurs de ces énergies exprimées en kcal.

<i>liaisons</i>	<i>H-H</i>	<i>C-H</i>	<i>C-C</i>	<i>C=C</i>	<i>C≡C</i>	<i>O-O</i>	<i>O=O</i>	<i>C-O</i>
ΔH en kcal/mol	-104	-99	-83	-147	-194	-33	-118	-84

Le tableau ci-dessus, montre que les énergies de liaison sont toujours négatives. Cela veut dire, que les atomes pris à l'état gazeux se combinent entre eux en dégageant toujours de grosses quantités d'énergie. ($\Delta H < 0$).



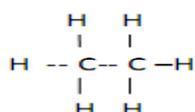
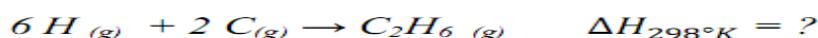
La réaction inverse $A-B(g) \rightarrow A(g) + B(g)$ correspond à une variation d'enthalpie positive qu'on appelle Enthalpie de dissociation ou de rupture.

C'est l'énergie qu'il faut fournir à une mole pour rompre sa liaison covalente ; égale à la valeur absolue de l'énergie de liaison.

Remarque :

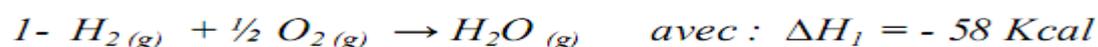
Dans le cas des molécules poly atomiques, la variation d'enthalpie de formation de ces molécules à l'état gazeux à partir des éléments pris eux aussi à l'état gazeux et à l'état atomique, est égale à la somme des énergies de liaisons formées.

Exemple.

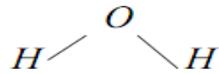
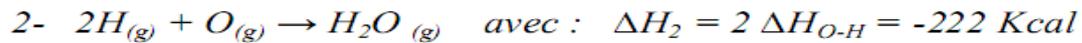


$$\begin{aligned}
 \Delta H_{298^\circ K} &= \Delta H_{C-C} + 6 \Delta H_{C-H} \quad \text{Soit :} \\
 \Delta H_{298^\circ K} &= -83 + (-99 \times 6) = -677 \text{ kcal.}
 \end{aligned}$$

Pour éviter toute ambiguïté entre Enthalpie de formation et Energie de liaison, prenons l'exemple des 2 réactions suivantes.

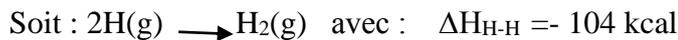


Qui représente l'enthalpie de formation d'une mole d'eau à partir des molécules H₂ (g) et O₂(g)



Les valeurs des enthalpies des réactions (1) et (2), sont donc différentes.

La différence $\Delta H_2 - \Delta H_1 = -104 \text{ kcal}$ correspond à la formation d'une mole d'hydrogène à partir des éléments monoatomiques H.



Et d'une demi mole d'oxygène à partir d'atomes d'oxygène suivant la réaction



$$\text{ou : } \frac{1}{2} \Delta H_{O_2(g)} = -59 \text{ kcal}$$

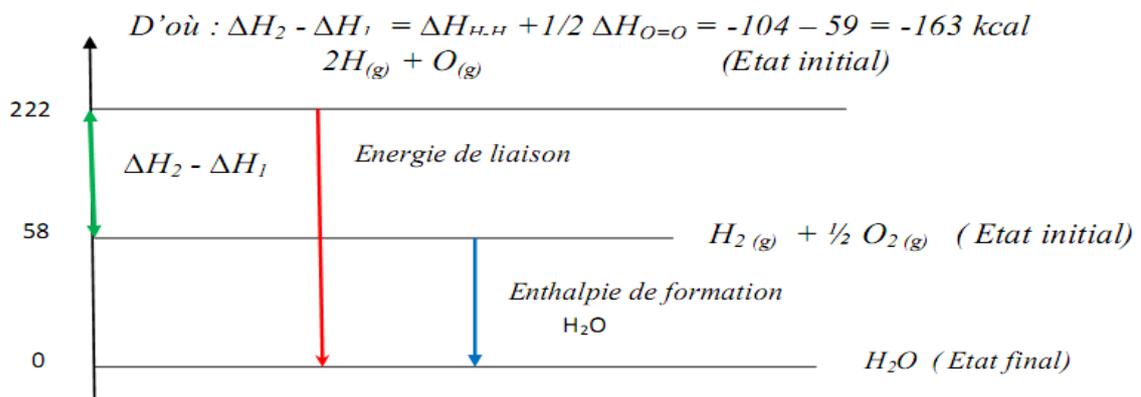


Figure illustrant la différence entre Energie de liaison et enthalpie de formation de la molécule H₂O

Enthalpie standard d'une réaction quelconque mettant en présence des corps purs à liaison covalente.

Analogue à la relation de HESS déjà établie.

$$\Delta H_{298^{\circ}K}^0 = \sum \Delta H_{A-B_{produits}} - \Delta H_{A-B_{réactifs}}$$

Exemple :

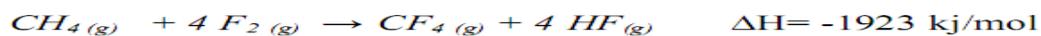


$$\Delta H_{298^\circ K}^0 = \frac{\Delta H_{C=C} + 4\Delta H_{C-H} + \Delta H_{H-H}}{\text{produits}} - \frac{\Delta H_{C-C} + 6\Delta H_{C-H}}{\text{réactifs}}$$

$$\Delta H_{298^\circ K}^0 = -147 - (4 \times 99) - 104 + 83 + 6 \times 99 = -30 \text{ kcal.}$$

Application:

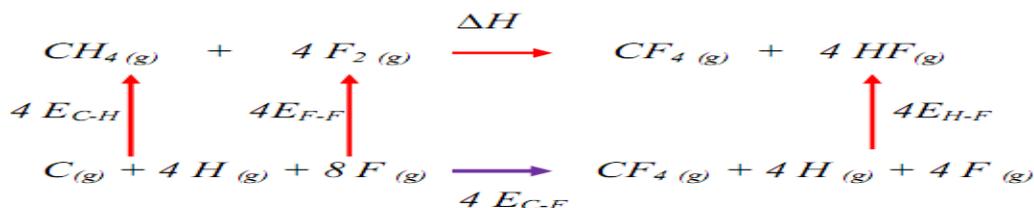
Calculer l'énergie de liaison C-F à l'aide des données suivantes.



On donne les énergies de liaison suivantes.

$$\begin{aligned}
 E_{C-H} &= -412,6 \text{ kJ/mol} \\
 E_{H-F} &= -562,6 \text{ kJ/mol} \\
 E_{F-F} &= -153 \text{ kJ/mol}
 \end{aligned}$$

Solution.



$$\sum (\Delta H)_{\text{cycle}} = 0$$

$$- 4 E_{C-H} - 4 E_{F-F} + 4 E_{C-F} + 4 E_{H-F} - \Delta H = 0$$

⇒

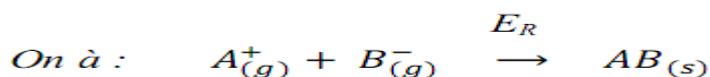
$$4 E_{C-F} = \Delta H + 4 E_{C-H} + 4 E_{F-F} - 4 E_{H-F}$$

$$E_{C-F} = \frac{\Delta H}{4} + E_{C-H} + E_{F-F} - E_{H-F} = -\frac{1923}{4} - 412,6 - 153 + 562,6 = -483,7 \text{ kJ/mol}$$

$$\boxed{E_{C-F} = -483,7 \text{ kJ/mol}}$$

III.4.4. Energie réticulaire.

L'énergie réticulaire est l'énergie nécessaire pour former une mole d'un corps à l'état cristallin à partir des ions pris à l'état gazeux à 298°K et sous 1 atm.

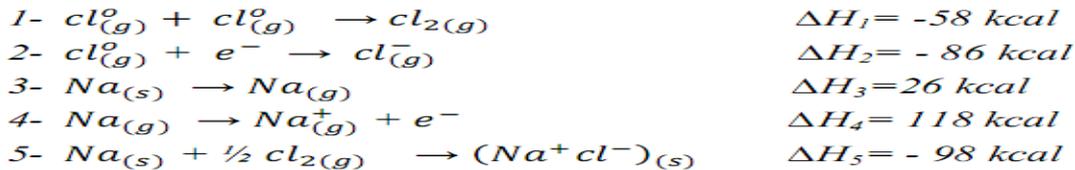


Pour calculer cette énergie réticulaire, il faut construire le cycle appelé dans ce cas cycle de BORN-HABER.

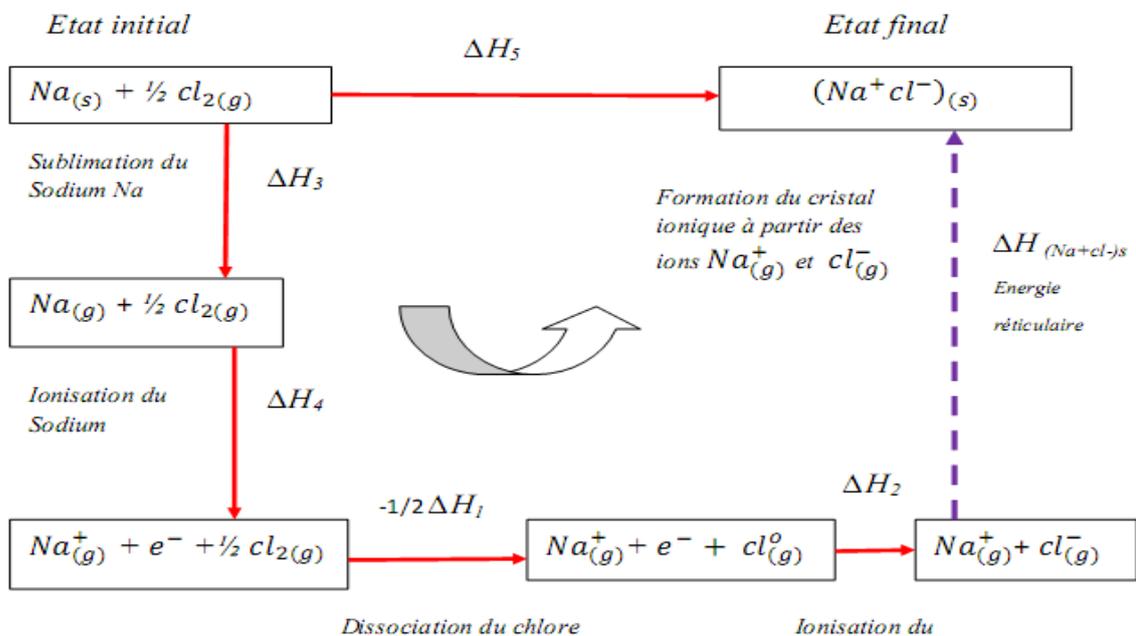
Exemple :



Cette énergie n'est pas directement accessible expérimentalement. Elle est calculée indirectement à partir des données thermodynamiques fournies par les tables thermodynamiques. On trouve par exemple :



On peut obtenir $(Na^+ + Cl^-)_s$ à partir de la réaction (5) dont $\Delta H_5 = -98 \text{ kcal}$.



$$\sum (\Delta H)_{cycle} = 0$$

$$\Delta H_3 + \Delta H_4 - \frac{\Delta H_1}{2} + \Delta H_2 + \Delta H_{(Na+Cl)_s} - \Delta H_5 = 0$$

On tire :

$$\Delta H_{(Na+Cl)_s} = \frac{\Delta H_1}{2} - \Delta H_2 - \Delta H_3 - \Delta H_4 + \Delta H_5 = -\frac{58}{2} - (-86) - 26 - 118 + 98$$

Soit :

$$\Delta H_{(Na^+Cl^-)_s} = -185 \text{ kcal/mol}$$

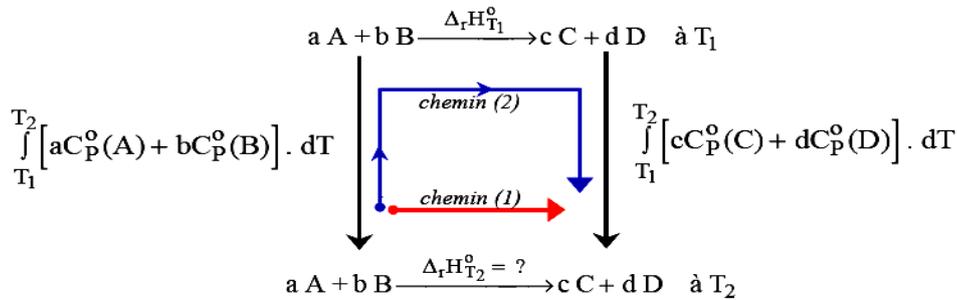
III.5. Calcul des chaleurs de réaction à différentes températures (Loi de Kirchhoff):

A partir de la valeur d'une chaleur de réaction, mesurée à une température donnée, il est intéressant de pouvoir calculer la variation de l'énergie interne ou d'enthalpie qui accompagnerait cette réaction si elle était effectuée à une autre température quelconque.



On cherche à calculer $\Delta_r H_{T_2}^0$ de la même réaction à la température T_2 ($T_2 \neq T_1$), les autres paramètres (pression, états physiques) restant constants.

Construction d'un cycle :



$$\Delta_r H^{\circ}_{\text{chemin1}} = \Delta_r H^{\circ}_{\text{chemin2}}$$

$$\underline{\text{D'où}} : \Delta_r H_{T_2}^0 = - \int_{T_1}^{T_2} [aC_P^{\circ}(A) + bC_P^{\circ}(B)] dT + \Delta_r H_{T_1}^0 + \int_{T_1}^{T_2} [cC_P^{\circ}(C) + dC_P^{\circ}(D)] dT$$

$$\Delta_r H_{T_2}^0 = \Delta_r H_{T_1}^0 + \int_{T_1}^{T_2} \{ [cC_P^{\circ}(C) + dC_P^{\circ}(D)] - [aC_P^{\circ}(A) + bC_P^{\circ}(B)] \} dT$$

$$\text{posons} \quad \Delta C_P = \sum C_P(\text{produits}) - \sum C_P(\text{réactifs})$$

$$\Delta_r H_{T_2}^0 = \Delta_r H_{T_1}^0 + \int \Delta C_P dT$$

1^{ère} relation de Kirchhoff

$$\text{et} \quad \Delta C_V = \sum C_V(\text{produits}) - \sum C_V(\text{réactifs})$$

$$\Delta_r H_{T_2}^0 = \Delta_r H_{T_1}^0 + \int \Delta C_V dT$$

2^{ème} relation de Kirchhoff

Remarque: Lorsque la variation d'enthalpie d'une réaction est $\Delta_r H$, la variation d'enthalpie de la réaction inverse est $-\Delta_r H$, dans les mêmes conditions de température et de pression (ceci ne préjuge pas que la réaction inverse soit possible).

Exemple 1 : La réaction de synthèse de l'acide chlorhydrique HCl effectuée à 400 K à volume constant ; On a mesuré alors $\Delta U_{400 \text{ K}}$ et l'on veut connaître $\Delta U_{298 \text{ K}}$.





D'après le premier principe : $\Delta U_{400 \text{ K}} = \Delta U_1 + \Delta U_{298 \text{ K}} + \Delta U_2$

$$\implies U_{298 \text{ K}} = \Delta U_{400 \text{ K}} - \Delta U_1 - \Delta U_2$$

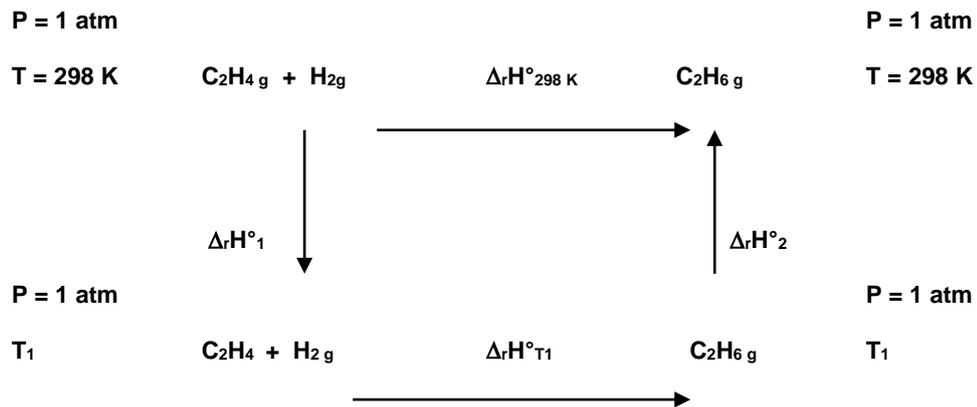
$$\Delta U_1 = C_V(\text{H}_2)(T_2 - T_1) + C_V(\text{Cl}_2)(T_2 - T_1) \quad \Delta U_1 < 0$$

$$\Delta U_2 = 2 C_V(\text{HCl})(T_1 - T_2) \quad \Delta U_2 > 0$$

Dans ce cas particulier, la valeur de $\Delta U_{298 \text{ K}}$ est :

$$\Delta U_{298 \text{ K}} = \Delta U_{400 \text{ K}} + (T_2 - T_1)(2 C_V(\text{HCl}) - C_V(\text{H}_2) - C_V(\text{Cl}_2))$$

Exemple 2: Hydrogénation de l'éthylène en éthane à température T_1 effectuée à pression constante.



L'enthalpie étant une fonction d'état, on peut écrire:

$$\Delta H^\circ_{298 \text{ K}} = \Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_{T_1} + \Delta H^\circ_2$$

$$\Delta H^\circ_1 = \int_{298 \text{ K} \rightarrow T_1} (C_P(\text{C}_2\text{H}_4) + C_P(\text{H}_2)) dT$$

$$\Delta H_2 = \int_{T_1 \rightarrow 298 \text{ K}} C_P(\text{C}_2\text{H}_6) dT$$

$$\Delta H^\circ_{T_1} = \Delta H^\circ_{298 \text{ K}} - \int_{298 \text{ K} \rightarrow T_1} (C_P(\text{C}_2\text{H}_4) + C_P(\text{H}_2) - C_P(\text{C}_2\text{H}_6)) dT$$