

Chapitre 4 : Thermochimie

I- Intérêt de l'enthalpie en chimie

Afin d'établir des tables thermodynamiques, l'étude de réactions physico-chimiques s'effectue souvent en les étudiant sous la pression $p^0 = 1\text{bar}$ dite standard et à une température donnée de travail T (souvent 298K) : on parle d'état standard. La chaleur échangée avec le milieu extérieur est alors mesurée par la variation d'enthalpie, notée : $\Delta H^0 = Q_{p^0}$. De même, chacun des constituants physico-chimiques de la réaction sera pris dans son état standard de référence c'est-à-dire dans son état stable, gazeux, liquide ou solide, dans les conditions choisies.

Exemples :

- L'état standard de l'eau à 298K est $H_2O_{(l)}$ tandis qu'à 260K c'est $H_2O_{(s)}$
- à 298K, on prendra $H_2(g), O_2(g), Al_{(s)}, Fe_{(s)}, \dots$

II- Enthalpie (molaire) standard de réaction $\Delta_r H^0$

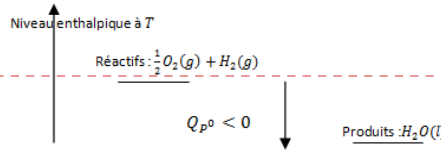
Q_{p^0} est logiquement fonction de l'avancement ξ de la réaction. On définit l'enthalpie standard de réaction, notée $\Delta_r H^0(T)$ ($[\Delta_r H^0] = [J \cdot mol^{-1}]$), comme la chaleur échangée par un milieu réactionnel avec l'extérieur pour une mole d'avancement dans l'état standard.

Dans l'état standard à la température T_0 , on a : $Q_{p^0, T_0} = \xi \Delta_r H^0(T_0)$. Si $\Delta_r H^0(T_0) > 0$ alors la réaction est endothermique et si $\Delta_r H^0(T_0) < 0$ alors la réaction est exothermique.

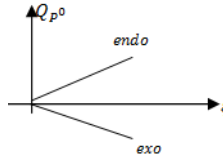
Dans un calorimètre (parois athermanes), la chaleur mise en jeu par la réaction implique une variation $\Delta T = T_{fin} - T_0$ de la température des constituants du réacteur (réactifs encore présents, produits formés, paroi du réacteur). On a alors $\xi \Delta_r H^0(T_0) = -C_p \Delta T$ où C_p est la capacité thermique (standard) à pression constante des constituants restant dans le réacteur.

Origine du transfert thermique lors d'une réaction

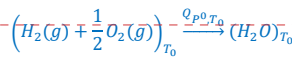
Lorsqu'une réaction se produit, on peut observer un transfert thermique lié à la rupture des liaisons des réactifs et à la formation des liaisons des produits formés.



Réaction endothermique et exothermique

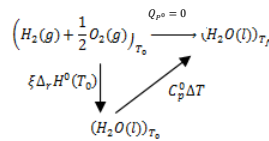


Pour un processus monotherme et monobare :



Réaction dans un calorimètre

Dans un réacteur calorifugé :



Commenté [A1]:
Problématique : Est-il possible de vaporiser à basse température et de condenser à haute température ?
L'été quand il fait chaud, on utilise des brumisateurs. Comment nous rafraichissent-ils ?
Expériences de cours :
Ebullition à basse température
http://www.canal-u.tv/video/sillages/l_ebullition_de_l_eau_a_basse_temperature_par_diminution_de_la_pressio.13271
Expérience du bouillant de Franklin
Mise en évidence du caractère endothermique de la réaction d'évaporation.
Présentation d'une réaction de dissolution endothermique

Commenté [A2]: Dans ce chapitre, nous allons considérer des systèmes thermodynamiques dans lesquels une réaction chimique peut avoir lieu. Exemple : Combustion du méthane d'un briquet
 L'élaboration de tables thermodynamiques pour tout couple pression-température est impossible : un état standard a été imposé pour fabriquer ces tables

Commenté [AM3]: A l'aide des capacités thermiques, des enthalpies de changement d'état et de cycles de transformations, on peut étudier des transformations dans d'autres conditions de températures et de pression.

Commenté [AM4]: Plus précisément, on fixe que :
 -L'état standard d'un constituant gazeux, pur ou en mélange, correspond à ce constituant pur sous 1bar, à la température T et se comportant comme un gaz parfait
 -L'état standard d'une phase condensée est l'état de ce constituant pur dans l'état physique considéré pour le mélange à T et 1bar

Commenté [AM5]: Sans changement d'état, on pourra souvent négliger l'influence de la variation de température sur l'enthalpie de réaction

III- Enthalpie (molaire) standard de formation $\Delta_f H^0$ et loi de Hess :

a) Définition

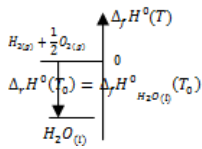
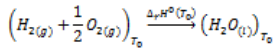
L'enthalpie standard de formation d'un composé permet d'apprécier la chaleur mise en jeu pour former une mole de ce corps.

Par convention, l'enthalpie standard de formation $\Delta_f H^0(T_0)$ (en $J \cdot mol^{-1}$), associée aux corps simples (espèce constituée d'un seul atome) dans leur état standard de référence à la température T_0 , est nul :

$$\Delta_f H^0_{\text{corps simple dans son état standard de référence à } T_0} (T_0) = 0.$$

L'enthalpie standard de formation $\Delta_f H^0_{\text{composé}}(T)$ d'un composé, correspond à l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0(T)$ conduisant à la formation d'une mole de ce composé dans son état standard à partir de ses corps simples constitutifs pris dans leur état standard de référence à T . Pour ce type de réaction : $\Delta_f H^0_{\text{composé}}(T) = \Delta_r H^0(T)$

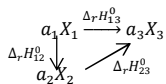
Pour $\xi = 1 \text{ mol}$:



b) Loi de Hess

L'enthalpie standard de réaction obéit à la loi de Hess : $\Delta_r H^0(T_0) = \sum_i v_i \Delta_f H^0_i(T_0)$ où $\Delta_f H^0_i(T_0)$ est l'enthalpie de formation du constituant i et v_i est le coefficient stœchiométrique algébrisé associé.

Rq : Si $\left\{ \begin{array}{l} a_1 X_1 \xrightarrow{\Delta_r H^0_{13}} a_3 X_3 \\ a_1 X_1 \xrightarrow{\Delta_r H^0_{12}} a_2 X_2 \\ a_2 X_2 \xrightarrow{\Delta_r H^0_{23}} a_3 X_3 \end{array} \right.$, on peut donc considérer le cycle suivant :

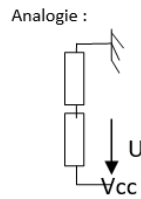


On a alors : $\Delta_r H^0_{13} = \Delta_r H^0_{12} + \Delta_r H^0_{23}$

Commenté [A6]: L'énergie nécessaire pour former une mole d'un corps dans les conditions monobare, monotherme est mesurée par une autre fonction thermodynamique : l'enthalpie libre. L'enthalpie de formation mesure la chaleur mise en jeu lors de la formation d'un corps

Analogie :

On retrouve le choix d'une origine arbitraire en électronique avec la masse :

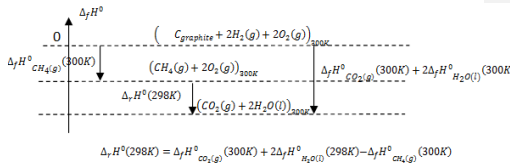
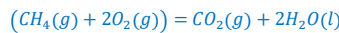


La tension U est indépendante de la convention « potentiel de masse 0V »

Commenté [A7]: Comme toute énergie, l'enthalpie est définie à une constante près que l'on définit par convention.

« Démonstration » de la loi de Hess

Prenons l'exemple de la combustion du méthane à 300K en considérant une mole d'avancement :

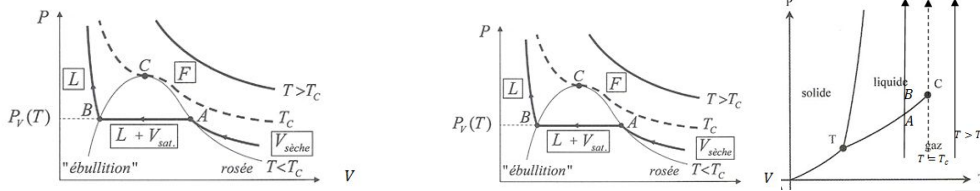


$$\Delta_r H^0(298K) = \Delta_f H^0_{CO_2(g)}(300K) + 2\Delta_f H^0_{H_2O(l)}(298K) - \Delta_f H^0_{CH_4(g)}(300K)$$

IV- Les changements d'état des corps pur (document1,2,3)

a) Diagrammes P(V)

Pour rendre compte du volume de chaque phase, on utilise le diagramme de Clapeyron P(V) ou P(v) :



Commenté [A8]: Corps ne contenant qu'un seul type de molécule (ex : eau distillée)

Commenté [A9]: En tout point de ce diagramme, le système est en équilibre, ce qui ne correspond pratiquement jamais aux observations de la vie courante des changements d'état.

Pour une compression isotherme d'un gaz, apparaît la première goutte de liquide en A. La liquéfaction isotherme est également isobare lorsque le mélange est diphasique et en B on observe la dernière bulle de gaz.

Commenté [A10]: Appelée isotherme d'Andrews

b) Enthalpie et entropie de changement d'état

Entropie de changement d'état

Pour un changement d'état isobare la chaleur mise en jeu est mesurée par ΔH alors appelée enthalpie de changement d'état :

$$\Delta_{sub}H = -\Delta_{cond}H > 0; \Delta_{fus}H = -\Delta_{sol}H > 0; \Delta_{vap}H = -\Delta_{liq}H > 0$$

Dans le cas de l'eau $\Delta_{vap}H^0(373K) \approx 40kJ.mol^{-1}$ et $\Delta_{fus}H^0(273K) \approx 6kJ.mol^{-1}$

La variation d'entropie lors d'un changement d'état isobare (et donc isotherme T) est $\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{\Delta H}{T}$

Les changements d'état qui s'opèrent dans les machines frigorifiques sont souvent des transformations irréversibles car $T \neq T_{ext}$ (ce qui permet de « tirer » l'équilibre vers une phase). L'entropie est une fonction d'état et peut cependant s'évaluer en considérant le chemin réversible isotherme :

$$\Delta S_{reelle} = \Delta S_{idéale} = \frac{Q}{T}$$

Commenté [AM11]: Pour comprendre quantitativement ce résultat, il faut reprendre la notion d'équilibre en utilisant l'uniformité des potentiels chimiques des deux phases. En fixant la température de travail, on fixe alors une unique pression d'équilibre.

Commenté [A12]: Techniquement les chauffages ou refroidissements aboutissant à un changement d'état sont souvent effectués de manière isobare. On « tire » l'équilibre vers une phase en imposant une température extérieure différente de la température d'équilibre du système biphasé. On observe un transfert thermique qualifié de latent car sans effet sur la température du système biphasé alors en transformation isotherme. Les changements d'état sont donc en général pas réversibles car en déséquilibre avec l'extérieur !

Commenté [A13]: Voire de chaleur latente de changement d'état pour la variation d'enthalpie massique