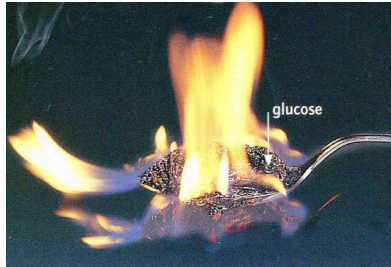


URCA PRÉPARATION A L'AGREGATION INTERNE - ECRITS

Application du 1^{er} principe à la chimie : enthalpie de réaction

Mickaël Four – Lycée Clemenceau, Reims – mickael.four@ac-reims.fr

Introduction

I. Effets thermiques des réactions chimiques : utilisation de l'enthalpie de réaction

- I.1 Bilan énergétique : premier principe appliqué à la chimie
- I.2 Enthalpie de réaction et enthalpie standard de réaction
- I.3 Caractère endo ou exothermique d'une réaction

II. Détermination des enthalpies standards de réactions: utilisation de cycles thermodynamiques et de tables

- II.1 Enthalpies standards de réaction directement mesurables
- II.2 Calculs par la loi de Hess
- II.3 Enthalpies standards de formation
 - II.3.1 Etat standard de référence d'un élément chimique
 - II.3.2 Réaction de formation et enthalpie standard de formation d'un composé
 - II.3.3 Application au calcul de l'enthalpie standard d'une réaction quelconque

III. Applications

- III.1 Mesure d'enthalpies standards de réaction par calorimétrie isobare : cf TP
- III.2 Transfert thermique mis en jeu lors d'une transformation chimique monobare isotherme
- III.3 Variation de température en réacteur adiabatique monobare

Où allons-nous ?

Nous allons aborder la thermochimie, c'est-à-dire la thermodynamique des réactions chimiques, afin de répondre aux questions indispensables : à partir d'un état initial connu, un ensemble de réactif va-t-il évoluer spontanément ? si oui dans quel sens ? l'évolution nécessite-t-elle un chauffage ou non pour évoluer dans le sens désiré ? l'équilibre va-t-il être atteint ?

Pour cela, il faut adapter les raisonnements vus en physique sur les systèmes fermés car la composition n'est plus constante : **les fonctions d'état vont dépendre de l'avancement**. Nous allons donc introduire de nouvelles grandeurs afin de décrire l'effet de l'avancement sur les fonctions d'état : ce sont les **grandeurs de réactions**.

Dans ce chapitre, nous commençons sur le cas de l'enthalpie, ce qui nous permettra, *via* le premier principe, de déterminer les transferts thermiques observés lors des réactions monobares.

Prérequis

- La thermodynamique des systèmes fermés de composition constante en particulier en évolution monobare (utilisation de l'enthalpie), et les enthalpies de changement d'état.
- Avancement d'une réaction chimique.

Capacités exigibles

<i>Connaître</i>	<p>Définir l'enthalpie de réaction, et l'enthalpie standard de réaction. Dimension, unité.</p> <p>Relier ΔH et $\Delta_r H^\circ$ pour une réaction isobare isotherme, en démontrant.</p> <p>Interpréter le signe de l'enthalpie standard de réaction.</p> <p>Définir la réaction de formation d'un constituant physico-chimique</p> <p>Déterminer l'état standard de référence d'un élément chimique, connaître celui des éléments C, H, O, N, et des halogènes.</p> <p>Définir l'enthalpie standard de formation d'un constituant physico-chimique, associer l'équation-bilan (état standards de référence fournis si besoin).</p> <p>Expliquer comment mesurer une enthalpie standard de réaction par calorimétrie.</p>
<i>Savoir faire</i>	<p>Calculer une enthalpie standard de réaction à partir des enthalpies standards de formation des réactifs et produits : utiliser la loi de Hess.</p> <p>Exprimer une enthalpie standard de réaction à partir d'autres données en construisant un cycle thermodynamique</p> <p>Réaliser un bilan enthalpique sur une réaction pour calculer un transfert thermique ou une variation de température.</p> <p>Interpréter et exploiter les résultats d'une mesure calorimétrique sur une réaction chimique.</p>

APPLICATION DU 1^E PRINCIPE A LA CHIMIE : ENTHALPIE DE REACTION

Introduction

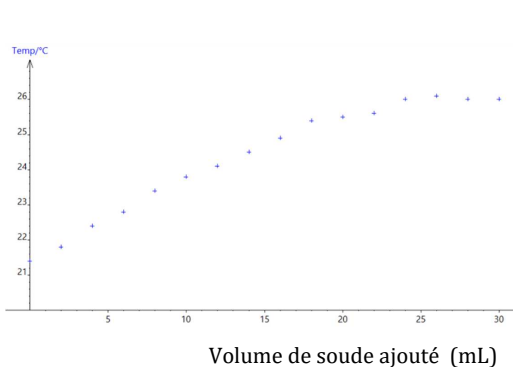
Soit un système fermé en transformation physico-chimique. En général, la transformation s'accompagne d'échanges thermiques dans le milieu où elle s'effectue, que l'on voudrait pouvoir quantifier.

Exemple :

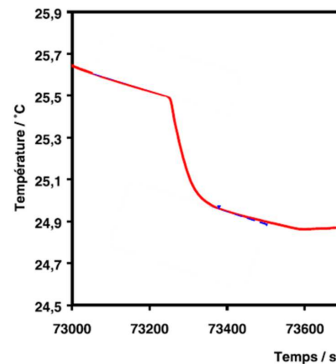
- combustions, utilisées pour dégager de l'énergie thermique,
- dissolution de sels dans l'eau, utilisées comme mélange réfrigérant (mélange eau-NaCl, ou eau-KNO₃, déjà utilisé par les Chinois il y a plus de 2000 ans pour confectionner des glaces).

Vocabulaire : une transformation qui dégage (respectivement qui absorbe) de l'énergie thermique lorsqu'elle se réalise est qualifiée d'**exothermique** (respectivement **endothermique**)

Mise en évidence expérimentale possible en classe : mesure de la température du milieu



réaction acide fort – base forte (ajout progressif de soude à 2 mol.L⁻¹ dans 50 mL d'acide chlorhydrique à 1 mol.L⁻¹)



dissolution du nitrate d'ammonium dans l'eau (0,718 g dans 100 mL, en calorimètre)

Dans la suite, nous nous limitons au cas le plus fréquent en chimie : le système est en **contact avec l'atmosphère extérieure** : on se limitera donc aux réactions monobares (ou isobares).

I. Effets thermiques des réactions chimiques : utilisation de l'enthalpie de réaction

I.1 Bilan énergétique : premier principe appliqué à la chimie

Dans la plupart des cas (chimie, biochimie), le système est en contact avec une atmosphère extérieure : on se limitera aux réactions monobares (voire isobares). Le premier principe peut donc s'écrire $\Delta H = W' + Q$ (W' travail utile). Pour étudier les effets thermiques de la réaction chimique seule, on suppose l'absence de travail utile ainsi $Q = \Delta H$.

Étudier les effets thermiques d'une transformation monobare (ou isobare) passe donc par le calcul de la variation d'enthalpie du système entre l'EI(1) et l'EF(2) :

$$Q = \Delta_{1 \rightarrow 2} H = H_2 - H_1 = \int_1^2 dH = ?$$

Distinguons deux cas :

- système monophasé fermé de composition fixée (pas de réaction) : cf thermophysique. H dépend de deux paramètres d'état (syst. divariant). Le choix se porte souvent sur T et P (facilement contrôlables, mesurables) : $H = H(T, P)$. Cas particuliers des modèles simples utilisés en physique-chimie : modèle du gaz parfait, $H = H(T)$ (2e loi de Joule), et phase condensée incompressible indilatable, $H = H(T)$ également. Dans ces cas $dH = C_p dT$, où C_p capacité thermique à pression constante.
- système fermé de composition variable (réaction chimique entre N constituants A_i de quantités de matière ni variables a priori), H va aussi dépendre des paramètres de composition :

$$H = H(T, P \dots n_i \dots)$$

I.2 Enthalpie de réaction et enthalpie standard de réaction

On considère un système siège d'une réaction chimique entre N constituants A_i notée formellement $\sum_i \nu_i A_i = 0$ (ν_i coefficient stoechiométrique algébrique, >0 pour un produit, <0 pour un réactif).

Dans ce formalisme, la réaction $A_1 + 2A_2 = A_3$ ($\nu_1 = -1$, $\nu_2 = -2$ et $\nu_3 = +1$) se note $+A_3 - A_1 - 2A_2 = 0$.



Exemple : pour la réaction $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} = 2NH_{3(g)}$ $\nu_1 = -1$, $\nu_2 = -3$ et $\nu_3 = +2$

Elle peut se noter formellement $+N_{2(g)} + 3H_{2(g)} - 2NH_{3(g)} = 0$.

L'enthalpie dépend de $N + 2$ variables $H = H(T, P \dots n_i \dots)$ donc sa différentielle s'écrit :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \sum_i \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}}}_{H_{m,i} \text{ enthalpie molaire de } A_i} dn_i \quad (1)$$

En chimie, dans les tableaux d'avancement, il est usuel de paramétrer l'évolution par l'avancement ξ :

$$\text{évolution finie : } n_i(t) = n_i(0) + \nu_i \cdot \xi \Leftrightarrow n_i(t) - n_i(0) = \nu_i \cdot \xi$$

$$\text{évolution élémentaire : } d\mathbf{n}_i = \mathbf{\nu}_i d\xi \quad (2)$$

Finalement, si on connaît l'équation (les ν_i), l'évolution de la composition (dn_i) se déduit de celle de l'avancement $d\xi$ de la réaction.

On dispose d'un nouveau jeu de variables, plus adaptées à la chimie :

$$H = H(T, P, \dots, n_i, \dots) \quad \rightarrow \quad H = H(T, P, \xi)$$

variables de Gibbs variables de De Donder

On peut réécrire la différentielle :

$$H = H(T, P, \xi) \Rightarrow dH = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T, \xi} dP + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P, \xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T, P} d\xi \quad (3)$$

On définit l'enthalpie de réaction, notée $\Delta_r H$:

$$\Delta_r H(T, P, \xi) \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T, P} \quad (4)$$

Signification :

C'est le taux de variation de H avec l'avancement : $\Delta_r H$ quantifie les variations de H du fait de la réaction chimique.

Propriétés :

- $\Delta_r H$ est une grandeur intensive molaire (extensif/extensif). unité SI : J.mol⁻¹,
- $\Delta_r H$ dépend par définition de T, P et de ξ .

Par identification entre (1) et (3) : $\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T, P} d\xi = \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i$

$$\text{or } dn_i = \nu_i d\xi \text{ donc } \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T, P} = \sum_i \nu_i \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}}}_{H_{m,i} \text{ enthalpie molaire}}$$

On en déduit une première expression de $\Delta_r H$:

$$\Delta_r H = \sum_i \nu_i H_{m,i} \text{ où } H_{m,i} \text{ est l'enthalpie molaire du constituant } i. \quad (5)$$

Si les constituants dans leur état standard, on obtient l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$

$$\Delta_r H^0 = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T, P^0} = \sum_i \nu_i H_{m,i}^0 \quad (6)$$

C'est une grandeur molaire standard, donc fonction seulement de T.

ATTENTION : les valeurs de $\Delta_r H$ et $\Delta_r H^0$ dépendent des coefficients stœchiométriques : il faut donc systématiquement préciser l'équation de la réaction.

Exemple : $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) = 2 \text{NH}_3(\text{g})$ (1) ou $\frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) + 3/2 \text{H}_2(\text{g}) = \text{NH}_3(\text{g})$ (2)

$$\Delta_r H(1) = 2H_{m, \text{NH}_3} - 3H_{m, \text{H}_2} - H_{m, \text{N}_2}$$

$$\Delta_r H(2) = H_{m, \text{NH}_3} - \frac{3}{2}H_{m, \text{H}_2} - \frac{1}{2}H_{m, \text{N}_2} = \frac{1}{2}\Delta_r H(1)$$

I.3 Caractère endo ou exothermique d'une réaction

Pour quantifier les échanges thermiques dus à la seule transformation chimique (et non à une variation de T ou P extérieures), nous supposons l'évolution monobare et monotherme (en pratique contact avec l'atmosphère extérieure T_e, P_e , et avec équilibre à l'EI et l'EF).

On cherche donc (cf 1.1) :

$$Q = \Delta_{1 \rightarrow 2} H = H_2(T_e, P_e, \xi_2) - H_1(T_e, P_e, \xi_1) \quad (7)$$

Or H est fonction d'état, donc $\Delta_{1 \rightarrow 2} H$ ne dépend pas du chemin entre les états 1 et 2, choisissons le chemin isotherme et isobare (T = T_e, P = P_e constamment). D'après (3) :

$$dH = \Delta_r H d\xi \text{ à } T, P \text{ fixées} \quad (8)$$

Intégrons à P et T constantes pour obtenir :

$$\Delta_{1 \rightarrow 2} H = \int_1^2 \Delta_r H d\xi \quad (9)$$

On ne peut sortir a priori $\Delta_r H$ de l'intégrale car elle dépend de ξ ...

... or il se trouve qu'avec une bonne approximation, nous avons toujours :

$$\Delta_r H \approx \Delta_r H^0(T) \quad (10)$$

Remarque : ceci ne doit pas apparaître très étonnant car si A_i est un GP $H_{m,i}$ ne dépend que de T (2^e loi de Joule) ; pour une phase condensée incompressible indilatable, même chose ; pour les solutés en solution, cela reste vrai avec une bonne approximation (l'expérience ne la dément pas).

$\Delta_r H^0(T)$ pouvant sortir de l'intégrale, on retiendra :

$$Q = \Delta_{1 \rightarrow 2} H = \Delta_r H^0(\xi_f - \xi_i) \quad (11)$$

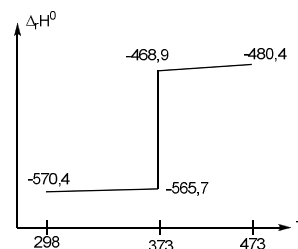
La valeur de $\Delta_r H^0$ quantifie les effets thermiques d'une réaction monobare monotherme (et a fortiori isobare isotherme). Dans le sens direct ($\xi_f - \xi_i > 0$) :

- $Q > 0 \Leftrightarrow \Delta_r H^0 > 0$: processus endothermique (nécessite de l'énergie thermique),
- $Q < 0 \Leftrightarrow \Delta_r H^0 < 0$: processus exothermique (dégage de l'énergie thermique),
- $Q = 0 \Leftrightarrow \Delta_r H^0 = 0$: processus athermique.

Variation de $\Delta_r H^0$ avec T ?

Approximation d'Ellingham (tjs supposée vérifiée) : $\Delta_r H^0$ est indépendante de T en l'absence de changement d'état.

Illustration : Enthalpie standard de la réaction de synthèse de l'eau : $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{O}$



En effet, hors des changements d'état (hors programme)

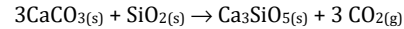
$$\frac{d\Delta_r H^0}{dT} = \frac{d(\sum_i \nu_i H_{m,i}^0)}{dT} = \sum_i \nu_i \frac{d(H_{m,i}^0)}{dT} = \sum_i \nu_i C_{p,m,i}^0$$

Les A.N. (dans des intervalles de température usuels), montrent que dans la grande majorité des cas, que les variations de $\Delta_r H^0$ avec T sont négligeables devant $|\Delta_r H^0|$ car les capacités thermiques $C_{p,m,i}^0 \ll |\Delta_r H^0|$

Exercice 1. Transfert thermique lors d'une réaction chimique

Données : masses molaires (g.mol⁻¹) : H = 1 ; C = 12 ; O = 16 ; Ca = 40.

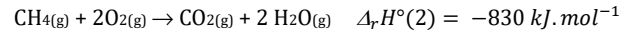
Le constituant principal du ciment non hydraté est le silicate de calcium Ca₃SiO₅. Il est synthétisé par la réaction totale (1) :



L'enthalpie standard de cette réaction à 298 K est $\Delta_r H^\circ(1) = 419 \text{ kJ.mol}^{-1}$, supposée indépendante de la température.

1. Evaluer le transfert thermique à fournir pour transformer une tonne de carbonate de calcium lors de la réaction (1) effectuée à T = 1700 K sous P = 1 bar.

2. L'énergie thermique nécessaire calculée précédemment est apportée par combustion du méthane, supposée totale :



Quelle masse minimale de méthane faut-il brûler ?

3. Déterminer la masse totale de dioxyde de carbone dégagé pour la synthèse de ciment à partir d'une tonne de carbonate de calcium. Commenter.

II. Détermination des enthalpies standards de réactions : utilisation de cycles thermodynamiques et de tables

On ne peut pas calculer $\Delta_r H^\circ$ directement par son expression $\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i H_{m,i}^\circ$ car les enthalpies molaires standards ne sont pas tabulées. En effet, leur valeur n'est pas connue ni mesurable, car physiquement seule une variation d'enthalpie a un sens. La détermination de $\Delta_r H^\circ$ passe donc par un bilan d'enthalpie entre deux états.

II.1 Enthalpies standards de réaction directement mesurables

Certaines enthalpies standards de réaction sont mesurables. Une technique simple en enseignement est la calorimétrie à pression constante, à l'aide d'un bilan d'enthalpie (cf III.1.). Certaines enthalpies standards classiques et mesurables sont à retenir.

Enthalpie standard de changement d'état (cf thermophysique)

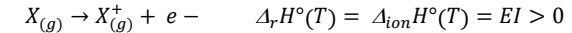
Les tables reportent celles des processus endothermiques (passage d'une phase plus à moins condensée : fusion, vaporisation, sublimation), celles des processus dans les sens inverses sont leurs opposés respectifs (solidification, liquéfaction, condensation) :

- Enthalpie standard de fusion :
pour $A_{(s)} \rightarrow A_{(l)}$ $\Delta_r H^\circ(T_{fus})$ est notée $\Delta_{fus} H^\circ(T_{fus}) = -\Delta_{sol} H^\circ(T_{fus}) > 0$
- Enthalpie standard de vaporisation :
pour $A_{(l)} \rightarrow A_{(v)}$ $\Delta_r H^\circ(T_{vap})$ est notée $\Delta_{vap} H^\circ(T_{vap}) = -\Delta_{liq} H^\circ(T_{vap}) > 0$
- Enthalpie standard de sublimation :
pour $A_{(s)} \rightarrow A_{(v)}$ $\Delta_r H^\circ(T_{sub})$ est notée $\Delta_{sub} H^\circ(T_{sub}) = -\Delta_{cond} H^\circ(T_{sub}) > 0$

Justifier qualitativement le signe positif des enthalpies standards de changement d'état lorsqu'on passe d'une phase plus à moins condensée.

Enthalpie standard d'ionisation d'un atome (ou « énergie d'ionisation »)

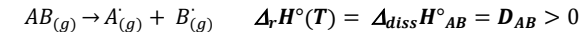
Définition : C'est l'enthalpie standard de la réaction d'ionisation d'un atome gazeux en ion gazeux, ou énergie d'ionisation EI :



OdG : 500 kJ.mol⁻¹ (alcalins) à 2000 kJ.mol⁻¹ (gaz nobles) souvent donnée en eV. Justifier que les alcalins soient les éléments les plus faciles à ioniser, et inversement pour les gaz nobles.

Enthalpie standard de dissociation de liaison (ou « énergie de liaison »)

Définition : Pour une liaison A-B, c'est l'enthalpie standard de la réaction de coupure homolytique¹ de cette liaison ou énergie de liaison :



Attention : L'énergie de liaison dépend de la structure de la molécule contenant la liaison. De manière générale, l'énergie de la liaison A-B, est la valeur moyenne des énergies de liaison mesurées sur de nombreux molécules contenant la liaison A-B.

OdG : pour des liaisons covalentes, quelques centaines de kJ.mol⁻¹

A-B	Cl-Cl	C-C	O=O	N≡N
$D_{AB}/\text{kJ.mol}^{-1}$	239,7	345,6	493,6	941,7

II.2 Calculs par la loi de Hess

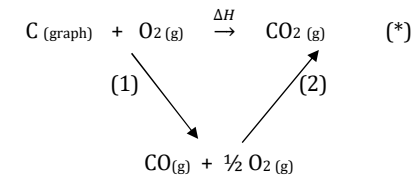
Si ce n'est pas mesurable directement, elles sont calculées par des combinaisons linéaires de réactions d'enthalpie standards connues.

Loi de Hess (généralisée) Pour une réaction (r) obtenue par combinaison linéaire de réactions (r_j) les enthalpies standards de réaction sont liées par la même combinaison linéaire :

$$(r) = \sum_j \alpha_j (r_j) \quad \Rightarrow \quad \Delta_r H^\circ = \sum_j \alpha_j \Delta_{r,j} H^\circ$$



Justification (sur un exemple) :



¹ La rupture homolytique d'une liaison consiste à la rompre de manière symétrique en affectant un électron à chacun des deux atomes. C'est la voie majoritaire à l'état gazeux, ou en solvant apolaire. En chimie organique, souvent effectuée en solvant polaire, on rencontre beaucoup plus souvent la rupture hétérolytique.

(*) = (1) + (2) donc, comme H est fonction d'état, $\Delta H(*) = \Delta H_1 + \Delta H_2$

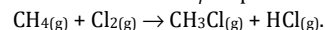
soit pour une quantité de matière n de $C_{(\text{graph})}$ convertie (avancement) :

$$n\Delta_r H^\circ = n\Delta_r H^\circ_1 + n\Delta_r H^\circ_2$$

donc : $\Delta_r H^\circ = \Delta_r H^\circ_1 + \Delta_r H^\circ_2$ (on peut sinon directement travailler pour $n=1$ mol)

Exercice 2. Calcul d'enthalpie standard de réaction par les énergies de liaisons

Déterminer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ pour la chloration du méthane réalisée en phase gaz :



Données : enthalpies de dissociation de liaisons

A-B	C-H	C-Cl	H-Cl	Cl-Cl
$D_{AB} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (à 298 K)	425,1	327,2	428,0	239,7

Exercice 3. Estérification de Fischer

- Rappeler l'équation de réaction de l'estérification de Fischer entre l'acide éthanoïque et l'éthanol.
- Justifier simplement que cette réaction soit quasiment athermique.

Pour limiter le nombre de données thermodynamiques à tabuler (plusieurs cycles de décomposition sont possibles pour chaque réaction), il a été choisi de privilégier les enthalpies standards de formations, associées à certaines réactions, appelées réactions de formation, permettant de retrouver l'enthalpie standard de réaction de toute réaction.

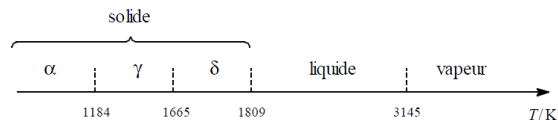
II.3 Enthalpies standards de formation $\Delta_f H^\circ$

II.3.1 Etat standard de référence d'un élément chimique

Définition : l'état standard de référence d'un élément chimique à la température T est l'état standard du corps simple associé, dans son état physique thermodynamiquement le plus stable à T (sauf exceptions à connaître).

Exemple : état standard de référence de l'élément fer à 298 K ?

- Le corps pur simple est Fe.
- L'état thermodynamique le plus stable du Fe à 298 K ? il faut le diagramme de phases



- \Rightarrow Etat standard de référence de Fe à 298 K = Fer solide pur, sous forme (α), à 298 K sous $P^\circ = 1$ bar.

Attention :

- Dans le vocabulaire, **ne pas confondre état standard et état standard de référence**, qui est un état standard particulier.
- l'état standard de référence dépend de la température de travail,
- il caractérise un élément chimique (et non une molécule).

Exceptions importantes à connaître (éléments très courants !)

- Élément C : l'état standard de référence à toute température est le carbone graphite $C_{(\text{graph})}$ pur sous P° .
- **Éléments H, O, N** (et F, Cl *ie* tous les éléments dont les corps purs simples sont des molécules diatomiques à 298 K) :
- l'état standard de référence est à toute température le composé diatomique ($\text{H}_2(\text{g})$, $\text{N}_2(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$), considéré comme un gaz parfait, pur sous P° .

II.3.2 Réaction de formation et enthalpie standard de formation d'un composé

On appelle **réaction de formation du constituant physico-chimique** $B(\varphi)$ à la température T la réaction :

- de synthèse de 1 $B(\varphi)$ (coefficient stœchiométrique +1)
- à partir de ses éléments constitutifs de B pris dans leur état standard de référence à T
- L'enthalpie standard de cette réaction est appelée enthalpie standard de formation de $B(\varphi)$ à la température T, notée $\Delta_f H^\circ_B(T)$

Exemples :

réaction de formation de $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$ à $T = 298$ K ?

réaction de formation de $\text{CO}_2(\text{g})$ à $T = 298$ K ?

réaction de formation de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ à $T = 298$ K ?

réaction de formation de $\text{O}_3(\text{g})$ à $T = 298$ K ?

réaction de formation de $\text{O}_2(\text{g})$ à $T = 298$ K ?

De ce dernier exemple, on déduit la propriété suivante

$$\Delta_f H^\circ(\text{du corps d'un élément dans son état standard de référence}) = 0 \forall T.$$

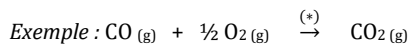
- En effet sur l'exemple précédent : $\Delta_f H^\circ_{\text{O}_2(\text{g})}(T) = H^\circ_{\text{m},\text{O}_2(\text{g})}(T) - H^\circ_{\text{m},\text{O}_2(\text{g})}(T) = 0$!

Remarque : ces réactions de formation sont souvent impossibles expérimentalement, les valeurs tabulées ont été calculées à partir d'autres mesurables, liées par la loi de Hess (cf II.1. et II.2.).

II.3.3 Application au calcul de l'enthalpie standard d'une réaction quelconque

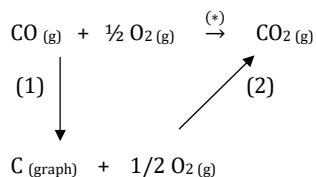
Loi de Hess. L'enthalpie standard d'une réaction d'équation-bilan $\sum_i \nu_i B_i = 0$ peut se calculer par combinaison linéaire des enthalpies de formation des constituants :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ_{B_i(\varphi)}$$



On écrit directement :

Justification : toute réaction peut se décomposer en une combinaison linéaire des réactions de formation de chacun des constituants. Ainsi ici :

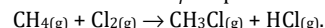


En appliquant la loi de Hess, on peut donc calculer l'enthalpie standard d'une réaction à partir des enthalpies standards de formation tabulées, correspondant ici à (1) et (2), qui sont respectivement l'inverse de la réaction de formation de $\text{CO}_{(g)}$, et la réaction de formation de $\text{CO}_{2(g)}$:

Remarque : on ne demande pas de retenir l'état standard de référence de tous les éléments : dans la plupart des cas, vous n'êtes donc pas capables de détailler le cycle... **seul importe le fait que le cycle de décomposition en réactions de formations existe.** En pratique, on applique donc directement la relation **sans détailler le cycle.**

Exercice 4. Utilisation des enthalpies standards de formation

Calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ pour la chloration du méthane réalisée en phase gaz :



Données : enthalpies standards de formation à 298 K.

Composé	$\text{CH}_{4(g)}$	$\text{Cl}_{2(g)}$	$\text{CH}_3\text{Cl}_{(g)}$	$\text{HCl}_{(g)}$
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ.mol}^{-1}$ (à 298 K)	-74,4	0	-86,3	-92,3

Pour quelle raison la valeur de l'enthalpie standard de cette réaction calculée ici diffère-t-elle de celle obtenue à partir des énergies de liaison (exercice 2) ? Laquelle est la plus précise et pourquoi ?



Exercice 5. Energie de résonance

Le prop-2-énal $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ est liquide à 298 K.

1. Déterminer l'enthalpie standard de formation du prop-2-énal liquide à 298 K, en utilisant les données ci-dessous.

Données thermodynamiques question 1 (supposées indépendantes de la température) :

- Enthalpies standard de formation à 298 K :

	$\text{CO}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$
$\Delta_f H^\circ$ en kJ.mol^{-1}	-393,5	-285,8

- Enthalpie standard de combustion du prop-2-énal : $\Delta_{comb} H^\circ = -1628,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$

2. Calculer cette même grandeur en utilisant les données ci-dessous

Données thermodynamiques question 2 (supposées indépendantes de la température) :

- Energies de liaison à 298 K :

	H-H	C-H	C-C	C=C	C=O	O=O
D_{AB} en kJ.mol^{-1}	436	415	349	606	743	497

- Enthalpie standard de vaporisation du prop-2-énal : $\Delta_{vap} H^\circ = 20,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$

- Enthalpie standard de sublimation du carbone graphite : $\Delta_{sub} H^\circ = 716,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$

3. Comparer les résultats. Interpréter les résultats obtenus avec vos connaissances sur la délocalisation en chimie organique.

III. Applications aux systèmes en réaction chimique isobare

III.1 Mesure d'enthalpies standards de réaction par calorimétrie isobare : cf TP



Exercice 6. Mesure d'une enthalpie standard de réaction acido-basique

Référence possible : Des expériences de la famille Acide-Base, D. Cachau, deBoeck, 2009 (manipulation 3D.1).

Protocole : Dans un calorimètre, on place $V_A = 100 \text{ mL}$ d'acide chlorhydrique à $C_A = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. La température à l'équilibre est $T_0 = 21,8^\circ\text{C}$, on ajoute 25 mL de soude de concentration $C_B = 2 \text{ mol.L}^{-1}$ également à T_0 . Après agitation et stabilisation de la valeur, on lit $T_f = 21,8^\circ\text{C}$.

Données :

- $c_l = 4,2 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$, capacité thermique massique supposée égale pour l'eau et les solutions aqueuses, et supposée indépendante de la température,
- $\rho = 1,0 \text{ g.mL}^{-1}$ masse volumique, supposée égale, pour toutes les solutions aqueuses utilisées.
- $\mu = 35 \text{ g}$ valeur en eau du calorimètre (masse d'eau liquide de même capacité thermique que le calorimètre vide).

1. Ecrire l'équation de la réaction modélisant la transformation effectuée.
2. Déterminer à l'aide des mesures la valeur de l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ de cette réaction.
3. Comparer à la valeur de référence calculée à l'aide des données tabulées à 298 K

	$\text{H}^+_{(aq)}$	$\text{HO}^-_{(aq)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol^{-1})	0 (convention)	-230	-286

III.2 Transfert thermique mis en jeu lors d'une réaction (TD)

Exercice 7. Valeur énergétique des aliments

En physiologie, pour comparer le contenu énergétique des molécules, on fournit leur « valeur énergétique » (cf les étiquettes des produits alimentaires). Cette valeur est définie comme l'énergie thermique massique dégagée lors de l'oxydation de la molécule par le dioxygène, à 298 K et sous pression atmosphérique.

Par exemple, la « valeur énergétique » du glucose vaut 3,74 kcal.g⁻¹ (cal = calorie avec 1 cal = 4,18 J).

- Donner l'équation-bilan de l'oxydation du glucose dans les conditions précédentes. Déterminer son enthalpie standard.
- En déduire l'enthalpie standard de formation du glucose (valeur manquante du tableau ci-dessous).

Données: M(glucose) = 180 g.mol⁻¹

Composé	C ₆ H ₁₂ O ₆ (s)	O ₂ (g)	CO ₂ (g)	H ₂ O(l)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹) à 298 K	?	0	-393,5	-286

III.3 Variation de température au cours d'une réaction (TD)

Principe : Connaissant l'enthalpie standard d'une réaction $\Delta_r H^\circ$ (et les capacités thermiques des composés en jeu), la variation de température est calculable à l'aide d'un cycle thermodynamique. Si l'on suppose le processus adiabatique (c'est le raisonnement inverse de celui vu en calorimétrie isobare où l'on mesurait $T_f - T_i$ pour en déduire $\Delta_r H^\circ$).

Remarque : l'hypothèse d'adiabaticité est bien vérifiée

- si la réaction est effectuée dans une enceinte calorifugée (calorimètre),
- et de manière générale **si la réaction est « suffisamment rapide »** car alors les échanges thermiques n'ont pas le temps de se faire avant que la réaction ne soit terminée, et peuvent être négligés en grande partie.

C'est en particulier le cas des combustions (réactions d'oxydation d'un composé par le dioxygène gazeux). On appelle ainsi **température de flamme adiabatique** la température atteinte lors d'une combustion supposée totale, et réalisée de manière adiabatique.

Remarque : dans les problèmes de calcul de température de flamme, il faut bien garder en tête les informations nécessaires, en plus de l'hypothèse d'adiabaticité : la stœchiométrie choisie (apport de dioxygène en proportions stœchiométriques ou non), combustion dans O₂(g) pur ou dans l'air (présence de N₂(g) en plus de O₂(g)), et état final de l'eau (liquide ou gazeuse).



Exercice 8. Calcul d'une température de flamme adiabatique

Déterminer la température de flamme adiabatique obtenue lors de la combustion complète du méthane dans l'air (cf bec Bunsen ou gazinière fonctionnant au gaz de ville), pour un apport stœchiométrique de dioxygène.

Données : enthalpies standard de formation et capacité thermiques molaires standard à pression constante à 298K, supposées indépendantes de la température.

composé	$\Delta_f H^\circ$ / kJ.mol ⁻¹	$C_{p,m}^\circ$ / J.K ⁻¹ .mol ⁻¹
CH ₄ (g)	-74,9	35,3
CO ₂ (g)	-393,5	37,1
H ₂ O(g)	-241,8	33,6
O ₂ (g)	0	29,4
N ₂ (g)	0	29,1

Exercice 9. Dissolution d'un sel (**)[Question ouverte]

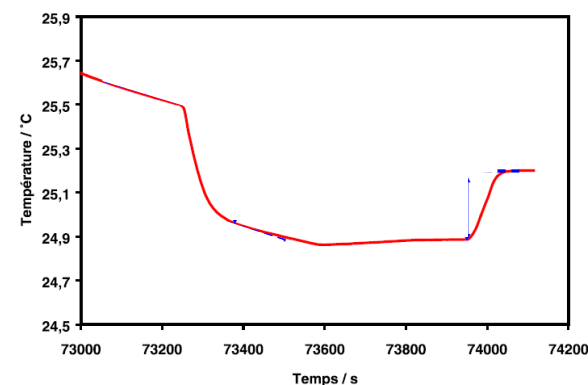
Protocole :

Un calorimètre est muni d'un thermomètre, d'un agitateur mécanique et d'une résistance de 10 Ω.

Étape 1 (dissolution) : la résistance n'est pas alimentée. Dans le calorimètre, on dissout 0,718 g de KNO₃ dans 100 g d'eau distillée.

Étape 2 (calibrage) : une fois que la température n'évolue quasiment plus, la résistance est alimentée pendant 1 minute par un courant d'intensité $I = 0,500$ A.

L'évolution de la température relevée au cours du temps est reportée sur le thermogramme ci-dessous.



Dissolution de KNO₃ dans l'eau suivie d'un calibrage par effet Joule.

Déterminer la valeur de l'enthalpie standard de dissolution de KNO₃ dans l'eau.

IV. Bibliographie

*Chimie PC-PC**, Ribeyre, De Boeck supérieur, **2014**, ISBN 978-2-8041-8774-3 Cours de CPGE (livre de l'ancien programme, mais contenu de thermochimie encore valable dans les programmes actuels, explications pédagogiques).

Livres de thermochimie de CPGE (bien vérifier les versions des programmes)

Pour des développements complets de thermochimie (dépasser les programmes actuels) : thermodynamique chimique, Brénont-Audat, Busquet, Mesnil, Hachette supérieur, **1993**, ISBN 2 01 017972 2 Cours de thermochimie complet.

Chimie-Physique, Atkins, De Boeck, 2^e édition, **2004** (nouvelles éditions depuis) assez succinct sur la thermochimie (chap 2.)

Données thermochimiques (sinon chercher sur le web) :

Usuel de chimie générale et minérale, Bernard, Busnot, **1996**, Dunod, ISBN 2 10 003050 7

V. Annales récentes concernées

Annales de l'agrégation interne

- 2022. Calcul d'une enthalpie standard de réaction
Q Calcul de l'enthalpie standard de la réaction à partir d'autres enthalpies standard (dissociation de liaison, ionisation d'un élément, hydratation d'ions, affinité électroniques, toutes définies dans les données), cycle thermodynamique à bâtir.
- 2024. Oxydation de l'osmium solide
Q18. Calcul de l'enthalpie standard de la réaction à partir d'autres enthalpies standard (dissociation de liaison, vaporisation et sublimation de l'osmium), cycle thermodynamique à bâtir.
- 2025. Affinité électronique des halogènes
Q60. Définition de l'affinité électronique comme enthalpie standard de réaction (données), et utilisation pour comparer les propriétés des halogènes, et les conséquences sur le pK_A des halogénures d'halogènes HX (pK_A fournis).

Annales de l'agrégation externe spéciale docteur

Option chimie

- 2024. Enthalpie standard de dissociation de liaison
Q10. Calcul de l'enthalpie standard de dissociation d'une liaison à partir d'autres enthalpies standards de réaction (formation d'un composé, vaporisation, et autres enthalpies de dissociation).