

CHAPITRE II : CHALEURS DE RÉACTION

« Je vois, apothéose de mes classes de physique, un morceau de sodium affolé qui tire des bordées foudroyantes à la surface d'une sorte de pot de chambre et qui jette des éclairs subits, avec des crachotements irrités, au sein d'un incendie sous-marin. »

Marcel PAGNOL « Souvenirs d'enfance »

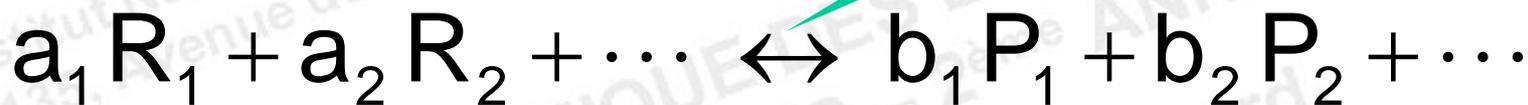
I - NOTIONS PRÉLIMINAIRES

➡ Hypothèses de travail :

- ✓ Systèmes fermés thermoélastiques chimiques.
- ✓ Variables T, P, n_i ou T, V, n_i .
- ✓ Réactions chimiques totales.
- ✓ Équilibre mécanique et thermique entre le système et l'extérieur réalisé.

1 - LA NOTION DE SCHÉMA RÉACTIONNEL

Écriture classique :



Réaction
équilibrée

Coefficients stœchiométriques (nombres > 0)

Écriture algébrique :

$$\sum_{i=1}^n \nu_i A_i = 0$$

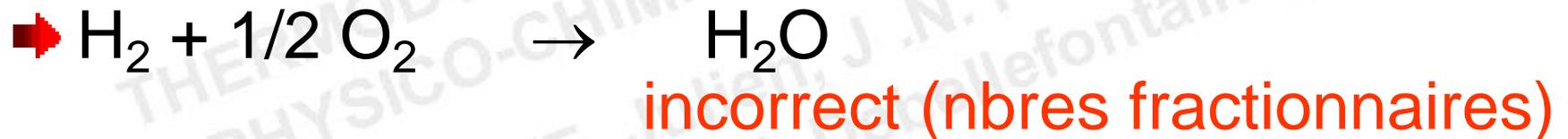
< 0 si réactif

> 0 si produit

LES COEFFICIENTS STœCHIMÉTRIQUES

➡ L'IUPAC (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée) recommande de choisir des nombres entiers n'admettant pas de diviseur commun.

➡ Exemple :



QUELQUES RÈGLES À SUIVRE

- ➡ Exception possible pour se ramener à 1 mole d'un composé particulier.
- ➡ Conserver impérativement le schéma réactionnel adopté ou proposé.
- ➡ Ne pas oublier les composés « inertes » qui n'apparaissent pas dans le schéma.
- ➡ On peut associer un schéma à un changement d'état physique d'un corps.
- ✓ Exemple : vaporisation de l'eau
 $\text{H}_2\text{O} (\text{liquide}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{vapeur})$

2 – AVANCEMENT DE RÉACTION

- ➡ Système fermé chimique
- ➡ Il existe une relation entre les variations de nb de moles « n_i » de chacun des constituants actifs, liée aux coefficients stœchiométriques.

$n_{0,i}$: valeur initiale – n_i : valeur courante

$$\frac{n_1 - n_{0,1}}{\nu_1} = \dots = \frac{n_i - n_{0,i}}{\nu_i} = \dots = \frac{n_n - n_{0,n}}{\nu_n} = \xi$$

ξ : avancement de réaction (>0 ou <0)

AVANCEMENT DE RÉACTION

► Variable de DE DONDER extensive (moles)

$\xi = 0$ à l'instant initial ($t = 0$)

$\xi > 0$ si évolution dans le sens direct

$\xi < 0$ si évolution dans le sens inverse

$\xi = 1$ si avancement unité ($\Delta n_i = \nu_i$ pour chacun des constituants)

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$$

$$n_i = n_{0,i} + \nu_i \times \xi \quad (\text{quelque soit } i)$$

Une seule variable ξ pour tous les réactifs et les produits !

AVANCEMENT FINAL (CAS D'UNE RÉACTION TOTALE)

- ➡ Nb moles $n_i \geq 0$ (nb réels positifs ou nuls)
- ➡ Réactif déficitaire « d » (le moins abondant)
- ➡ $n_d = 0$ à l'état final « f »

$$\xi_f = - n_{0,d} / \nu_d$$

- ➡ Arrêt de la réaction par épuisement d'un des composés (déficientaire)

TAUX DE CONVERSION D'UN RÉACTIF

- ➡ Pourcentage d'un des réactifs ayant réagi à l'instant t

$$\tau_i = 100 \times \frac{n_{0,i} - n_i}{n_{0,i}} = 100 \times \left(\frac{-v_i \times \xi}{n_{0,i}} \right)$$

- ➡ $\tau_d = 100\%$ en fin de réaction pour « d » si réaction totale !
- ➡ Taux de conversion ou de dissociation (α_i)

RENDEMENT D'UN PRODUIT

- ➡ Ce qui est obtenu (en %), comparé à ce qu'on peut obtenir si réaction totale

$$r_i = 100 \times \frac{n_i(\xi)}{n_i(\xi_f)}$$

3 – GRANDEURS DE RÉACTION

- ➡ Fonction état extensive $Z(T, P, n_1, \dots, n_i, \dots)$
- ➡ Relations entre les n_i (une variable ξ de De Donder)

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{P, \xi} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{T, \xi} dP + \left(\frac{\partial Z}{\partial \xi} \right)_{T, P} d\xi$$
$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{P, \xi} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{T, \xi} dP + \Delta_r Z_{T, P}(\xi) d\xi$$

$\Delta_r Z_{T, P}(\xi) =$ grandeur de réaction

- ➡ Opérateur de Lewis (grandeur intensive - molaire)
- ➡ Dérivée partielle de $Z(T, P)$ par rapport à ξ

GRANDEUR DE RÉACTION

➡ **Grandeur molaire partielle :** $\bar{z}_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$

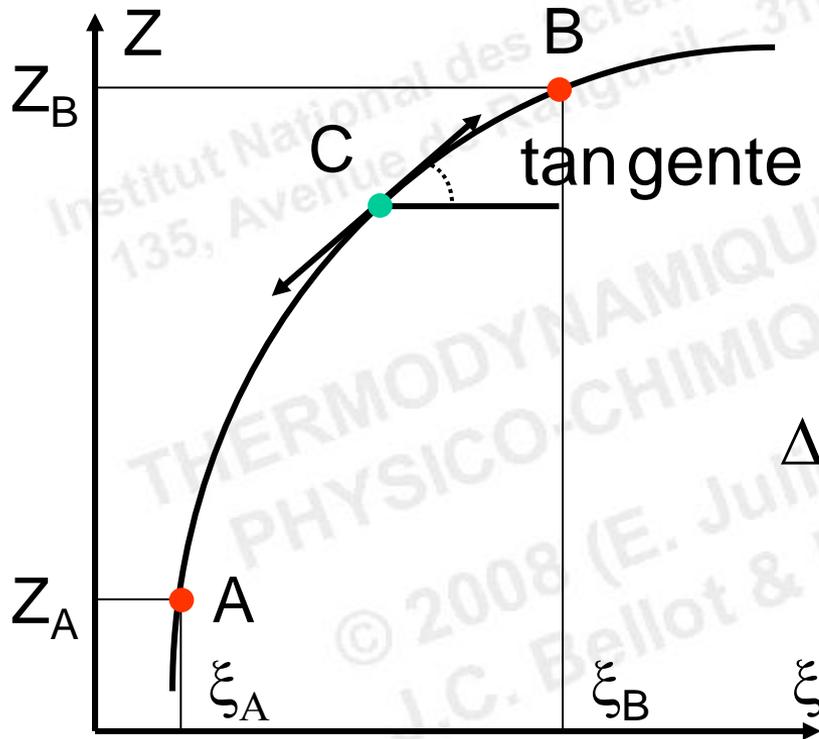
➡ $dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{P,n} \cdot dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{T,n} \cdot dP + \sum_1^n \bar{z}_i \cdot dn_i$

➡ $dn_i = \nu_i d\xi$

$$\Delta_r Z_{T,P}(\xi) = \sum_{i=1}^n \nu_i \bar{z}_i$$

➡ La grandeur de réaction, dans un état instantané donné, est la somme (algébrique) des grandeurs molaires partielles correspondant à cet état !

CARACTÈRE LOCAL OU INSTANTANÉ DE LA GRANDEUR DE RÉACTION



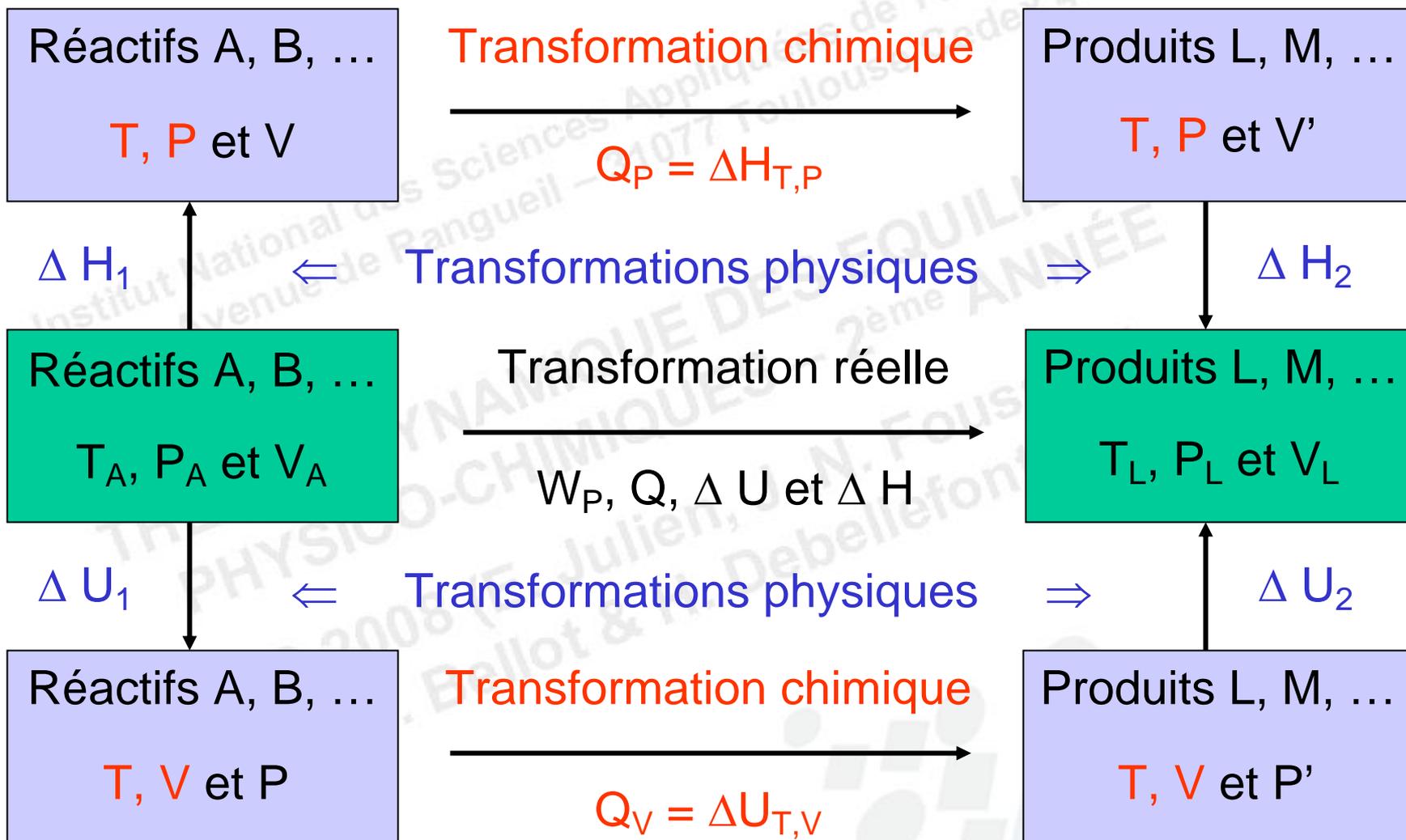
$$\Delta_r Z_{T,P}(\xi) \neq \Delta Z_{T,P} = (Z_B - Z_A)$$

$$\Delta Z_{T,P} = \int_{\xi_A}^{\xi_B} \Delta_r Z_{T,P}(\xi) d\xi$$

Variation globale Δ = intégrale de la grandeur de réaction Δ_r

4 - CONDITIONS D'ÉTUDE DES ÉCHANGES ÉNERGÉTIQUES

- ➡ Distinguer les effets physiques et chimiques.
- ➡ Pour l'étude des étapes chimiques, «isoler» les variables physiques. Étudier la réaction chimique seule à **T** et **P** ou **T** et **V** constants.
- ➡ Interposer des étapes physiques intermédiaires. Méthodes de calcul ΔU ou ΔH connues ($\sum v_i C_{v_i} dT$ ou $\sum v_i C_{p_i} dT$)



II - BASES DE LA THERMOCHIMIE

- La thermochimie concerne notamment « les chaleurs de réaction ».
- Les chaleurs de réaction sont liées :
 - Au pouvoir calorifique d'un combustible,
 - A la valeur énergétique d'un aliment,
 - A la quantité de chaleur échangée avec l'extérieur dans une unité industrielle.
- Ce chapitre : réactions totales seulement
- Chapitre 5 : réactions équilibrées

1 - RÉACTIONS ISOTHERMES ET ISOBARES

► Conditions : $T = T_e$, $P = P_e$ constantes.

► Application du 1^{er} principe :

$$dU = \delta W_p + \delta Q_p \Rightarrow \delta Q_p = dU + P dV$$

$$\delta Q_p = dU + d(PV) = d(U + PV) = dH$$

► Enthalpie = grandeur de réaction
caractérisant l'effet thermique

ENTHALPIE DE RÉACTION

- ➡ Définition de la grandeur de réaction $\Delta_r H_{T,P}(\xi)$ appelée enthalpie de réaction et fonction de ξ

$$d_{T,P}H = \left(\sum_{i=1}^n \nu_i \bar{h}_i \right) d\xi = \Delta_r H_{T,P}(\xi) d\xi$$

- ➡ Intégration de la grandeur de réaction $\Delta_r H_{T,P}(\xi)$ depuis l'état initial $\xi = 0$ jusqu'à l'état final ξ_f donne la quantité de chaleur Q_P

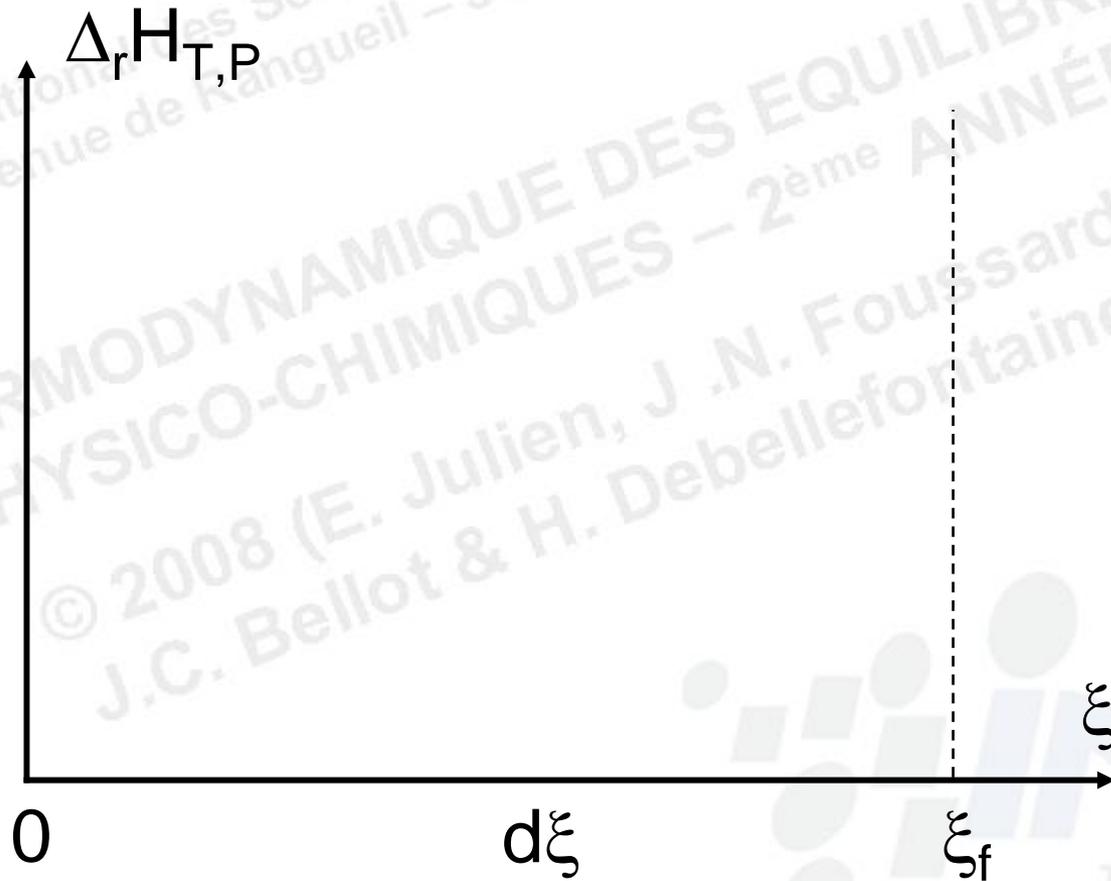
$$Q_P = \Delta H_{T,P} = \int_{\xi=0}^{\xi_f} \Delta_r H_{T,P}(\xi) d\xi$$

DIFFICULTÉ → APPROXIMATION

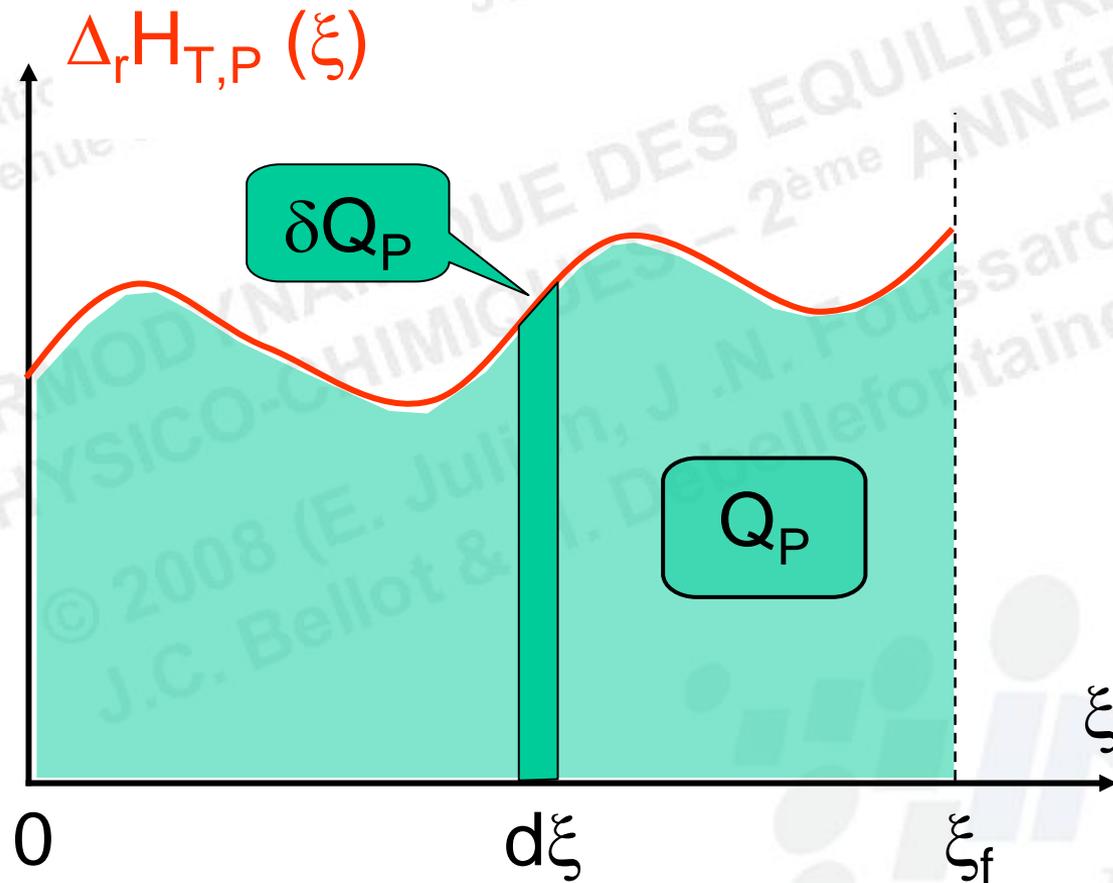
- ➡ Dans la pratique, les \bar{h}_i sont rarement connus
- ➡ Négliger l'enthalpie molaire partielle de mélange, c à d assimiler le système à un système idéal pour permettre le calcul !
- ➡ $\overline{\Delta h_i} = (\bar{h}_i - h_i^*) = 0$ indépendant de l'avancement ξ

$$Q_P = \Delta H_{T,P} \approx \left(\sum_{i=1}^n v_i \cdot h_i^* \right) \times \xi_f = (\Delta_r H_{T,P}^*) \times \xi_f$$

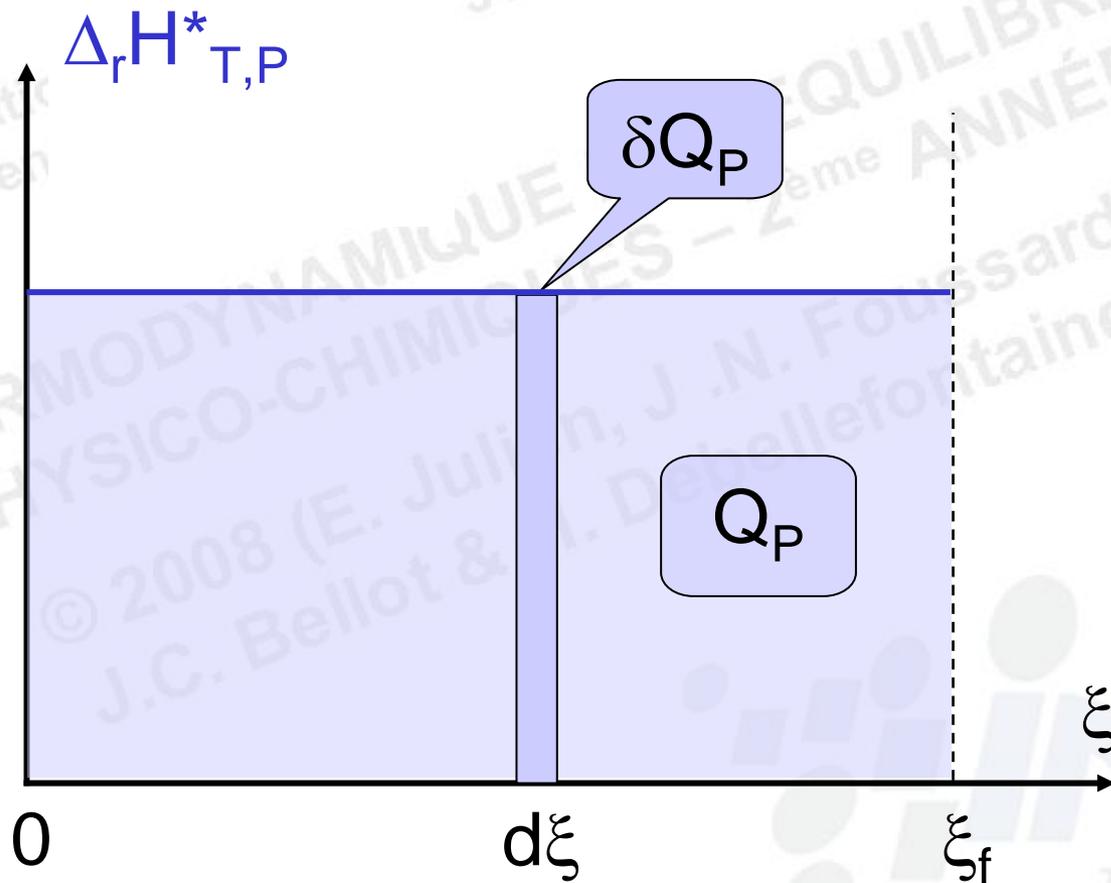
COMPARAISON SITUATION RÉELLE ET IDÉALE



COMPARAISON SITUATION RÉELLE ET IDÉALE



COMPARAISON SITUATION RÉELLE ET IDÉALE



2 - ENTHALPIE DE RÉACTION ET TEMPÉRATURE

- ➡ L'enthalpie d'une réaction dépend de T
- ➡ **Base** : $\Delta_r H^*_{T_0, P}$ connue à T_0 et P données
- ➡ **Objectif** : Calculer $\Delta_r H^*_{T, P}$ quand $T \neq T_0$
(à P constante)
- ➡ **Démarche** : Utiliser le fait que dans ces conditions H est une fonction d'état
- ➡ UV n° 1 (page I-4-3) : $C_P = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$

LA LOI DE KIRCHHOFF

➡ Définition $\Delta_r H$ + dérivées 2^{ndes} croisées égales

$$\left[\frac{\partial (\Delta_r H)}{\partial T} \right]_{P,\xi} = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} \right]_{P,\xi} = \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,\xi} \right]_{T,P}$$

➡ Définition de C_p

$$\left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,\xi} \right]_{T,P} = \left(\frac{\partial C_p}{\partial \xi} \right)_{T,P}$$

➡ Prop. molaires partielles

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_1^n \nu_i \cdot \overline{C_{p,i}} = \Delta_r C_p$$

Loi de Kirchhoff

$$\left[\frac{\partial (\Delta_r H)}{\partial T} \right]_{P,\xi} = \Delta_r C_p$$

DIFFICULTÉ → APPROXIMATION

- ➡ Dans la pratique, les \overline{Cp}_i sont rarement connus
- ➡ Négliger la grandeur molaire partielle de mélange, c à d assimiler le système à un système idéal pour permettre le calcul !
- ➡ $\overline{Cp}_i = Cp_i^*$ indépendant de l'avancement ξ

$$\Delta_r H_{T,P}^* = \Delta_r H_{T_0,P}^* + \int_{T_0}^T \Delta_r C_P^* \cdot dT$$

- ➡ Loi de Kirchhoff : expression intégrale « pratique »

3 - RÉACTIONS ISOTHERMES ET ISOCHORES

- ➡ Conditions : $T = T_e$, $V = \text{constant}$
- ➡ Phases condensées
- ➡ Systèmes gaz avec $\sum \nu_i = 0$
- ➡ Bombes calorimétriques
- ➡ Application 1^{er} principe : $dU = \delta Q_V$ ($dV = 0$)
- ➡ Energie interne = grandeur de réaction
caractérisant l'effet thermique

ÉNERGIE INTERNE DE RÉACTION

- Grandeur de réaction $\Delta'_r U_{T,V}(\xi)$ fonction de ξ . En toute rigueur, elle est différente de la somme des énergies internes molaires partielles, car celles-ci sont définies à T et P !

$$d_{T,V}U = \Delta'_r U_{T,V}(\xi) d\xi$$

- Mais dans le cas d'un système idéal

$$\Delta'_r U_{T,V}(\xi) = \sum_{i=1}^n \nu_i \cdot u_i^*$$

- Quantité de chaleur à échanger

$$Q_V = \Delta U_{T,V} = \left(\Delta'_r U_{T,V} \right) \times \xi_f$$

DEUXIÈME LOI DE KIRCHOFF

➡ Définition $\Delta'_r U$ + dérivées 2^{ndes} croisées égales

$$\left[\frac{\partial (\Delta'_r U)}{\partial T} \right]_{V, \xi} = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T, V} \right]_{V, \xi} = \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, \xi} \right]_{T, V}$$

➡ Définition de C_v .
Analogie avec GMP
mais définition
à T et V, pas T et P

$$\left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, \xi} \right]_{T, V} = \left(\frac{\partial C_v}{\partial \xi} \right)_{T, V}$$

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial \xi} \right)_{T, V} = \sum_{i=1}^n \nu_i \times C'_{v,i} = \Delta'_r C_v$$

2^{ème} loi de Kirchhoff

$$\left[\frac{\partial (\Delta'_r U)}{\partial T} \right]_{V, \xi} = \Delta'_r C_v$$

INTÉGRATION POUR LE CAS IDÉAL

- ➡ Négliger la grandeur molaire partielle de mélange, c. à d. assimiler le système à un système idéal pour permettre le calcul !
- ➡ $C'v_{,i} = C^*v_{,i}$: grandeur de réaction indépendante de l'avancement ξ

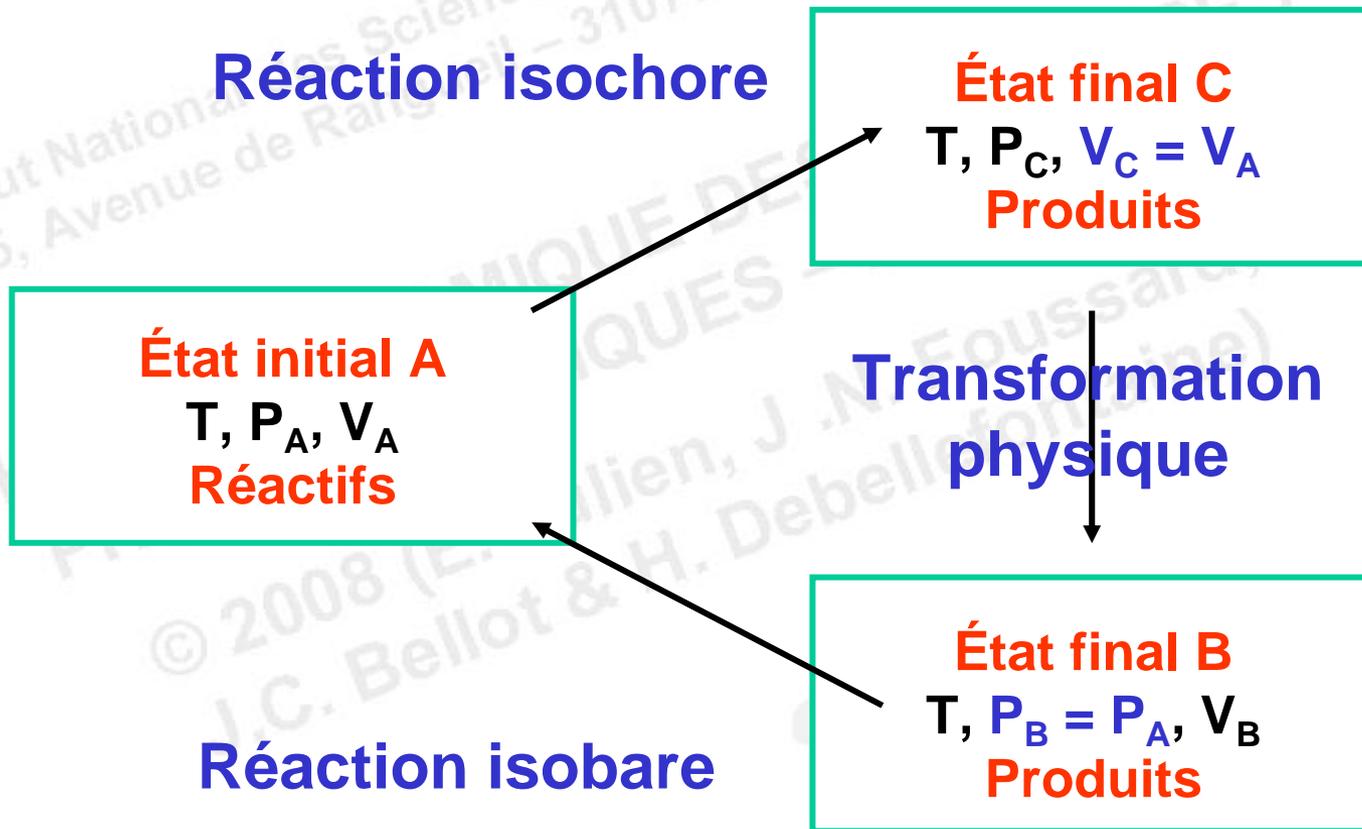
$$\Delta'_r U_{T,V}^* = \Delta'_r U_{T_0,V}^* + \int_{T_0}^T \Delta'_r C_V^* \cdot dT$$

- ➡ 2^{ème} loi de Kirchhoff « pratique »

4 - RELATION ENTRE CES DEUX GRANDEURS DE RÉACTION

- **Objectif** : Établir la relation qui existe entre $\Delta_r H^*_{T,P}$ et $\Delta'_r U^*_{T,V}$
- **Hypothèses** :
 - Équilibre mécanique réalisé, donc H est une fonction d'état du système.
 - Réaction totale, les **réactifs** étant pris **dans les proportions stœchiométriques**.
- **Moyen** : cycle thermodynamique.

LE CYCLE THERMODYNAMIQUE



RELATIONS SUR LE CYCLE

$$\Delta U_{AC} + \Delta U_{CB} + \Delta U_{BA} = 0$$

$$\Delta'_r U^*_{T,V}$$

$$-\Delta_r H^*_{T,P} + (P_B V_B - P_A V_A)$$

$$\Delta U_{CB} = \int_C^B \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \cdot dV = \int_C^B \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T \cdot dP$$

$$\Delta_r H^*_{T,P} - \Delta'_r U^*_{T,V} = (P_B V_B - P_A V_A) + \int_C^B \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T \cdot dP$$

CAS PARTICULIERS

Que des gaz parfaits

$$(\partial U / \partial P)_T = 0$$

pour chaque gaz

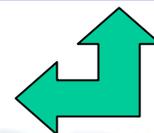
Avec phases condensées

$$(\partial U / \partial P)_T \cong 0$$

pour ces phases

$$P_B V_B - P_A V_A = [(\sum b_i) - (\sum a_i)] RT = [\Delta v_G] RT$$

Ce calcul ne doit prendre en compte que les gaz



$$\text{Soit finalement : } (\Delta_r H^*_{T,P}) - (\Delta'_r U^*_{T,V}) = (\Delta v_G) RT$$

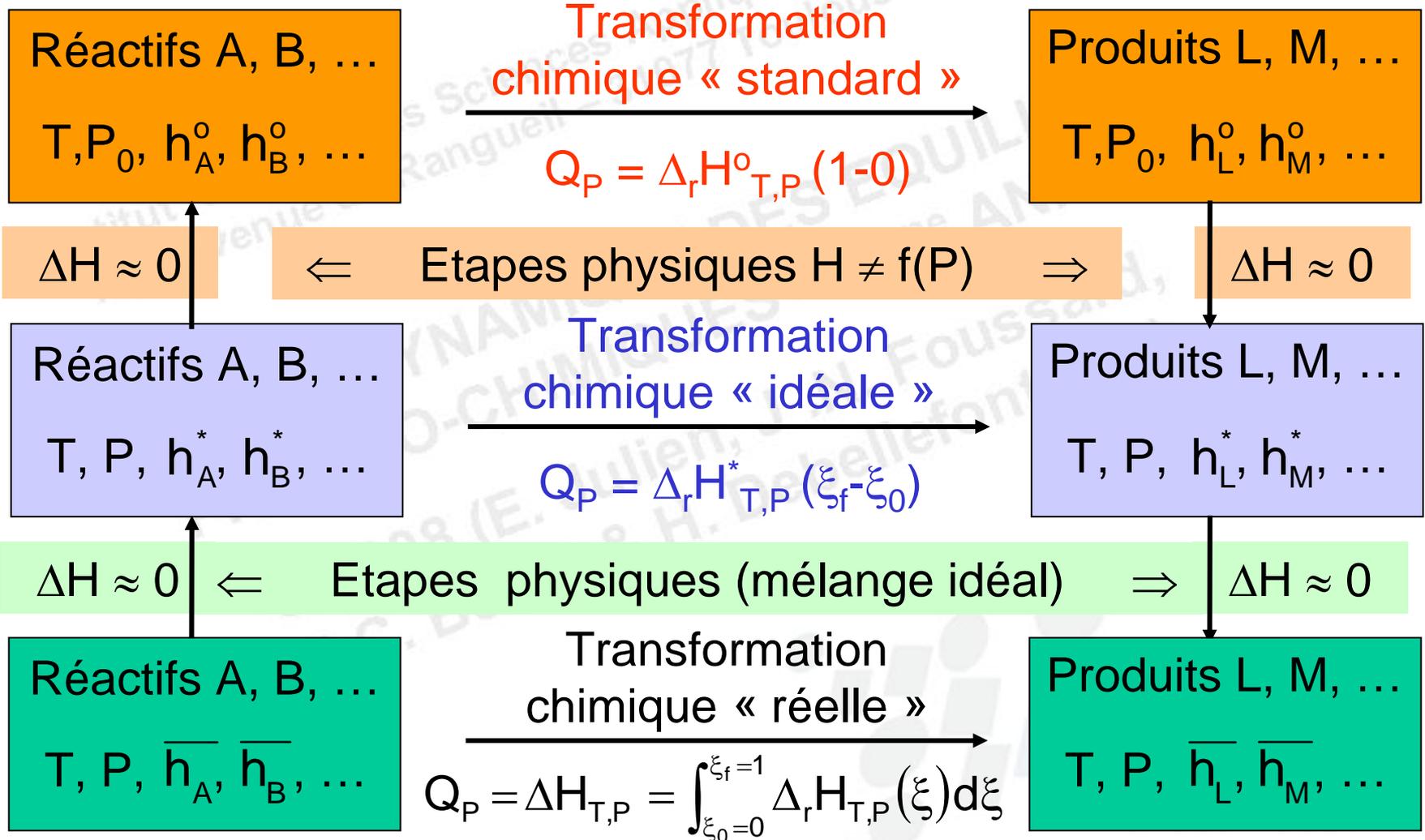
III – DÉTERMINATION INDIRECTE DES CHALEURS DE RÉACTION

- ➡ La grandeur « **enthalpie de réaction** » est la plus fréquemment utilisée. Elle n'a de sens que si l'on précise bien :
 - ✓ La **température** à laquelle on opère.
 - ✓ L'**écriture de la réaction** à laquelle on se réfère.
 - ✓ L'**état physique** des constituants.

1 - LA NOTION D'ÉTAT STANDARD

- ◆ État « particulier » de référence pour établir les tables de données et effectuer les calculs :
 - ✓ La pression est toujours $P^\circ = 1 \text{ bar}$.
 - ✓ Température T est toujours celle du système étudié.
 - ✓ Dans l'état standard, l'état physique de chaque constituant est le même que dans le système étudié
 - ❑ Gaz parfait pur pour un composé gazeux
 - ❑ Composé pur liquide ou solide
 - ❑ Soluté à la molalité 1 mol/kg en solution idéale

INTRODUCTION



GRANDEURS STANDARD DES CONSTITUANTS

- ➡ Grandeurs associées aux constituants pris dans leur état standard \Leftrightarrow Origine !
- ➡ Elles ne sont fonction que de la température T et on les note avec un $^\circ$ en indice supérieur
- ➡ **État standard de référence** : état standard à la température T de la phase thermodynamiquement stable du corps

EXEMPLE : LE CAS DU SOUFRE

- ➡ L'état standard de référence est :
 - le soufre solide α (orthorombique) de 0 à 95,6°C,
 - le soufre solide β (monoclinique) de 95,6 à 119°C,
 - le soufre liquide de 119 à 444,6°C,
 - le soufre, gaz parfait, au dessus de 444,6°C.

QUELQUES EXCEPTIONS

- ➡ L'état standard de référence, $\forall T$, est :
 - La forme **graphite** pour le **carbone**
 - Le **gaz parfait diatomique** pour **H, N, O, F et Cl**

GRANDEUR STANDARD DE RÉACTION

- ➡ Différence, à la température T , entre les grandeurs standard de référence des constituants.

$$\Delta_r Z^\circ_T = \sum v_i z^\circ_i$$

- ➡ Les **tables thermodynamiques** donnent les grandeurs standards (z°_i) relatives aux corps purs pour la température de 25°C

2 - ENTHALPIE STANDARD DE FORMATION D'UN COMPOSÉ

- Notée $\Delta_f H^\circ_T$
- C'est l'enthalpie standard d'une réaction particulière, la réaction de formation d'une mole de ce corps à partir des corps simples correspondants pris dans leur **état standard de référence** (leur enthalpie est alors nulle).



3 - LA LOI DE HESS

- ➡ A une température T, l'enthalpie standard d'une réaction se calcule à partir des enthalpies standard de formation par la relation :

$$\Delta_r H_{T,P}^{\circ} = \sum_{i=1}^n \left(\nu_i \times \Delta_f H_{T,P,i}^{\circ} \right)$$

ν_i produits > 0

ν_i réactifs < 0

Elle est fondée sur un cycle thermodynamique

EXEMPLE DU MÉTHANOL

Détermination de l'enthalpie standard de la réaction à 25°C à partir des enthalpies standard de formation

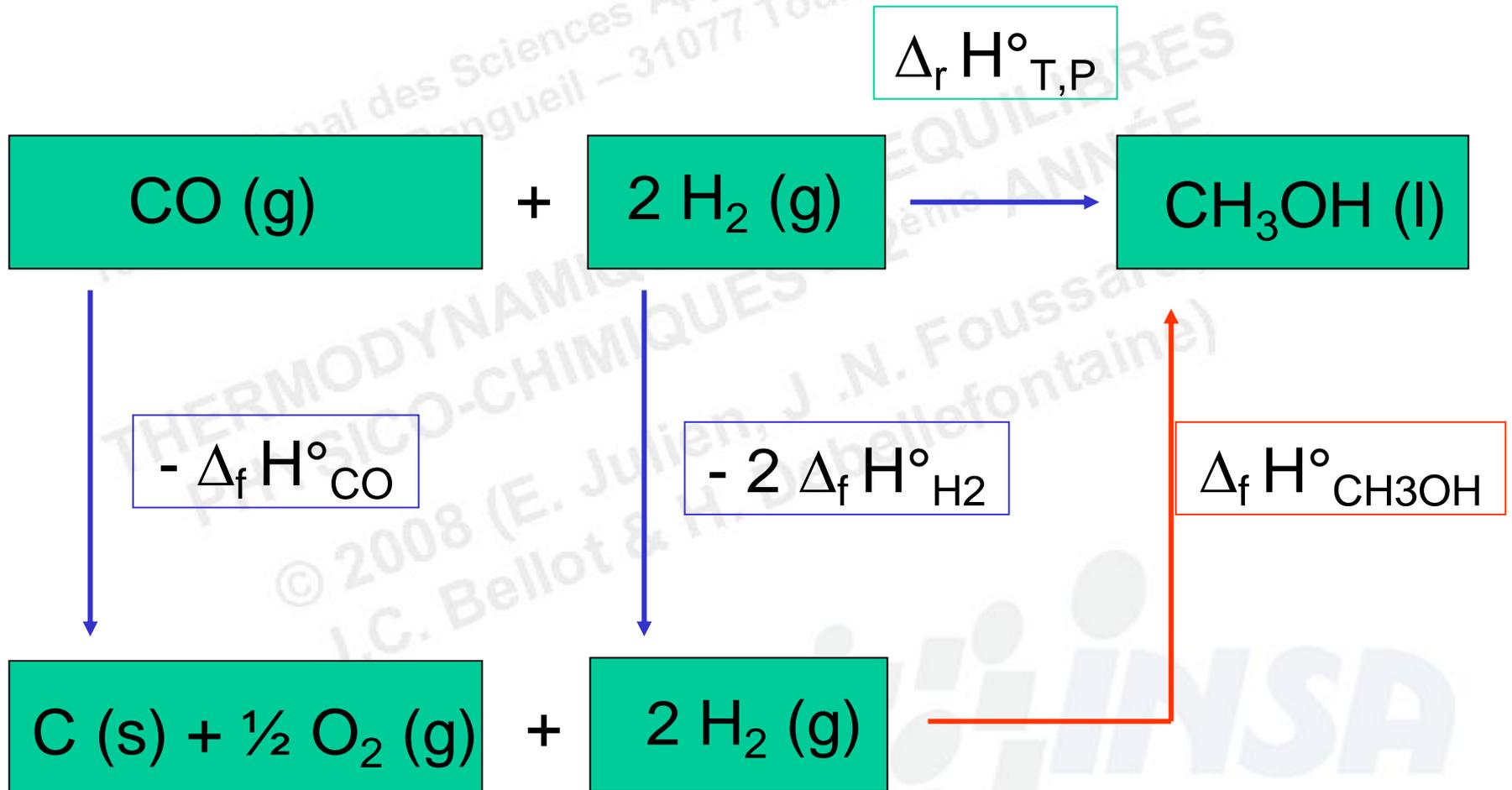


Enthalpies de formation : kJ.mol⁻¹

CO (g)	H ₂ (g)	CH ₃ OH (l)
$\Delta_f H^\circ_{\text{CO}} = -110,52$	$\Delta_f H^\circ_{\text{H}_2} = 0$	$\Delta_f H^\circ_{\text{CH}_3\text{OH}} = -238,64$

$$\Delta_r H^\circ_{25^\circ\text{C}} = (-238,64) - [(-110,52) + 2 \times (0)] = -128,12 \text{ kJ}$$

LE CYCLE THERMODYNAMIQUE



5 - ENTROPIE DE RÉACTION

- Définition, à T et P, de la grandeur de réaction $\Delta_r S_{T,P}(\xi)$ entropie de réaction : $f(T, P, \xi)$

$$d_{T,P}S = \left(\sum_{i=1}^n \nu_i \bar{s}_i \right) \cdot d\xi = \Delta_r S_{T,P}(\xi) d\xi$$

$$\bar{s}_i \neq s_i^*$$

- Problème ! Même pour une solution idéale, l'entropie de mélange n'est pas nulle (irréversible)
- Entropie standard de réaction (composés dans leur état standard)

$$\Delta_r S_T^{\circ} = \sum_{i=1}^n (\nu_i \times s_i^{\circ})$$

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

➡ Définition $\Delta_r S_{T,P}$

$$\left[\frac{\partial (\Delta_r S)}{\partial T} \right]_{P,\xi} = \sum_{i=1}^n \nu_i \left[\frac{\partial \bar{s}_i}{\partial T} \right]_{P,n_i}$$

➡ Dérivées 2^{de} croisées égales + UV 1 (page I-5-8) :

$$\left(\frac{\partial \bar{s}_i}{\partial T} \right)_{P,n_i} = \left[\frac{\partial}{\partial T} \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \right]_{P,n_i} = \left[\frac{\partial}{\partial n_i} \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P,n_i} \right]_{T,P}$$

$$= \left[\frac{\partial}{\partial n_i} \cdot \left(\frac{C_P}{T} \right) \right]_{T,P} = \frac{\overline{C_{P,i}}}{T}$$

$$\left[\frac{\partial (\Delta_r S)}{\partial T} \right]_{P,\xi} = \sum_1^n \frac{\nu_i \cdot \overline{C_{P,i}}}{T} = \frac{(\Delta_r C_P)}{T}$$

3^{ème} loi de Kirchhoff

RÉSULTAT

$$\Delta_r S_{T,P} = \Delta_r S_{T_0,P} + \int_{T_0}^T \frac{(\Delta_r C_P)}{T} \cdot dT$$

Difficulté pour calculer $\Delta_r C_p$ (ξ) déjà évoquée !
Simplification si composés dans l'état standard

$$\begin{aligned} \Delta_r S_T^\circ &= \Delta_r S_{T_0}^\circ + \int_{T_0}^T \frac{(\Delta_r C_P^\circ)}{T} \cdot dT \\ &= \Delta_r S_{T_0}^\circ + \int_{T_0}^T \frac{\sum_{i=1}^n (\nu_i \cdot C_{P,i}^\circ)}{T} \cdot dT \end{aligned}$$

IV – EXEMPLES D'APPLICATION

- Une « réaction chimique », au sens général du terme, met en jeu :
 - Soit des liaisons chimiques entre atomes
 - Soit des interactions physiques électrostatiques ou de Van der Waals

1 - ÉNERGIE DE LIAISON COVALENTE

- **Définition** : C'est l'enthalpie standard de la réaction de formation en phase gazeuse de cette liaison à partir des atomes pris à l'état gazeux :



- **Notation** : $\Delta_r H^\circ_T = E_{A-B}$

ÉNERGIE DE LIAISON MOYENNE

Réaction	E_{A-B} (kJ.mol ⁻¹)
$C + H \rightarrow CH$	- 334,7
$CH + H \rightarrow CH_2$	- 415,5
$CH_2 + H \rightarrow CH_3$	- 469,9
$CH_3 + H \rightarrow CH_4$	- 425,1
Énergie moyenne	$(\sum E_{A-B})/4 = - 411,3$