

# ***Thermochimie-chaleurs de réactions***

## **I Réactions chimiques endothermiques et exothermiques**

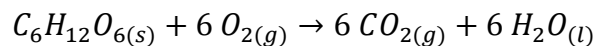
Les réactions chimiques sont des transformations qui nécessitent de l'énergie (apport de chaleur généralement, mais aussi apport de travail si les réactifs, par exemple gazeux, doivent être mis sous pression) ou bien qui en fournissent (la combustion de carburant par exemple).

Les réactions qui captent de l'énergie sont dites **endothermiques**, celles qui en libèrent, **exothermiques**.

La thermodynamique s'invite donc naturellement dans le domaine de la chimie et conduit à s'intéresser aux chaleurs de réaction.

## **II Chaleur de réaction à pression constante**

Considérons la réaction de combustion du glucose dans un excès de dioxygène :



Intéressons nous alors au système thermodynamique formé avant transformation par les réactifs dans des conditions de température et de pression données (par exemple  $P = 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$ ,  $T = 25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$ ).

Ce système est formé de  $n_{gluc}$  moles de glucose à l'état solide et  $n_{O_2}$  moles de dioxygène à l'état gazeux.

Déclenchons la réaction, par exemple dans une enceinte munie d'un piston mobile pouvant échanger de la chaleur avec le milieu extérieur, de telle sorte qu'à l'équilibre final, le système se trouve dans les conditions initiales de température et de pression.

Notons :

- $U_2, V_2$  = énergie interne, volume du système en fin de transformation
- $U_1, V_1$  = énergie interne, volume du système avant réaction
- $W$  = travail échangé par le système pendant la transformation
- $Q_P$  = Chaleur échangée par le système pendant la transformation

Le premier principe permet d'écrire :

$$U_2 - U_1 = W + Q_P$$

Or, au cours de la transformation, le milieu extérieur restant à la même pression  $P$  (transformation isobare) , nous avons :

$$W = -P (V_2 - V_1)$$

Soit :

$$Q_P = U_2 - U_1 + P (V_2 - V_1)$$

$$Q_P = (U_2 + P V_2) - (U_1 + P V_1)$$

La chaleur échangée dans la transformation ( $Q_P < 0$  traduisant que cette chaleur est cédée au milieu extérieur) est donc la variation d'une fonction d'état  $H = U + P V$  appelée enthalpie du système, égale. Elle est appelée **chaleur de réaction à pression constante** ou **chaleur de réaction isobare**.

Cette chaleur ne dépend que de la température, de la pression et des nombres de mole de réactifs  $n_i^r$  considérés :

$$Q_P(P, T) = H_2(n_i^r, T, P) - H_1(n_i^r, T, P)$$

Dans l'exemple de la combustion du glucose, la réaction est considérée pour un système comprenant une mole de glucose, à une température absolue  $T$  et une pression de 1 atm.

La chaleur de réaction isobare est alors appelée enthalpie standard de réaction et notée :

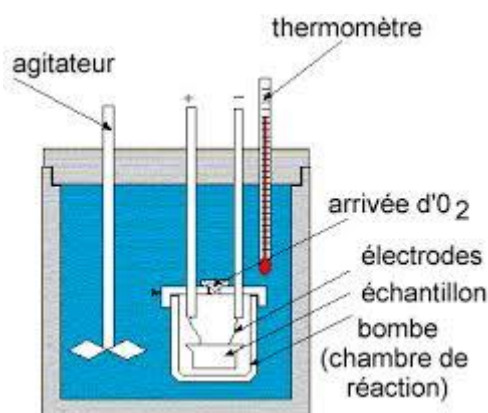
$$Q_P(T) = \Delta H_r^0(T)$$

Une propriété que nous verrons permettra d'évaluer l'enthalpie de réaction à une température  $T$  à partir de l'enthalpie de réaction à une température de référence pas trop éloignée. La température de référence est prise à  $T_0 = 298 \text{ K}$  ( $25^\circ\text{C}$ ) ou  $293 \text{ K}$  ( $20^\circ\text{C}$ )

### III Mesure de chaleur de réaction isobare par bombe calorimétrique

Reprenons l'exemple précédent de la combustion de  $n_{gluc}$  moles de glucose à l'état solide dans  $n_{O_2}$  moles de dioxygène à l'état gazeux.

La mesure de l'enthalpie standard de réaction se fait à l'aide d'un dispositif appelé « bombe calorimétrique ».



Le principe consiste à introduire les réactifs dans une enceinte métallique fermée (la bombe) avec la substance à brûler (le glucose dans notre exemple) et le dioxygène mis sous pression (20 à 30 bars) pour être en excès.

La bombe est placée dans un calorimètre comprenant une quantité d'eau pure importante (environ deux litres) et deux électrodes s'y trouvent afin de déclencher la réaction à l'aide d'une décharge électrique.

Partant d'une température de laboratoire égale par exemple à  $T_0 = 293\text{ K}$  ( $20^\circ\text{C}$ ) et une pression de 1 atm, la réaction est déclenchée à l'instant  $t = 0\text{ s}$  par le système de mise à feu électrique.

Un agitateur permet de diffuser la chaleur dégagée par la réaction et atteindre ainsi plus vite un état d'équilibre thermique temporaire, où la température présente un maximum. La rapidité avec laquelle cet état est atteint permet de considérer, compte tenu du fait que le calorimètre est relativement bien isolé de l'extérieur, qu'il n'y a eu aucun échange de chaleur, ni d'ailleurs de travail, entre le système formé par le calorimètre et tout ce qu'il contient, et le milieu extérieur.

Nous pouvons donc traduire la nullité de la variation d'énergie interne de ce système, en la décomposant, élément par élément. Notons pour cela :

- $T_0, T_f$  = température absolue initiale, température absolue maximale atteinte
- $C_{cal}$  = capacité thermique des éléments du calorimètre (enceinte, bombe, électrodes de cuivre, etc).
- $C_{eau}$  = capacité thermique massique de l'eau pure
- $m_{eau}$  = masse de l'eau pure du calorimètre
- $W_{elec}$  = énergie dissipée par la décharge électrique dans le calorimètre.
- $U_1^{syst}$  = énergie interne du sous système formé par les réactifs de la bombe avant réaction
- $U_{T_f}^{syst}$  = énergie interne du sous système précédent après réaction lorsque la température est maximale
- $U_2^{syst}$  = énergie interne du sous système précédent lorsque la température est revenue à la température  $T_0$

Les variations d'énergie interne des divers sous systèmes, pendant la transformation allant de l'état avant réaction à l'état après réaction à la température maximale  $T_f$ , sont alors :

- Variation d'énergie interne du calorimètre :

$$\Delta U^{cal} = C_{cal} (T_f - T_0)$$

- Variation d'énergie interne de l'eau du calorimètre :

$$\Delta U^{eau} = m_{eau} C_{eau} (T_f - T_0)$$

- Variation d'énergie interne du système formé par les réactifs :

$$\Delta U^{réactifs} = U_{T_f}^{syst} - U_1^{syst}$$

Le premier principe conduit alors à écrire :

$\Delta U^{réactifs} = -\Delta U^{cal} - \Delta U^{eau}$
--

Voyons alors comment en déduire l'enthalpie standard de réaction à  $T_0$

Notons d'abord que le système formé par les réactifs a la même énergie interne à la pression atmosphérique normale et à la température  $T_0$  qu'à la pression plus forte où il se trouve dans la bombe avant réaction, car la température est la même et l'énergie du dioxygène au comportement de gaz parfait ne dépend que de sa température, celle du glucose à l'état solide également. La même remarque peut être faite après réaction, lorsque ce système, alors formé uniquement de dioxygène et de dioxyde de carbone à l'état gazeux se retrouve à la température initiale  $T_0$ , son énergie interne étant la même que celle qu'il aurait à la même température mais à pression atmosphérique normale.

Pour calculer l'enthalpie standard de réaction, nous devons donc évaluer d'abord la variation d'énergie interne de notre système de réactifs depuis l'état avant réaction à pression atmosphérique normale (ou à pression plus élevée, compte tenu de la remarque) jusqu'à

l'état de ce système transformé chimiquement et revenu à la température initiale. Faisons un tableau pour décrire les états successifs :

Etats	A	B	C	D	E
température	$T_0$	$T_0$	$T_f$	$T_0$	$T_0$
pression	$P_0$	$P$	$P'$	$P''$	$P_0$
volume	$V_1$	$V$	$V$	$V$	$V_2$
moles	$n_{gluc}, n_{1 O_2}$	$n_{gluc}, n_{1 O_2}$	$n_{CO_2}, n_{2 O_2}$	$n_{CO_2}, n_{2 O_2}$	$n_{CO_2}, n_{2 O_2}$
Energie interne	$U_1^{syst}$	$U_1^{syst}$	$U_{T_f}^{syst}$	$U_2^{syst}$	$U_2^{syst}$

Nous en déduisons :

$$U_2^{syst} - U_1^{syst} = (U_2^{syst} - U_{T_f}^{syst}) + (U_{T_f}^{syst} - U_1^{syst})$$

Or la masse d'eau du calorimètre est suffisamment grande devant la masse de substance brûlée (ici le glucose) pour que la variation de température soit faible (de l'ordre du Kelvin). On néglige alors la variation d'énergie interne des produits gazeux entre l'état C et l'état D. (voir remarque 2 suivante). Ainsi :

$$U_2^{syst} - U_1^{syst} \approx (U_{T_f}^{syst} - U_1^{syst}) = -\Delta U^{cal} - \Delta U^{eau}$$

Si on fait intervenir la capacité thermique totale du calorimètre à pression constante :

$$C_P^{cal} = C_{cal} + m_{eau} C_{eau}$$

Alors la relation s'écrit :

$$U_2^{syst} - U_1^{syst} \approx -C_P^{cal} (T_f - T_0)$$

La variation d'enthalpie s'en déduit :

$$H_2^{syst} - H_1^{syst} \approx (U_2^{syst} + P_0 V_2) - (U_1^{syst} + P_0 V_1)$$

$$H_2^{syst} - H_1^{syst} \approx -C_P^{cal} (T_f - T_0) + P_0 (V_2 - V_1)$$

Soit, en négligeant le volume du glucose devant le volume du dioxygène dans le système des réactifs :

$$H_2^{syst} - H_1^{syst} \approx -C_P^{cal} (T_f - T_0) + (n_{CO_2} + n_{2 O_2} - n_{1 O_2}) R T$$

L'enthalpie standard de réaction à  $T_0$  s'en déduit :

$$\Delta H_r^0(T_0) = \frac{H_2^{syst} - H_1^{syst}}{n_{gluc}}$$

Remarque 1 :

La mesure expérimentale de l'enthalpie standard de réaction à une température  $T_0$  suppose connaître la capacité thermique totale du calorimètre. Celle de l'eau s'obtient facilement connaissant la masse d'eau introduite et la capacité thermique massique de l'eau ( $C_{eau} \approx 4180 \text{ KJ kg}^{-1}$ ). En revanche, celle des autres composants, la bombe métallique, les électrodes, l'enceinte interne du calorimètre (l'isolant externe a une capacité négligeable) nécessite une mesure faite à l'aide d'une substance dont on connaît la capacité thermique massique. C'est généralement l'acide benzoïque qui est pris comme référence avec :

$$\Delta H_r^0(T_0) = -26 453 \text{ J g}^{-1} = -3227,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Remarque 2 :

La combustion d'1 mole de glucose produit 6 moles de  $CO_2$  et 6 moles de vapeur d'eau et consomme 6 moles de  $O_2$ . Si les proportions étaient stoechiométriques, nous aurions donc,

par mole de glucose, 6 moles de gaz dans l'état C et en considérant ces gaz comme parfait avec une même valeur de  $\gamma$  égale à 1,4, nous aurions :

$$\frac{U_2^{syst} - U_{T_f}^{syst}}{n_{gluc}} = \frac{6 R}{\gamma - 1} (T_0 - T_f)$$

Compte tenu de l'excès de dioxygène, la valeur de 6 doit être majorée. Donnons un ordre de grandeur en majorant 6 par une valeur largement supérieure, 100 par exemple, et pour  $T_0 - T_f$  valant quelques degrés, deux par exemple :

$$\left| \frac{6 R}{\gamma - 1} (T_0 - T_f) \right| < \frac{100 \times 8}{0,4} \times 2 = 4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Cette valeur est bien négligeable devant la valeur de  $3227,8 \text{ kJ mol}^{-1}$  pour  $|\Delta H_r^0(T_0)|$  ce qui justifie l'approximation.

#### **IV Variation de l'enthalpie standard de réaction avec la température**

La bombe calorimétrique permet de mesurer une chaleur de réaction isobare (enthalpie standard de réaction) à une température de référence  $T_0$ . Nous allons voir qu'on peut en déduire l'enthalpie standard de réaction à une température  $T$  quelconque pas trop éloignée.

Reprenons l'exemple de la combustion de  $n_{gluc}$  moles de glucose dans un excès de dioxygène. La bombe calorimétrique a permis de mesurer  $\Delta H_r^0(T_0)$ .

Notons  $H_1(T)$ , respectivement  $H_2(T)$  l'enthalpie formée par le système des réactifs, respectivement de produits, à la température  $T$  et la pression standard.

Notons également :

- $C_{P,O_2}$  = capacité thermique molaire isobare du dioxygène à la température  $T_0$
- $C_{P,CO_2}$  = capacité thermique molaire isobare du dioxyde de carbone à  $T_0$
- $C_{P,gluc}$  = capacité thermique molaire isobare du glucose à la température  $T_0$
- $C_{P,H_2O}$  = capacité thermique molaire isobare de l'eau pure à la température  $T_0$



Nous avons alors :

$$n_{gluc} \Delta H_r^0(T) = (H_2(T) - H_2(T_0)) + (H_2(T_0) - H_1(T_0)) + (H_1(T_0) - H_1(T))$$

$$n_{gluc} \Delta H_r^0(T) = (n_{CO_2} C_{P,CO_2} + n_{H_2O} C_{P,H_2O} + n_{2 O_2} C_{P,O_2}) (T - T_0) + n_{gluc} \Delta H_r^0(T_0) \\ + (n_{gluc} C_{P,gluc} + n_{1 O_2} C_{P,O_2}) (T_0 - T)$$

$$\Delta H_r^0(T) = \Delta H_r^0(T_0) \\ + \left( \frac{n_{CO_2}}{n_{gluc}} C_{P,CO_2} + \frac{n_{H_2O}}{n_{gluc}} C_{P,H_2O} - \frac{n_{1 O_2} - n_{2 O_2}}{n_{gluc}} C_{P,O_2} - C_{P,gluc} \right) (T - T_0)$$

$\Delta H_r^0(T) = \Delta H_r^0(T_0) + (6 C_{P,CO_2} + 6 C_{P,H_2O} - 6 C_{P,O_2} - C_{P,gluc}) (T - T_0)$
--

Ceci est la formule d'approximation de la loi de Kirchhoff, valable pour des températures  $T$  pas trop éloignées de la température de référence (la dizaine de degrés pour fixer les idées), et à la condition qu'aucun changement de phase n'intervienne entre  $T$  et  $T_0$