

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

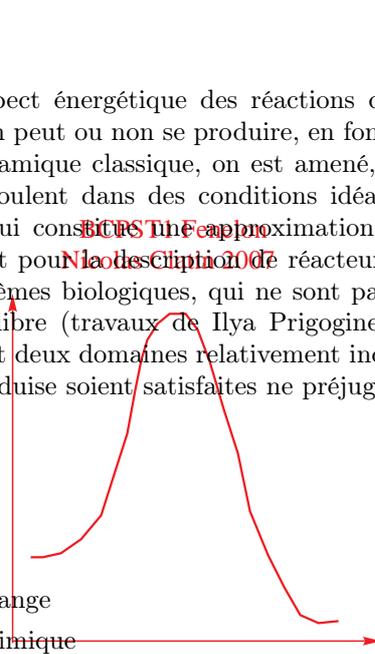
chapitre 2

Enthalpie des systèmes chimiques Enthalpie standard de réaction

La thermodynamique chimique étudie l'aspect énergétique des réactions chimiques, et, corrélativement, s'intéresse à la question de savoir si une réaction peut ou non se produire, en fonction des énergies relatives des réactifs et des produits. Comme en thermodynamique classique, on est amené, pour simplifier les problèmes, à supposer que les réactions chimiques se déroulent dans des conditions idéales : équilibre de pression, de température, réversibilité des processus... ce qui constitue une approximation acceptable pour les réactions faites au laboratoire, mais reste peu satisfaisant pour les réacteurs industriels (une théorie plus approfondie est alors nécessaire). Pour les systèmes biologiques, qui ne sont pas à l'équilibre, il faut élaborer une théorie de la thermodynamique hors-équilibre (travaux de Ilya Prigogine). D'une manière générale, la thermodynamique et la cinétique chimiques sont deux domaines relativement indépendants : que les conditions thermodynamiques pour qu'une réaction se produise soient satisfaites ne préjuge en rien du déroulement de la réaction, qui peut être extrêmement lente.

Plan du chapitre.

1. Enthalpie d'un système
 - 1.1 Enthalpie molaire, enthalpie d'un mélange
 - 1.2 Variation d'enthalpie d'un système chimique
2. Influence des paramètres physiques sur l'enthalpie d'un système chimique
 - 2.1 Influence de la pression ; état standard
 - 2.2 Influence de la température ; capacité thermique
 - 2.3 Cas d'un changement d'état ; chaleur latente
3. Influence d'une réaction chimique sur l'enthalpie d'un système chimique
 - 3.1 Enthalpie de réaction ; enthalpie standard de réaction
 - 3.2 Loi de Hess et application
 - 3.3 Enthalpie standard de formation
 - 3.4 Enthalpies d'ionisation et de dissociation de liaisons
4. Loi de Van't Hoff



Si ce n'est pas un clic

Ne peut pas être vendu

certains droits réservés

ne peut pas être vendu

1 Enthalpie d'un système.

En chimie, il est fréquent que les systèmes soient en équilibre avec l'atmosphère ; on opère donc la plupart du temps à pression constante. La fonction thermodynamique adaptée à l'étude énergétique du système est alors l'enthalpie, dont les variables naturelles sont la pression et la température.

1.1 Enthalpie molaire, enthalpie d'un mélange.

Les systèmes chimiques peuvent être décrits par deux types de paramètres :

- les paramètres chimiques, à savoir les quantités de matière n_j des différentes espèces chimiques présentes ;
- les paramètres physiques.

Les paramètres physiques sont reliés entre eux par des équations d'états, explicites ou non. Il suffit donc d'en fixer quelques uns pour que tous les autres soient univoquement déterminés. En chimie, on travaille la plupart du temps à température contrôlée et à pression connue (pression atmosphérique par exemple). Dans le cas général, l'enthalpie d'un système chimique composé de p espèces différentes dépend finalement de $p + 2$ variables : $H_{(T,P,n_1,\dots,n_p)}$.

L'enthalpie étant une fonction additive, en appelant n_j le nombre de moles de l'espèce A_j , et $H_{m,j}$ son enthalpie molaire, on a :

$$H = \sum_{j=1}^p n_j H_{m,j} \quad (1)$$

où les enthalpies molaires des différents constituants dépendent *a priori* de la température et de la pression (puisque H dépend de ces paramètres).

Cette relation n'est en réalité valable que dans le cas de **mélanges parfaits**, c'est-à-dire de mélanges dans lesquels toutes les interactions entre particules sont identiques. De tels mélanges peuvent contenir :

- une phase gazeuse, assimilable à un gaz parfait (les molécules sont alors considérées sans interaction entre elles) ;
- des phases condensées (liquide ou solide), contenant chacune un produit pur (solide pur, deux liquides purs non miscibles, etc) ;
- des phases condensées constituées d'un mélange homogène d'espèces chimiquement proches (méthanol + éthanol, pentane + hexane, benzène + toluène, ...).

En revanche, dès qu'il y a un mélange d'espèces chimiques très différentes dans une phase condensée, l'additivité de l'enthalpie n'est plus rigoureusement valable. On dit qu'on a à faire à des mélanges réels. Le fait que les interactions entre deux molécules d'une même espèce ne soient pas les mêmes que les interactions entre deux molécules chimiquement différentes nécessite d'introduire un facteur correctif, appelé l'enthalpie de mélange :

$$H = \sum_{j=1}^p n_j H_{m,j} + H_{\text{mel}} \quad (2)$$

Toutes ces considérations sont généralisables à n'importe quelle fonction thermodynamique du système : énergie interne, entropie, volume, etc. La non-additivité des volumes est particulièrement facile à mettre en évidence en réalisant un mélange d'eau et d'éthanol pur.

Dans toute la suite du cours, on se placera exclusivement dans l'hypothèse restrictive où les mélanges sont parfaits.

1.2 Variation d'enthalpie d'un système chimique.

L'enthalpie d'un système chimique peut varier pour trois raisons.

- Les paramètres chimiques peuvent changer, c'est-à-dire les nombres de moles des différentes espèces du système. On a alors une variation de l'enthalpie due à une réaction chimique.
- Les paramètres physiques peuvent varier, soit sous l'effet d'une cause extérieure (compression par un piston, présence d'une source de chaleur), soit sous l'effet d'une réaction chimique au sein du système (dégagement gazeux, dégagement de chaleur).
- Par ailleurs, du fait de la variation des paramètres physiques, certaines espèces du système peuvent subir un changement d'état.

Dans le cas général, l'enthalpie d'un système varie sous l'effet de la variation de tous les paramètres du système : T , P et les nombres de moles des p espèces chimiques présentes. La variation infinitésimale d'enthalpie peut s'écrire :

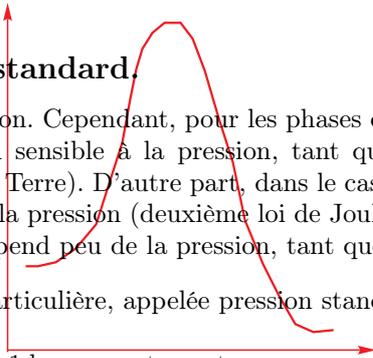
$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, n_j} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T, n_j} dP + \sum_{j=1}^p \left(\frac{\partial H}{\partial n_j} \right)_{P, T, n_{k \neq j}} dn_j \quad (3)$$

2 Influence des paramètres physiques sur l'enthalpie d'un système chimique.

2.1 Influence de la pression ; état standard.

L'enthalpie d'un système dépend de la pression. Cependant, pour les phases condensées (solides et liquides) qui sont peu compressibles, l'enthalpie est peu sensible à la pression, tant que celle-ci ne devient pas très importante (comme par exemple au centre de la Terre). D'autre part, dans le cas des mélanges parfaits, les gaz sont parfaits et leur enthalpie ne dépend pas de la pression (deuxième loi de Joule). En définitive, on peut faire l'approximation que l'enthalpie des systèmes dépend peu de la pression, tant que celle-ci reste « usuelle ».

On choisit dès lors de définir une pression particulière, appelée pression standard, et valant :


$$P^\circ = 1 \text{ bar exactement} \quad (4)$$

notation dans laquelle l'exposant $^\circ$ se prononce « standard ».

Un système est dit dans son état standard, s'il est à l'équilibre de pression à la pression standard P° . Il existe une infinité d'états standard, correspondant à toutes les températures accessibles par le système. Le plus courant est celui défini à 298 K, qui a été choisi pour l'établissement des tables thermodynamiques.

Une grandeur thermodynamique mesurée sous la pression standard est dite **grandeur standard**, et est notée avec un exposant $^\circ$. Par exemple, H° est l'**enthalpie standard**. Elle ne dépend évidemment pas de la pression ; en revanche, elle **dépend de la température** et de la composition du système :

$$H_{(T, P^\circ, n_1, \dots, n_p)} = H_{(T, n_1, \dots, n_p)}^\circ \quad (5)$$

Comme la pression influe peu sur l'enthalpie des systèmes, on peut faire l'approximation que, tant que la pression ne varie pas trop, les grandeurs mesurées sous une pression P sont peu différentes, toutes choses égales par ailleurs, des grandeurs standard :

$$H_{(T, P, n_1, \dots, n_p)} \approx H_{(T, n_1, \dots, n_p)}^\circ \quad (6)$$

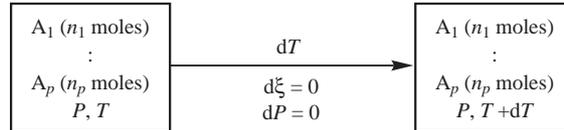
Dans toute la suite du cours, on se placera donc dans les conditions standard. Ceci revient à considérer que, au cours d'une transformation quelconque durant laquelle la pression ne varie pas énormément, on a :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T, n_j} = 0 \quad (7)$$

2.2 Influence de la température ; capacité thermique.

Considérons un système chimique à la température T et à la pression P . On fait varier la température d'une quantité infinitésimale dT , à pression constante, sans réaction chimique (les nombres de moles des différentes espèces sont donc constants). La variation d'enthalpie donnée par (3) se réduit donc à :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, n_j} dT = C_p dT \quad (8)$$



Le terme C_p est la capacité thermique à pression constante du système. Or celui-ci contient p espèces chimiques subissant chacune la variation de température dT . Si C_{pmj} est la capacité thermique molaire à pression constante de l'espèce A_j , la capacité thermique totale à pression constante est la somme des contributions de chacune des espèces présentes, soit :

$$C_p = \sum_{j=1}^p n_j C_{pmj} \quad (9)$$

En conséquence, la variation infinitésimale d'enthalpie sous l'effet d'une variation infinitésimale de température, de façon isobare et en l'absence de réaction chimique, s'écrit :

$$dH = \left(\sum_{j=1}^p n_j C_{pmj} \right) dT \quad (10)$$

Pour une variation macroscopique de température, de façon isobare et en l'absence de réaction chimique, la variation d'enthalpie du système s'obtient par intégration :

$$\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} \left(\sum_{j=1}^p n_j C_{pmj} \right) dT \quad (11)$$

Dans le cas général, les capacités thermiques molaires à pression constante dépendent de la température ; l'intégration nécessite de connaître la loi donnant $C_{pmj}(T)$ pour chaque constituant. Cependant, tant que la variation de température reste modérée ($T_f - T_i$ pas trop grand), et en l'absence de changement d'état sur l'intervalle de température considéré, on peut faire l'approximation que les capacités thermiques molaires à pression constante sont indépendantes de la température ; alors :

$$\Delta H = \left(\sum_{j=1}^p n_j C_{pmj} \right) \int_{T_i}^{T_f} dT = \left(\sum_{j=1}^p n_j C_{pmj} \right) \times (T_f - T_i) = \left(\sum_{j=1}^p n_j C_{pmj} \right) \Delta T \quad (12)$$

En conclusion, en considérant que l'enthalpie est quasiment indépendante de la pression (paragraphe précédent), la variation d'enthalpie due à une variation modérée de température n'induisant aucun changement d'état, et en l'absence de réaction chimique, s'écrit :

$$\Delta H \approx \Delta H^\circ = \left(\sum_{j=1}^p n_j C_{pmj}^\circ \right) \Delta T \quad (13)$$

Les capacités thermiques molaires standard à pression constantes C_{pmj}° sont tabulées à 298 K.

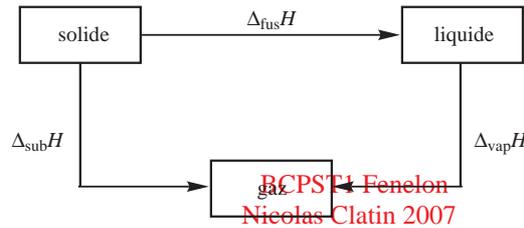
2.3 Cas d'un changement d'état ; chaleur latente.

On rappelle qu'un changement d'état physique à pression constante d'un corps pur A_j induit une variation d'enthalpie de la forme :

$$\Delta H = n_j L_{m,j} \quad (14)$$

où n_j est le nombre de moles qui changent d'état, et $L_{m,j}$ la chaleur latente molaire (ou enthalpie molaire de changement d'état) de A_j . On distingue les cas de :

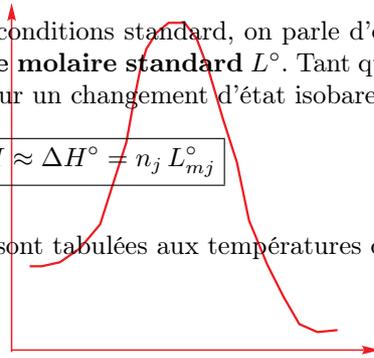
- la vaporisation : $\Delta_{\text{vap}}H = L_{\text{vap}}$,
- la sublimation : $\Delta_{\text{sub}}H = L_{\text{sub}}$,
- la fusion : $\Delta_{\text{fus}}H = L_{\text{fus}}$.



Si le changement d'état se déroule dans les conditions standard, on parle d'**enthalpie molaire standard de changement d'état**, ou de **chaleur latente molaire standard** L° . Tant qu'on reste proche de la pression standard, on peut faire l'approximation que, pour un changement d'état isobare et isotherme :

$$\Delta H \approx \Delta H^\circ = n_j L_{m,j}^\circ \quad (15)$$

Les chaleurs latente molaires standard $L_{m,j}^\circ$ sont tabulées aux températures de changement d'état sous P° .



certains droits réservés
ne peut pas être vendu

3 Influence d'une réaction chimique sur l'enthalpie d'un système chimique.

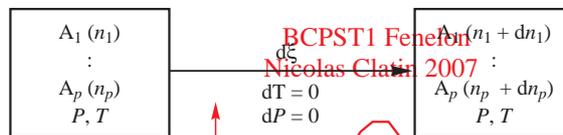
3.1 Enthalpie de réaction ; enthalpie standard de réaction.

On veut maintenant évaluer le terme dû à la réaction chimique dans la variation d'enthalpie donnée par (3), c'est-à-dire déterminer ce que vaut la somme :

$$\sum_{j=1}^p \left(\frac{\partial H}{\partial n_j} \right)_{P, T, n_{k \neq j}} dn_j$$

3.1.1 Définition de l'enthalpie de réaction.

Faisons subir au système chimique composé de p espèces, une réaction chimique à pression P constante et à température T constante. Pendant un très petit intervalle de temps dt au cours de la réaction, les nombres de moles des différentes espèces évoluent d'une quantité infinitésimale.



L'enthalpie du système H_i à l'instant initial s'écrit :

$$H_i = \sum_{j=1}^p n_j H_{m,j} \quad (16)$$

Après l'intervalle de temps dt , la valeur de l'enthalpie du système n'est plus la même, puisque les nombres de moles ont évolué :

$$H_f = \sum_{j=1}^p (n_j + dn_j) H_{m,j} \quad (17)$$

La transformation étant infinitésimale, la variation d'enthalpie correspondant est infinitésimale, soit :

$$dH = H_f - H_i = \sum_{j=1}^p dn_j H_{m,j} \quad (18)$$

Au cours d'une réaction chimique, les variations des nombres de moles ne sont pas indépendantes, mais reliées par l'avancement de la réaction qui est tel que :

$$dn_j = \nu_j d\xi \quad (19)$$

où ν_j est le coefficient stœchiométrique algébrique de l'espèce A_j dans l'équation-bilan de la réaction mise en jeu. Sachant que la variation d'avancement est unique pour la réaction (donc la même pour toutes les espèces), la relation (18) devient :

$$dH = \sum_{j=1}^p \nu_j d\xi H_{m,j} = d\xi \sum_{j=1}^p \nu_j H_{m,j} \Rightarrow \frac{dH}{d\xi} = \sum_{j=1}^p \nu_j H_{m,j} \quad (20)$$

Le terme $dH/d\xi$ est la dérivée de l'enthalpie par rapport à l'avancement, la température et la pression étant constantes. C'est donc la dérivée partielle de H par rapport à ξ , à T et P constantes :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \sum_{j=1}^p \nu_j H_{mj} = \Delta_r H \quad (21)$$

la notation Δ_r représentant l'opérateur « dérivée partielle par rapport à ξ à T et P constantes » $(\partial/\partial \xi)_{T,P}$, appelé **opérateur de Lewis** en thermodynamique chimique. La grandeur $\Delta_r H$ s'appelle l'**enthalpie de réaction**; elle dépend *a priori* de T et de P .

Dans le cas où la pression du système est égale à la pression standard, l'enthalpie de réaction est appelée l'**enthalpie standard de réaction** :

$$\Delta_r H_{(T)}^\circ = \left(\frac{\partial H^\circ}{\partial \xi}\right)_T = \sum_{j=1}^p \nu_j H_{mj}^\circ \quad (22)$$

L'enthalpie de réaction s'interprète comme la variation instantanée d'enthalpie par mole d'avancement de la réaction; elle est donc homogène à une enthalpie molaire, et s'exprime en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

3.1.2 Paramètres influençant l'enthalpie de réaction.

Les variables naturelles de l'enthalpie étant la température et la pression, l'enthalpie de réaction dépend de ces deux paramètres. Dans le cas des mélanges parfaits, la pression n'intervient pas, donc l'enthalpie de réaction, et *a fortiori* l'enthalpie standard de réaction, ne **dépend que de la température**.

Les enthalpies de réaction, $\Delta_r H$ et $\Delta_r H^\circ$ dépendent-elles de l'avancement? En toute rigueur, les enthalpies molaires et les enthalpies molaires standard des espèces A_j dépendent de l'environnement de ces espèces, donc de la composition du système. Cependant, pour les mélanges parfaits, les interactions sont identiques entre toutes les particules, donc l'environnement d'une molécule donnée est indépendant de la nature chimique des particules en présence donc de la composition du système. Dans ce cas, $\Delta_r H$ et $\Delta_r H^\circ$ ne dépendent pas de l'avancement. Pour les mélanges réels, dans des conditions usuelles, on peut considérer, en première approximation, que $\Delta_r H$ ou $\Delta_r H^\circ$ dépendent très peu de ξ . On en déduit donc que pour un mélange en réaction, **l'enthalpie de réaction est assimilable à une constante**.

L'indépendance de l'enthalpie vis-à-vis de l'avancement n'est pas généralisable à toutes les fonctions thermodynamiques. Si c'est encore vrai pour l'énergie interne, ce n'est en revanche pas du tout vérifié pour l'entropie ou l'enthalpie libre (fonction très importante vue en deuxième année).

L'enthalpie de réaction dépend en revanche des coefficients stœchiométriques ν_j choisis pour équilibrer l'équation bilan, comme le montre la définition de $\Delta_r H$ donnée par (21). Une enthalpie de réaction est donc toujours **associée à une écriture particulière de l'équation bilan**. Dans certains domaines de la chimie, il est d'usage d'utiliser des conventions d'écriture des équations bilan : avec les plus petits coefficients stœchiométriques entiers, avec le plus petit coefficient stœchiométrique égal à 1, avec un coefficient stœchiométrique valant 1 pour une espèce particulière (O_2 dans l'étude de l'oxydation par voie sèche), etc.

3.1.3 Variation d'enthalpie au cours d'une réaction chimique.

La variation d'enthalpie du système au cours d'une réaction chimique à T et P constantes s'obtient par intégration de (21) entre l'état initial d'avancement ξ_i (souvent posé nul $\xi_i = 0$) et l'état final d'avancement ξ_f . Comme l'enthalpie standard de réaction peut être considérée constante, le calcul est facile :

$$\Delta H = \int_{H_i}^{H_f} dH = \int_{\xi_i}^{\xi_f} \Delta_r H d\xi = \Delta_r H \int_{\xi_i}^{\xi_f} d\xi \Rightarrow \Delta H = \Delta_r H \times \Delta \xi \quad (23)$$

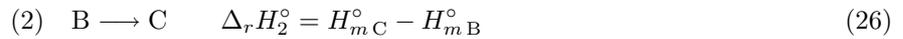
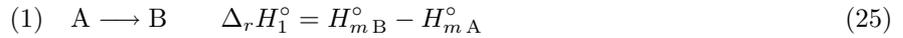
Dans la mesure où la variation d'enthalpie est peu dépendante de la pression, on peut se ramener aux grandeurs standard. On obtient finalement la formule fondamentale permettant d'évaluer la **variation d'enthalpie au cours d'une réaction chimique isobare isotherme** :

$$\Delta H \approx \Delta H^\circ = \Delta_r H^\circ \times \Delta \xi \quad (24)$$

3.2 Loi de Hess et application.

3.2.1 Énoncé de la loi de Hess.

Considérons, sous P° et à température T donnée, les réactions suivantes et les enthalpies standard de réaction associées, données par (22) :



Considérons maintenant, toujours sous P° et à la même température T , la réaction (3), somme de (1) et (2) :



Son enthalpie standard de réaction est par définition :

$$\Delta_r H_3^\circ = H_{mC}^\circ - H_{mA}^\circ = (H_{mC}^\circ - H_{mB}^\circ) - (H_{mB}^\circ - H_{mA}^\circ) = \Delta_r H_1^\circ + \Delta_r H_2^\circ \quad (27)$$

BCPST1 Fenelon
Nicolas Clatin 2007

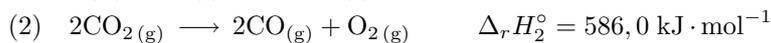
La **loi de Hess** est la généralisation, fastidieuse mais sans difficulté, de l'exemple précédent. Si une équation-bilan (R) peut s'écrire comme une **combinaison linéaire de p équations-bilan** $(R_1), (R_2), \dots, (R_p)$, alors l'enthalpie standard de réaction de (R) est égale à la **même combinaison linéaire** des enthalpies standard de réaction des équations-bilan (R_j) à la même température :

$$(R) = \sum_{j=1}^p \alpha_j (R_j) \quad \Rightarrow \quad \Delta_r H_{(T)}^\circ = \sum_{j=1}^p \alpha_j \Delta_r H_{j(T)}^\circ \quad (28)$$

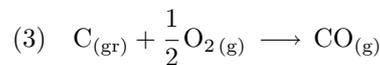
3.2.2 Application.

On connaît les enthalpies standard de réaction à 298 K des réactions suivantes :

certaines droits réservés
ne peut pas être vendu



On précise que $C_{(gr)}$ représente le carbone solide sous sa phase allotropique graphite. On cherche l'enthalpie standard de réaction à 298 K de la réaction :

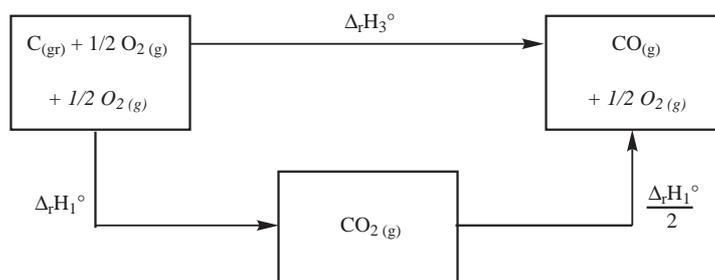


Comme on le verra au chapitre suivant, il est possible de mesurer expérimentalement des enthalpies de réaction, en particulier par calorimétrie. Les réactions (1) et (2) peuvent être réalisées facilement ; les enthalpies de réaction correspondantes sont donc mesurables. En revanche, pour la réaction (3) un problème se pose : en présence de dioxygène, il est impossible d'oxyder le graphite en monoxyde de carbone $CO_{(g)}$ sans que du dioxyde de carbone $CO_{2(g)}$ ne se forme également. Autrement dit, il est impossible de réaliser (3) sans que (1) ne se produise aussi. Dans ces conditions, la détermination expérimentale de $\Delta_r H_3^\circ$ est impossible.

L'accès à cette grandeur peut en revanche se faire par voie de calcul, ce qui montre tout l'intérêt de la loi de Hess. En effet, il est manifeste que $(3) = (1) + (2)/2$, donc :

$$\Delta_r H_3^\circ = \Delta_r H_1^\circ + \frac{1}{2} \Delta_r H_2^\circ = -100,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (29)$$

On peut s'aider d'un schéma pour trouver la combinaison linéaire pertinente, même si, dans ce cas particulier, elle est évidente.



Dans ce diagramme, on fait apparaître les réactions (1) et (2) mettant en jeu le composé CO₂(g). Pour cela, il faut ajouter à l'état initial et à l'état final de la réaction (3) une demi-mole de O₂(g), ce qui ne change rien à Δ_rH₃[°]. Ce schéma n'a pas valeur de démonstration, mais est simplement une aide à la résolution du problème.

3.3 Enthalpie standard de formation.

3.3.1 État standard de référence.

BCPST1 Fenelon
Nicolas Clatin 2007

En pratique, il est possible de mesurer des variations d'enthalpie, et non des enthalpies. La mesure de l'enthalpie molaire d'un constituant est donc impossible, et par voie de conséquence, la mesure de l'enthalpie de réaction, qui est une somme d'enthalpies molaires de différents constituants, semble compromise. Comme on va le voir, on peut résoudre le problème, moyennant d'avoir recours à une référence arbitraire.

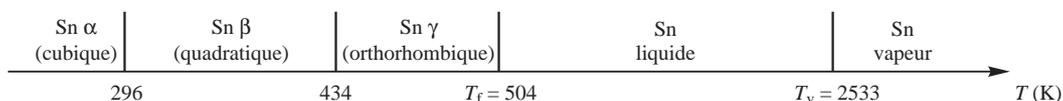
Dans la suite de ce paragraphe, on va définir proprement un certain nombre de notions qui peuvent paraître peu compréhensibles ; en pratique, les choses seront beaucoup plus simples.

L'état standard d'une espèce chimique à la température T et sous une pression P est, par définition, cette même espèce chimique dans le même état physique à la même température T et sous la pression standard P° . Cet état peut être réel ou fictif ; par exemple, l'eau gazeuse à 95 °C sous 10⁻⁵ bar a pour état standard l'eau gazeuse à 95 °C sous 1 bar, ce qui n'est pas possible dans la réalité puisque l'eau est liquide dans ces conditions.

On appelle **état standard de référence d'un élément chimique** à la température T , le **corps pur simple** (c'est-à-dire constitué d'un seul type d'atomes) constitué de cet élément, le plus stable thermodynamiquement, pris **dans son état standard** à la température T .

certaines droits réservés
ne peut pas être vendu

Déterminons l'état standard de référence de l'élément étain Sn à 298 K. Pour cela, il faut identifier le corps pur simple composé d'étain le plus stable thermodynamiquement à 298 K et sous P° . Les phases physiques de l'étain sont données ci-dessous en fonction de la température sous la pression P° : étain gazeux, étain liquide, et les trois formes allotropiques de l'étain solide.



L'état le plus stable de l'étain à 298 K sous P° est l'étain solide sous sa forme allotropique β . L'état standard de référence de l'élément étain à 298 K est donc Sn_(β). En revanche, l'état standard de référence de l'élément étain à 1000 K est l'étain liquide Sn_(ℓ).

Pour des raisons historiques, certains éléments chimiques ont des états standard de référence identiques à toute température. Ainsi, quelle que soit T :

- l'état standard du carbone est le graphite C_(gr),
- l'état standard du brome est le dibrome liquide Br₂(ℓ),
- l'état standard de l'iode est le diiode solide I₂(s),
- l'état standard d'un élément dont le corps simple le plus courant présente une température d'ébullition inférieure à 25 °C est le gaz diatomique : H₂(g) pour l'hydrogène, N₂(g) pour l'azote, O₂(g) pour l'oxygène, F₂(g) pour le fluor, Cl₂(g) pour le chlore.

3.3.2 Enthalpie standard de formation.

Par définition, on appelle **réaction standard de formation** d'un composé A à la température T, la réaction de **formation d'une mole de A à partir de ses corps simples constitutifs pris dans leur état standard de référence** à la température T, c'est-à-dire **à partir des états standard de référence des éléments chimiques qui constituent A**. L'enthalpie de réaction qui lui est associée est appelée **enthalpie standard de formation** de l'espèce A, notée $\Delta_f H_A^\circ(T)$.

Déterminons l'enthalpie standard de formation du dioxygène gazeux $O_{2(g)}$ à 298 K. Le dioxygène est formé de l'élément oxygène, dont l'état standard de référence est le dioxygène gazeux. La réaction standard de formation de $O_{2(g)}$ est donc la réaction par laquelle on forme 1 mol de $O_{2(g)}$ à partir de $O_{2(g)}$, soit :



L'enthalpie standard de formation de $O_{2(g)}$ est donc :

$$\Delta_f H_{O_{2(g)}}^\circ(298 \text{ K}) = H_{m O_{2(g)}}^\circ(298 \text{ K}) - H_{m O_{2(g)}}^\circ(298 \text{ K}) = 0 \quad (30)$$

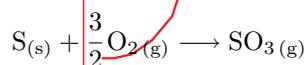
Il apparaît que **les enthalpies standard de formation des états standard de référence sont nulles**. Ceci constitue les références arbitraires grâce auxquelles les enthalpies standard de réaction seront calculables.

BCPST1 Fenelon
Nicolas Clatin 2007

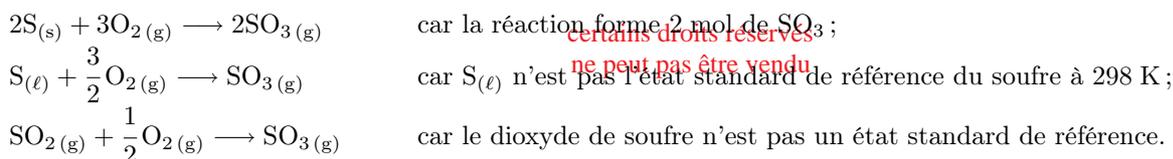
Déterminons la réaction standard de formation du trioxyde de soufre gazeux $SO_{3(g)}$ à 298 K. Cette espèce est constituée d'oxygène d'une part et de soufre d'autre part. Or :

- l'état standard de référence de l'élément oxygène à 298 K est $O_{2(g)}$,
- l'état standard de référence de l'élément soufre à 298 K est le soufre solide $S_{(s)}$, qui est l'état le plus stable du soufre à cette température.

En conséquence, la réaction standard de formation de $SO_{3(g)}$ s'écrit :



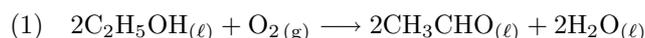
Les réactions suivantes ne conviennent pas :



Les enthalpies standard de formation **dépendent de la température**. On trouve dans des **tables thermodynamiques**, les enthalpies standard de formation à 298 K de la plupart des espèces chimiques connues.

3.3.3 Application au calcul des enthalpies de réaction.

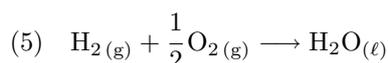
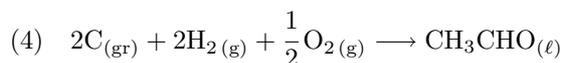
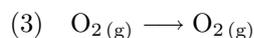
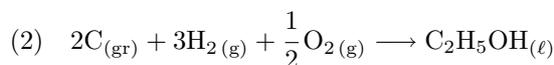
On cherche à calculer l'enthalpie standard de réaction à 298 K de la réaction d'oxydation de l'éthanol en éthanal, associée à l'équation bilan :



On peut trouver dans une table thermodynamique les enthalpies de formation à 298 K des composés suivants.

composé	$C_2H_5OH_{(l)}$	$CH_3CHO_{(l)}$	$H_2O_{(l)}$	$O_{2(g)}$
$\Delta_f H^\circ$ (kJ · mol ⁻¹)	-277,7	-192,3	-285,8	0

Par conservation de la matière, on trouve les mêmes atomes dans les réactifs et les produits de la réaction. En conséquence, les réactifs et les produits ont nécessairement les mêmes états standard de référence, et en même stœchiométrie. On peut donc écrire la réaction comme une combinaison linéaire des réactions standard de formation des espèces mises en jeu :

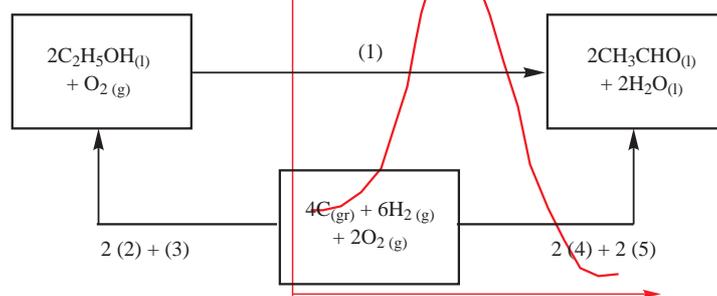


La combinaison linéaire cherchée est : $(1) = -2 \times (2) - (3) + 2 \times (4) + 2 \times (5)$. Par application de la loi de Hess, on calcule donc :

$$\Delta_r H_{1(298\text{ K})}^\circ = -2\Delta_f H_{C_2H_5OH_{(l)}}^\circ - \Delta_f H_{O_{2(g)}}^\circ + 2\Delta_f H_{CH_3CHO_{(l)}}^\circ + 2\Delta_f H_{H_2O_{(l)}}^\circ \quad (31)$$

BCPST1 Fenelon
Nicolas Clatin 2007

Numériquement, on obtient $\Delta_r H_{1(298\text{ K})}^\circ = -400,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. On peut s'aider d'un schéma pour trouver la combinaison linéaire cherchée.



certains droits réservés

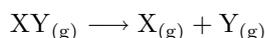
La généralisation se fait sans difficulté. Pour toute réaction chimique mettant en jeu p espèces chimiques, l'enthalpie standard de réaction se calcule à partir des enthalpies standard de formation des espèces chimiques mises en jeu et de leurs coefficients stœchiométriques algébriques, formule applicable sans justification :

$$\Delta_r H_{(T)}^\circ = \sum_{j=1}^p \nu_j \Delta_f H_j^\circ(T) \quad (32)$$

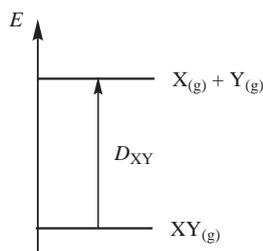
3.4 Enthalpies d'ionisation et de dissociation de liaisons.

3.4.1 Énergies de liaison et enthalpies de dissociation de liaison.

Soit une molécule diatomique X-Y à l'état gazeux. L'énergie de liaison D_{XY} est par définition l'énergie nécessaire pour effectuer la réaction de dissociation d'une mole de molécules X-Y en ses atomes libres à l'état gazeux :



Une molécule étant plus stable que les atomes libres, l'énergie de liaison est toujours positive, c'est-à-dire que l'énergie de la molécule est plus faible que celle de ses atomes libres.

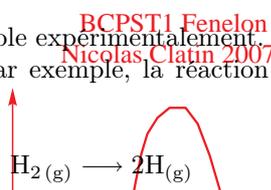


Lors de cette réaction, on rompt une liaison intramoléculaire ; on fait donc varier un terme d'énergie potentielle microscopique, c'est-à-dire l'énergie interne du système. En pratique, on peut assimiler l'énergie de liaison à l'enthalpie de réaction de la réaction de dissociation de la molécule dans les conditions standard :

$$D_{XY} = \Delta_r H^\circ = \Delta_{\text{dis}} H_{XY}^\circ \quad (33)$$

Cette enthalpie de réaction est parfois appelée enthalpie de dissociation de liaison, notée $\Delta_{\text{dis}} H_{XY}^\circ$ (cette notation n'est pas universellement adoptée).

La mesure des énergies de liaison est réalisable expérimentalement. Elle permet de remonter aux enthalpies standard de formation de certaines espèces. Par exemple, la réaction de dissociation du dihydrogène se fait aisément :



La mesure de D_{HH} donne l'enthalpie de réaction correspondante. Or, l'enthalpie de réaction peut toujours s'écrire en fonction des enthalpie standard de formation ; on a donc :

$$D_{\text{HH}} = \Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H_{\text{H(g)}}^\circ - \Delta_f H_{\text{H}_2(\text{g})}^\circ \quad (34)$$

L'enthalpie standard de formation de $\text{H}_2(\text{g})$ étant nulle, puisqu'il s'agit de l'état standard de référence de l'hydrogène, on en déduit l'enthalpie standard de formation de l'hydrogène atomique gazeux :

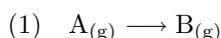
$$\Delta_f H_{\text{H(g)}}^\circ = \frac{D_{\text{HH}}}{2} \quad (35)$$

3.4.2 Application au calcul d'une enthalpie de réaction.

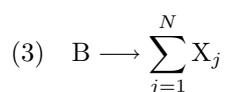
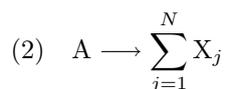
Lorsqu'une mole de molécules A comportant p liaisons covalentes, est dissociée en phase gazeuse en ses atomes constitutifs, on parle de **réaction d'atomisation**. L'enthalpie standard de réaction associée, appelée enthalpie standard d'atomisation et parfois notée $\Delta_{\text{atom}} H^\circ$, est la somme des contributions dues à la rupture de chacune des p liaisons :

$$\Delta_{\text{atom}} H_A^\circ = \sum_{j=1}^p D_j \quad (36)$$

Soit maintenant une réaction quelconque en phase gazeuse :



où A et B contiennent N atomes $\text{X}_1, \text{X}_2, \dots, \text{X}_N$. On peut toujours décomposer cette réaction en deux réactions faisant intervenir les atomes constitutifs de A et B, qui sont les mêmes par conservation de la matière :



Par application directe de la loi de Hess, l'enthalpie standard de réaction de (1), qui est la différence (2)-(3), s'écrit en fonction des enthalpies standard de réaction associées aux équations-bilan (2) et (3), qui ne sont autres que les enthalpies d'atomisation de A et B :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_{\text{atom}} H_A^\circ - \Delta_{\text{atom}} H_B^\circ \quad (37)$$

La généralisation est immédiate. Pour une réaction quelconque, l'enthalpie standard de réaction s'exprime en fonction des enthalpies standard d'atomisation des réactifs et des produits :

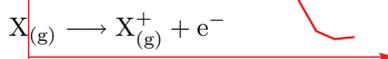
$$\Delta_r H^\circ = - \sum \nu_j \Delta_{\text{atom}} H_j^\circ \quad (38)$$

Ceci peut encore s'exprimer en fonction des énergies de liaison de **toutes** les liaisons présentes dans les produits et de **toutes** les liaisons présentes dans les réactifs :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_{\text{réactifs}} D_j - \sum_{\text{produits}} D_k \quad (39)$$

3.4.3 Énergies d'ionisation et enthalpie d'ionisation.

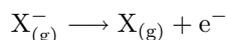
Pour une réaction d'ionisation à l'état gazeux d'un atome X et dans les conditions standard :



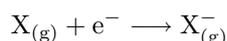
on peut, de même que précédemment, assimiler l'énergie d'ionisation E_i (grandeur toujours positive et mesurée sur des atomes à l'état gazeux) à l'enthalpie standard de réaction, parfois appelée enthalpie standard d'ionisation et notée $\Delta_{\text{ion}} H^\circ$:

$$\Delta_{\text{ion}} H_X^\circ = E_i \quad (40)$$

L'affinité électronique (AE) est l'énergie à fournir pour effectuer la réaction :



C'est l'opposée de l'énergie de premier attachement électronique (E_a) ou énergie de fixation électronique, qui est l'énergie à fournir pour réaliser la réaction :



Ces deux grandeurs peuvent être positives ou négatives, et sont assimilables à des enthalpies standard de réaction. On définit donc l'enthalpie standard d'attachement électronique :

$$\Delta_{\text{att}} H_X^\circ = E_a = -AE \quad (41)$$

Attention! En atomistique, les énergies E_i , E_a et AE sont usuellement mesurées en électron-volt et se rapportent à un seul atome. Les enthalpies d'ionisation concernent une mole d'atomes et sont mesurées en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$. Il faut donc faire la conversion d'unité.

4 Loi de Van't Hoff.

Soit une réaction chimique de constante d'équilibre $K_{(T_1)}^\circ$ à la température T_1 . On souhaite connaître la constante d'équilibre de cette même réaction à une autre température T_2 . On admet que la variation de K° obéit à la **loi de Van't Hoff**, qui sera démontrée en seconde année :

$$\frac{d(\ln K^\circ)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad (42)$$

où $\Delta_r H^\circ$ est l'enthalpie standard de réaction, R la constante des gaz parfaits, et T la température (en K). L'intégration de cette relation se fait après séparation des variables :

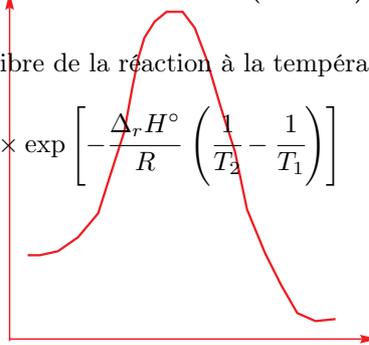
$$\int_{K_{(T_1)}^\circ}^{K_{(T_2)}^\circ} d(\ln K^\circ) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} dT \Rightarrow \ln K_{(T_2)}^\circ - \ln K_{(T_1)}^\circ = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} dT \quad (43)$$

Sur un intervalle de températures $[T_1, T_2]$ pas trop grand, et si aucune espèce mise en jeu ne change d'état sur cet intervalle, on peut faire l'approximation que $\Delta_r H^\circ$ est quasiment indépendante de la température ; c'est l'**approximation d'Ellingham**. L'intégration est alors aisée :

$$\ln \frac{K_{(T_2)}^\circ}{K_{(T_1)}^\circ} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (44)$$

En définitive, on obtient la constante d'équilibre de la réaction à la température T_2 :

$$K_{(T_2)}^\circ = K_{(T_1)}^\circ \times \exp \left[-\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right] \quad (45)$$



certains droits réservés
ne peut pas être vendu