

La thermochimie

Le but de ce chapitre est de prévoir si une réaction chimique absorbe ou dégage de l'énergie.

1. Principes généraux

Rupture d'une liaison ; formation de cette liaison

La rupture d'une liaison de l'énergie ; un travail doit être effectué contre les forces qui assurent la cohésion des particules. Une telle rupture peut résulter par exemple d'un apport d'énergie sous forme de chaleur ou de lumière. La formation d'une liaison, elle, est toujours liée à un d'énergie. Selon la loi de la conservation de l'énergie, la quantité d'énergie libérée lors de la formation d'une liaison est exactement la même (au signe près) que celle qui doit être fournie pour la rupture de cette liaison.

Rupture de liaisons ; formation de nouvelles liaisons

Lors d'une réaction chimique, des liaisons (ioniques, covalentes, métalliques, etc.) sont rompues et de nouvelles sont formées. La quantité d'énergie nécessaire à la rupture des liaisons des réactifs n'est jamais exactement identique à celle libérée par la formation des nouvelles liaisons des produits. **Il y a donc une modification d'énergie lors de chaque réaction chimique !** Suivant qu'elle dégage ou absorbe de l'énergie, on parle de réaction , respectivement

Les réactions :

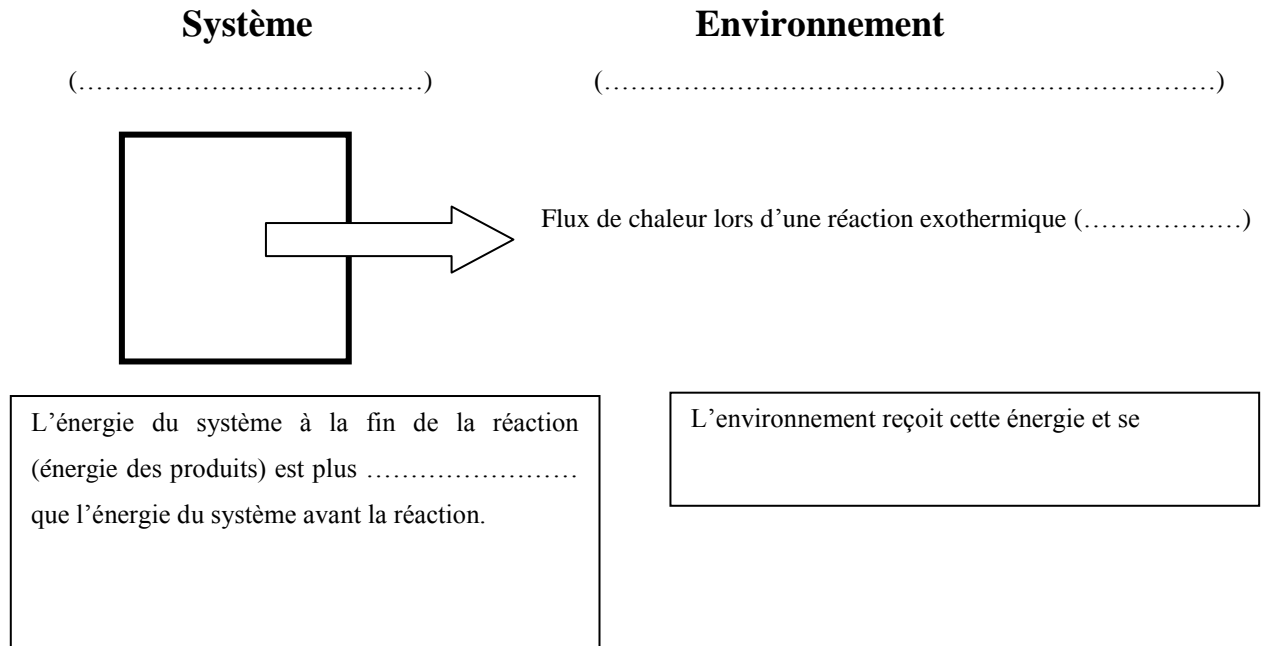
Lorsque la quantité d'énergie nécessaire à la rupture des liaisons des réactifs est plus petite que celle qui est libérée par la formation des nouvelles liaisons des produits, la réaction provoque globalement un d'énergie. De tels processus sont dits (exo : vers l'extérieur). L'énergie ainsi dégagée va être absorbée par le milieu environnant, dont la température va

Exemple : la réaction de combustion.

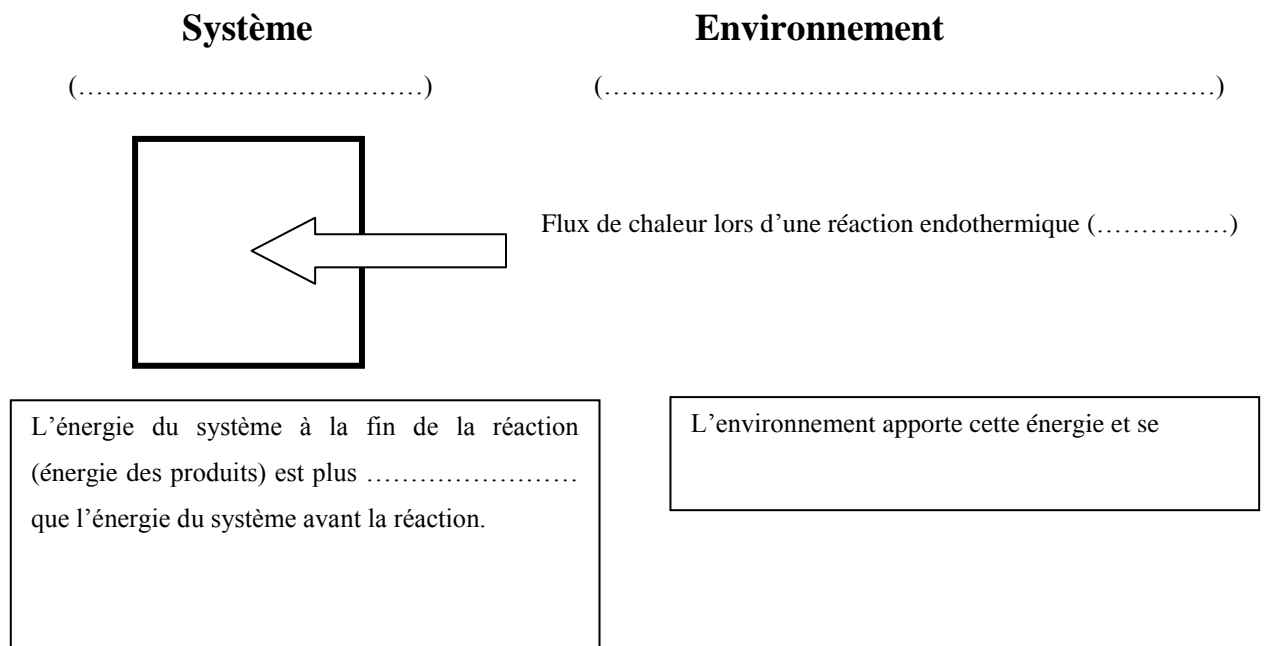
Les réactions :

Dans le cas de réactions endothermiques (endo : vers l'intérieur), c'est le contraire : il faut davantage d'énergie pour rompre les liaisons des réactifs qu'il n'en est libérée lors de la formation des nouvelles liaisons des produits. Ainsi, dans ce processus, le milieu environnant fournit globalement de l'énergie et se refroidit.

Les flux de chaleur peuvent être schématisés de la façon suivante pour une réaction exothermique :



Les flux de chaleur peuvent être schématisés de la façon suivante pour une réaction endothermique :



2. La loi de Hess

Pour savoir si une réaction consomme ou dégage de l'énergie sans faire la mesure (parfois délicate), nous utiliserons la loi de Hess :

« La chaleur produite ou absorbée par une réaction ne dépend que de l'état initial et de l'état final, et non du chemin suivi (par exemple, le nombre et la nature des étapes). La variation de l'enthalpie d'une réaction globale est donc la des enthalpies de toutes les réactions partielles qui la composent. »

Utiliser la loi de Hess revient à combiner algébriquement des réactions chimiques (réelles ou hypothétiques) dont la thermicité est connue de façon à obtenir la réaction désirée.

Par exemple, la réaction globale $X \longrightarrow Z$ peut être divisée en deux étapes :

L'enthalpie globale correspondant à la transformation de X en Z s'écrit pour ce cas-là :



On peut imaginer plusieurs sortes d'étapes intermédiaires. On utilisera pour cela des données différentes, portant forcément des noms différents...

2.1. Les énergies de liaison

La réaction considérée passe par une étape intermédiaire dans laquelle tous les atomes sont détachés les uns des autres, à l'état gazeux. Pour déterminer les variations d'enthalpie correspondant à ces étapes, on utilise les énergies de liaison.

On appelle énergie de liaison (ou enthalpie de liaison) la variation d'enthalpie nécessaire pour détruire une liaison et obtenir ainsi des atomes isolés à l'état gazeux, sous une atmosphère. Elle est toujours et s'exprime habituellement en

Exemple : $\text{Cl-Cl (g)} \longrightarrow \text{Cl (g)} + \text{Cl (g)} \quad E(\text{Cl-Cl}) = \Delta H^0(\text{Cl-Cl}) = \dots\dots\dots$

Attention :

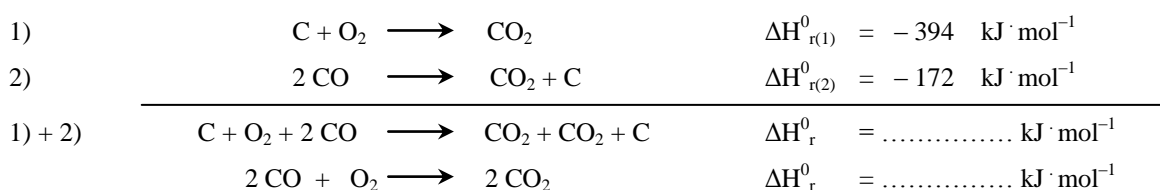
- 1) Dans la pratique, il n'est pas toujours possible d'obtenir des atomes isolés, à l'état gazeux, sous une atmosphère. Certaines valeurs sont uniquement théoriques.
- 2) Pour plus de clarté, il serait préférable de parler d'enthalpie de dissociation de la liaison. Cette appellation n'est malheureusement pas utilisée.
- 3) En réalité, les enthalpies de liaison dépendent de leur « environnement » moléculaire. Ainsi, l'énergie de la liaison O-H répertoriée dans les tables vaut Or, en réalité elle est de dans HO-H et de dans CH₃O-H. Les tables générales fournissent donc des valeurs moyennes.

Puisque les énergies de liaisons indiquées dans les tables ne sont qu'approximatives, une enthalpie de réaction calculée à partir de ces valeurs sera forcément approximative elle aussi. L'écart par rapport à l'enthalpie de réaction réelle peut être grand. Pour calculer (= sans devoir faire l'expérience) l'enthalpie d'une réaction de manière exacte, il vaut mieux utiliser d'autres données.

2.2. Les enthalpies standards de réaction

La réaction considérée passe par une ou plusieurs étape(s) intermédiaire(s) connue(s), qu'il faut combiner pour respecter les coefficients stoechiométriques.

Ainsi par exemple, la réaction globale $2 \text{CO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{CO}_2$ peut être considérée comme la succession de deux réactions partielles connues, dont il suffit d'additionner les équations :



Remarques :

- 1) Les enthalpies de réaction sont dépendantes de la température. Pour éviter toute confusion, les valeurs des tables correspondent en principe aux conditions « standards » ($T = 298.15 \text{ K} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ et $p = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$). Ces conditions standards sont identifiées par le petit cercle en exposant.
- 2) A $25 \text{ }^\circ\text{C}$, l'eau (par exemple) peut se trouver à l'état liquide comme à l'état de gaz. Pour éviter toute confusion, il est nécessaire de préciser l'état physique de chaque substance.
- 3) On rencontre parfois ΔH_{diss}^0 ou ΔH_c^0 à la place de ΔH_r^0 . Cela précise simplement que la réaction est une $\dots\dots\dots$, respectivement une $\dots\dots\dots$.
- 4) Il faut bien admettre que la décomposition d'une réaction en plusieurs étapes connues n'est pas toujours évidente. La loi de Hess trouve heureusement une application plus pratique dans les enthalpies standards de formation ΔH_f^0 .

2.3. Les enthalpies standards de formation :

La réaction considérée passe par une étape intermédiaire dans laquelle tous les atomes sont regroupés en corps purs simples, sous leur forme la plus stable. Pour déterminer les variations d'enthalpie correspondant à ces étapes, on utilise les enthalpies standards de formation.

L'enthalpie standard de formation ΔH_f^0 , exprimée habituellement en kJ/mol, est l'enthalpie qui résulte de la formation d'une mole de l'espèce considérée à partir des corps purs simples (et non pas à partir des atomes isolés) dans les conditions standards. L'enthalpie standard des corps purs simples est forcément



Exemple : pour la réaction déjà étudiée $2 \text{CO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{CO}_2$
 $\Delta H_r^0 = 2 \Delta H_f^0(\text{CO}_2) - 2 \Delta H_f^0(\text{CO}) - \Delta H_f^0(\text{O}_2)$
 $= 2 \cdot (\dots\dots\dots \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - 2 \cdot (\dots\dots\dots \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (\dots\dots\dots \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = \underline{\underline{\dots\dots\dots}}$
Il y a 566 kJ lors de la réaction de mol de CO avec mol d'oxygène.

Attention :

Il ne faut pas confondre l'énergie de liaison (énergie moyenne pour détruire une liaison en atomes isolés) avec l'enthalpie standard de formation (valeur exacte pour former une espèce chimique à partir des corps purs simples) :

