

# Thermochimie - Chap. I : Application du premier principe à la réaction chimique

31 mars 2026

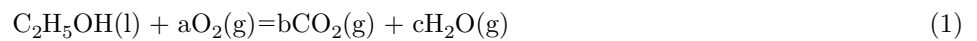
Pour l'instant quand on faisait de la chimie on ne s'intéressait qu'à l'état constitutif du système : combien il y a de mole de tel constituant à tel instant, dans quel sens va la réaction etc. Et lorsque l'on faisait de la thermodynamique au contraire on supposait que notre système ne changeait jamais de constitution : sa température, pression, volume pouvait changer mais pas sa constitution.

Le but est de réunir ces deux champs pour combler les trous : on va étudier les réaction chimiques sous l'angle de la thermodynamique. Lorsque la réaction se passe, la température augmente-t-elle ? Et si on augmentait la pression, est ce que ça aiderait la réaction chimique à se faire ?

## 1 Rappels et notations de chimie

### 1.1 Réaction de combustion

Considérons la réaction chimique suivante (combustion de l'éthanol) :



**Déf :** une réaction de combustion d'un hydrocarbure est sa réaction avec du dihydrogène pour former du dioxyde de carbone et de l'eau. Une réaction de combustion est exothermique (elle libère de la chaleur).

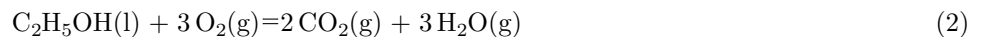
En pratique on doit savoir équilibrer cette réaction. Pour déterminer  $a$ ,  $b$  et  $c$  on

- équilibre les carbones pour trouver  $b$
- équilibre les hydrogènes pour trouver  $c$
- finit par équilibrer les oxygènes pour trouver  $a$ .

Dans notre cas :

- Carbones :  $b = 2$
- Hydrogènes :  $c = 3$
- Oxygènes :  $a = 3$

L'équation de réaction est donc



### 1.2 Tableau d'avancement

On peut faire un tableau d'avancement (tableau 1) pour notre réaction de combustion.

**Déf :**

- On appelle  $\xi$  l'avancement en mol et  $\xi_f$  l'avancement final de la réaction.
- On appelle *sens direct* de la réaction la transformation  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  et *sens indirect* de la réaction la transformation  $2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{O}_2$ .

État	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	+	3 O <sub>2</sub> (g)	=	2 CO <sub>2</sub> (g)	3 H <sub>2</sub> O(g)
État initial	$n_0$		excès		0	0
État intermédiaire	$n_0 - \xi$		excès		$2\xi$	$3\xi$
État final	$n_0 - \xi_f$		excès		$2\xi_f$	$3\xi_f$

TABLE 1 – Tableau d'avancement

- On note  $\nu_i$  le *coefficient stœchiométrique* algébrique de l'espèce chimique  $i$ . Il est égal au coefficient stœchiométrique si l'espèce est un produit de la réaction et est son opposé si c'est un réactif. Exemples :  $\nu_{\text{O}_2} = -3$ ,  $\nu_{\text{CO}_2} = 2$ ,  $\nu_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = -1$ .
- Une réaction est **totale** si l'un (ou plusieurs) des réactifs est entièrement consommé. Ce réactif est appelé réactif limitant, et si on note  $n_0$  sa quantité de matière initiale, alors  $n_0 + \nu_i \xi_f = 0$ .

Ici si la réaction était totale on aurait  $n_0 - \xi_f = 0$  donc  $\xi_f = n_0$ .

Si on note les constituants d'une réaction  $A_i$ , la réaction chimique peut se noter

$$\sum_i \nu_i A_i = 0 \quad (3)$$

De plus à tout instant on a

$$n_i = n_{i,0} + \nu_i \xi \quad (4)$$

## 2 Rappels et notations en thermodynamique

### 2.1 Premier principe et fonction d'état

On note  $U$  l'énergie interne d'un système,  $\Delta U = U_f - U_i$  la différence d'énergie interne lors d'une transformation. On note  $W$  et  $Q$  le travail et la chaleur échangés lors de cette transformation.  $U$ ,  $W$  et  $Q$  sont des énergies et s'expriment donc en J. Le premier principe de la thermodynamique s'écrit

$$\Delta U = W + Q \quad (5)$$

et si on note  $P_{\text{ext}}$  la pression extérieure on a

$$W = W_u + W_P = W_u - \int P_{\text{ext}} dV. \quad (6)$$

$W_u$  est appelé travail utile, le second terme est le travail des forces de pression. On peut écrire le premier principe sous forme infinitésimale

$$dU = \delta W + \delta Q \quad (7)$$

et on a également

$$\delta W = \delta W_u - P_{\text{ext}} dV. \quad (8)$$

Pourquoi on a mis un  $d$  devant  $U$  et un  $\delta$  devant  $W$  et  $Q$ ? Les deux indiquent que cette quantité est infinitésimale. La différence est que  $U$  est une **fonction d'état**.

**Propriété :** La variation d'une fonction d'état entre deux états du système *ne dépend pas du chemin suivi*.

La notation  $dU$  est donc appropriée car

$$U_2 - U_1 = \int_1^2 dU. \quad (9)$$

Ce n'est pas le cas du travail et de la chaleur échangés lors d'une transformation ! Ces quantités **dépendent** du chemin suivi, ainsi on ne peut pas écrire  $dW$ .

## 2.2 Transformations

Il existe plusieurs transformations classiques :

- Transformation monobare :  $P_{\text{ext}}$  est constante. De plus si on note la pression initiale du système  $P_i$  et sa pression finale  $P_f$ , on a  $P_i = P_f = P_{\text{ext}}$ .
- Transformation isobare : À tout instant  $P = P_{\text{ext}} = \text{cste}$ .
- Transformation monotherme :  $T_{\text{ext}}$  est constante. De plus si on note la température initiale du système  $T_i$  et sa température finale  $T_f$ , on a  $T_i = T_f = T_{\text{ext}}$ .
- Transformation isotherme : À tout instant  $T = T_{\text{ext}} = \text{cste}$ .
- Transformation adiabatique : Pas d'échange de chaleur,  $Q = 0$ .

Il existe également les transformations isochores (volume constant), isentropiques (entropie constante).

## 2.3 Second principe

On note l'entropie d'un système  $S$ , son unité est le J/K. Le second principe de la thermodynamique s'écrit

$$\Delta S = S_e + S_c. \quad (10)$$

Où  $S_e$  est l'entropie échangée avec l'extérieur,

$$S_e = \int \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} \quad (11)$$

et pour une transformation isotherme ou monotherme

$$S_e = \frac{Q}{T_{\text{ext}}}. \quad (12)$$

$S_c$  est l'entropie créée par la transformation et on a

$$S_c \geq 0. \quad (13)$$

Si  $S_c = 0$  la transformation est réversible, si  $S_c > 0$  la transformation est irréversible. On peut écrire le second principe sous forme infinitésimale

$$dS = \delta S_e + \delta S_c \quad (14)$$

avec

$$\delta S_e = \frac{Q}{T_{\text{ext}}} \quad ; \quad \delta S_c \geq 0. \quad (15)$$

## 3 Premier principe pour une transformation monobare

### 3.1 Utilisation de l'enthalpie

On considérera par raison de simplicité que toutes les réaction chimiques considérées se feront sous pression constante  $P_{\text{ext}}$  et seront donc des transformations monobares, pour lesquelles  $P_i = P_f = P_{\text{ext}}$

Le premier principe s'écrit alors

$$\Delta U = W + Q = - \int P_{\text{ext}} dV + Q = -P_{\text{ext}} \Delta V + Q \quad (16)$$

car les seules forces considérées sont celles de pression. Comme la transformation est monobare  $\Delta(PV) = P \Delta V = P_{\text{ext}} \Delta V$  donc

$$\Delta(U + PV) = -P_{\text{ext}} \Delta V + Q + P_{\text{ext}} \Delta V = Q \quad (17)$$

On note  $H = U + PV$  l'**enthalpie** du système et on a donc

$$\Delta H = Q \quad (18)$$

$Q$  étant l'énergie thermique reçue par le système.

La variation d'enthalpie correspond donc à l'énergie thermique libérée ou absorbée par la réaction chimique.

- Si  $Q > 0$ , la réaction chimique capte de la chaleur et refroidit le milieu extérieur : la réaction est endothermique).
- Si  $Q < 0$  la réaction chimique libère de la chaleur et réchauffe le milieu extérieur : la réaction est exothermique.

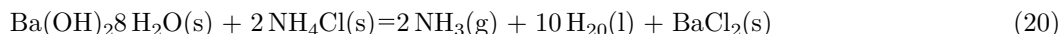
#### Exemples :

- Chalumeau oxyacétylénique : on fait réagir de l'acétylène (éthyne) et du dioxygène selon la réaction



cette réaction est exothermique et produit une flamme à plus de 3000 K qui permet de notamment couper l'acier ([vidéo](#)).

- La réaction entre l'oxyde de baryum et le chlorure d'ammonium



est endothermique ([vidéo](#)).

## 3.2 Enthalpie de réaction et état standard de référence

À priori on a  $H(T, P, \xi)$ . On ne considère que des transformations monobares donc  $H(T, \xi)$ . Ainsi pour une transformation infinitésimale

$$dH = \frac{\partial H}{\partial T} dT + \frac{\partial H}{\partial \xi} d\xi. \quad (21)$$

On appelle *enthalpie de réaction* la grandeur

$$\Delta_r H = \frac{\partial H}{\partial \xi} \quad (22)$$

qui s'exprime en J/mol. On considérera que cette grandeur est indépendante de l'avancement  $\xi$ . De plus nous nous placerons dans *l'approximation d'Ellingham* qui suppose que cette grandeur est également indépendante de la température  $T$ .

Cette grandeur peut toujours dépendre de  $P$  à priori. On va donc définir *l'état standard* d'un composé chimique.

- Phase gazeuse : gaz parfait du corps pur à la pression standard  $P^0 = 1 \text{ bar}$ .
- Phase condensée (solide ou liquide) : corps pur (liquide ou solide) à la pression  $P^0$ .
- Soluté : comportement infiniment dilué à la pression  $P^0$ , à la concentration standard  $c^0 = 1 \text{ mol/L}$ .

L'état standard *de référence* d'un élément chimique est l'état standard le plus stable de l'élément à une certaine température (généralement  $T = 298 \text{ K}$ ). **Exemple** : L'état standard de référence du carbone est le carbone graphite.

Le but de ces définitions : avoir pour chaque composé chimique un état pour lequel on peut tabuler les valeurs des grandeurs thermodynamique (par exemple  $\Delta_r H$ ).

Pour une réaction où tous les composés sont dans leur état standard de référence on a  $\Delta_r H = \Delta_r H^0$  *l'enthalpie standard de réaction*. On fera généralement l'approximation que nos composés chimiques sont dans leur état standard de référence et ainsi pour la suite on considérera pour toute transformation que  $\Delta_r H \simeq \Delta_r H^0$ .

**Conséquences** : Pour une réaction isotherme  $T = \text{cste}$  on a donc  $dH = \Delta_r H d\xi$  et ainsi  $\Delta H = \Delta_r H^0 \xi_f = Q$ . On considère le sens **direct** de la réaction ainsi  $\xi_f > 0$ . Ainsi

- Si  $\Delta_r H^0 > 0$  alors  $Q > 0$  : réaction endothermique.
- Si  $\Delta_r H^0 < 0$  alors  $Q < 0$  : réaction exothermique.
- Si  $\Delta_r H^0 = 0$  alors  $Q = 0$  : réaction athermique (rare).

**Interprétation** :  $\Delta_r H^0$  correspond ainsi à l'énergie molaire thermique **libérée** ou **absorbée** par la réaction chimique.

**Remarque** : Si la réaction  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$  est exothermique, alors la réaction inverse  $\text{C} + \text{D} \rightarrow \text{A} + \text{B}$  est endothermique et inversement.

## 4 Calcul de l'enthalpie standard de réaction

Il faut pouvoir calculer cette grandeur pour pouvoir s'en servir en pratique. On va voir comment faire dans cette partie.

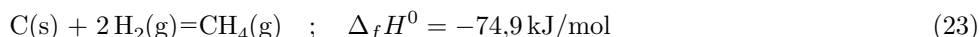
### 4.1 Enthalpie standard de formation

Pour ne pas à avoir à donner dans les tables thermodynamiques les enthalpies standard de réaction pour **toutes** les réactions, on les donne généralement pour les réactions de *formation* des espèces chimiques courantes à  $T = 298\text{ K}$  et dans les conditions standard (définies précédemment).

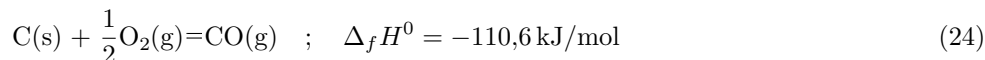
**Déf :** la réaction de formation d'une espèce chimique A est la réaction dont le produit est l'espèce A toute seule, avec un coefficient stœchiométrique 1, et dont les réactifs sont des corps simples (1 seul type d'atome), dans leur état standard de référence.

**Exemples :**

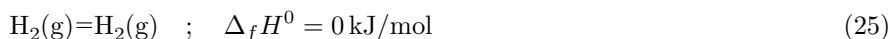
- Réaction de formation du méthane



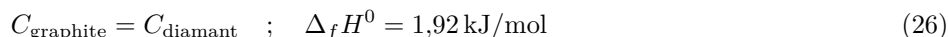
- Réaction de formation du CO



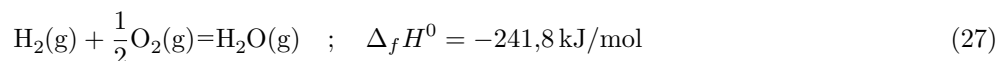
- Réaction de formation du dihydrogène gazeux



- Réaction de formation du diamant



- Réaction de formation de la vapeur d'eau



On va pouvoir calculer l'enthalpie standard d'une réaction à l'aide d'enthalpies standard de formation grâce à la **loi de Hess** :

L'enthalpie est une fonction d'état ne dépendant que de l'état initial et final du système. Ainsi l'enthalpie de réaction est égale à la somme des enthalpies de formation des produits diminuée de la somme des enthalpies de formation des réactifs en tenant compte de la stœchiométrie.

En notant notre réaction chimique

$$\sum_i \nu_i A_i = 0 \quad (28)$$

on peut écrire

$$\Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0 \quad (29)$$

**Remarque :** On note 1 la réaction  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$ . On a

$$\Delta_r H_1^0 = -\Delta_f H_A^0 - \Delta_f H_B^0 + \Delta_f H_C^0 + \Delta_f H_D^0 \quad (30)$$

On note 2 la réaction inverse  $\text{C} + \text{D} \rightarrow \text{A} + \text{B}$

$$\Delta_r H_2^0 = -\Delta_f H_C^0 - \Delta_f H_D^0 + \Delta_f H_A^0 + \Delta_f H_B^0 = -\Delta_r H_1^0 \quad (31)$$

Ainsi les enthalpies standard de réactions inverses sont opposées : on conserve l'énergie. On retrouve bien que si l'une est exothermique l'autre est endothermique.

## 4.2 Applications

### 4.2.1 Transformation monotherme

On cherche à déterminer l'enthalpie standard de réaction de la réaction suivante (tab 2) que l'on fait de manière monotherme ( $T_i = T_f = T_{\text{ext}}$ ).

État	CH <sub>4</sub> (g)	+	H <sub>2</sub> O(g)	=	CO(g)	3 H <sub>2</sub> (g)
État initial	$n_0$		excès		0	0
État final	$n_0 - \xi_f$		excès		$\xi_f$	$3\xi_f$

TABLE 2 – Tableau d'avancement

Dans un premier temps, calculons l'enthalpie standard de réaction. La loi de Hess nous donne

$$\Delta_r H^0 = -\Delta_f H^0(\text{CH}_4(\text{g})) - \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) + \Delta_f H^0(\text{CO}(\text{g})) + 3\Delta_f H^0(\text{H}_2(\text{g})) \quad (32)$$

Ainsi :

$$\Delta_r H^0 = -(-74.9) - (-241.8) + (-110.6) + 3 \times 0 = 206,1 \text{ kJ/mol} > 0 \quad (33)$$

cette réaction est donc endothermique. (On peut illustrer la loi de Hess par un cycle.)

La réaction étant monotherme, on a

$$\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} \frac{\partial H}{\partial T} dT + \Delta_r H^0 \xi_f = \Delta_r H^0 \xi_f \quad (34)$$

On suppose maintenant que la réaction est **totale**. La vapeur d'eau est en excès ainsi  $\xi_f = n_0$ .

Le premier principe nous donne

$$\Delta H = Q \implies Q = \Delta_r H^0 n_0 \quad (35)$$

**A.N.** : Si on a fait réagir 1,0 kg de méthane, la masse molaire du méthane étant  $M = 16 \text{ g/mol}$ , on a  $n_0 = m/M = 63 \text{ mol}$ .

$$Q = 206,1 \times 10^3 \times 63 \text{ J} \simeq 13 \times 10^6 \text{ J} \simeq 13 \text{ MJ}. \quad (36)$$

Il faut apporter environ 13 MJ au système pour que la réaction chimique se fasse à température constante.

### 4.2.2 Transformation adiabatique

Plutôt que de garder la température du système constante, on peut le **calorifuger** : dans ce cas là il n'y a aucun échange de chaleur avec l'extérieur, et si  $\Delta_r H^0 \neq 0$  la température du système variera.

Dans ce cas là on a

$$dH = \frac{\partial H}{\partial T} dT + \Delta_r H^0 d\xi \quad (37)$$

Si on note  $C_{mP,i}$  la capacité thermique molaire du constituant  $i$  on peut réécrire

$$dH = \sum_i n_i C_{mP,i} dT + \Delta_r H^0 d\xi = \delta Q = 0 \quad (38)$$

en effet la transformation est adiabatique. Ainsi

$$\Delta_r H^0 d\xi = - \sum_i n_i C_{mP,i} dT, \quad (39)$$

l'énergie thermique libérée (ou absorbée) par la réaction va chauffer (ou refroidir) le milieu réactionnel.

On vérifie les signes : On a vu que  $\Delta_r H^0 < 0$  correspondait à une réaction exothermique. Dans ce cas là on a bien  $dT > 0$ , le milieu réactionnel est chauffé par la réaction ! Inversement pour  $\Delta_r H^0 > 0$ , la réaction est endothermique,  $dT < 0$ , le milieu est refroidi par la réaction.

À priori pendant la réaction chimique, l'avancement  $\xi$  et la température  $T$  varient en même temps : les calculs s'annoncent donc compliqués. En effet, les quantités de matière  $n_i$  dépendent de  $\xi$ . Heureusement pour nous, il y a une astuce.

Propriété des fonctions d'état : la variation d'une fonction d'état entre deux états d'équilibre **ne dépend pas du chemin suivi** par le système pendant la transformation. L'enthalpie étant une fonction d'état, il suffit de *bien choisir notre chemin*.

On va donc modéliser notre transformation en deux étapes :

- Réaction chimique isotherme à  $T_0$
- Échauffement (ou refroidissement) des constituants passant de  $T_0$  à  $T_F$ .

La transformation étant adiabatique on a

$$\Delta H = 0 = \Delta H_1 + \Delta H_2 \quad (40)$$

$\Delta H_1$  correspondant à la variation d'enthalpie créée par la réaction chimique et  $\Delta H_2$  celle créée par la variation de température des constituants.

Prenons un exemple. On fait brûler 1 mol d'éthanol avec 5 mol de dioxygène **de l'air** dans un réacteur calorifugé. On veut connaître l'élévation de température causée par la réaction de combustion. On suppose la réaction **totale**.

État	$C_2H_5OH(l)$	+	$3 O_2(g)$	=	$2 CO_2(g)$	$3 H_2O(g)$		$N_2(g)$ (spectateur)
État initial	$n_0 = 1$		5		0	0		20
État final	$n_0 - \xi_f = 0$		$5-3=2$		2	3		20

TABLE 3 – Tableau d'avancement

On commence par calculer l'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H^0$  :

$$\Delta_r H^0 = -\Delta_f H^0(C_2H_5OH(l)) - 3\Delta_f H^0(O_2(g)) + 2\Delta_f H^0(CO_2(g)) + 3\Delta_f H^0(H_2O(g)). \quad (41)$$

**A.N. :**

$$\Delta_r H^0 = 2 \times (-393.5) + 3 \times (-241.8) - (-277.8) - 3 \times (0) = -1035 \text{ kJ/mol} < 0, \quad (42)$$

la réaction est bien exothermique comme c'est toujours le cas pour les combustions.

On a donc accès à  $\Delta H_1 = \Delta_r H^0 \xi_f$ . Il faut maintenant calculer  $\Delta H_2$  qui dépend de  $\Delta T$  et on pourra déduire  $\Delta T$ .

On a

$$\Delta H_2 = \sum_i n_i C_{mP,i} \Delta T \quad (43)$$

Rappel : on fait cette transformation à l'état **final** !

$$\Delta H_2 = (2C_{mP,O_2(g)} + 2C_{mP,CO_2(g)} + 3C_{mP,H_2O(g)}) \Delta T \quad (44)$$

Ainsi

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 = 0 \implies \Delta_r H^0 \xi_f + (2C_{mP,O_2(g)} + 2C_{mP,CO_2(g)} + 3C_{mP,H_2O(g)} + 20C_{mP,N_2(g)}) \Delta T = 0 \quad (45)$$

On peut donc déterminer  $\Delta T$  :

$$\Delta T = -\frac{\Delta_r H^0 \xi_f}{2C_{mP,O_2(g)} + 2C_{mP,CO_2(g)} + 3C_{mP,H_2O(g)} + 20C_{mP,N_2(g)}} \quad (46)$$

(le signe nous montre encore une fois que  $\Delta_r H^0 < 0 \implies$  réaction exothermique)

Données :

Finalement :

$$\Delta T = -\frac{-1035 \times 10^3 \times 1}{2 \times 29.3 + 2 \times 37.2 + 3 \times 33.6 + 20 \times 29.10} = \frac{1035 \times 10^3}{816} \simeq 1270 \text{ K}. \quad (47)$$

Espèce chimique	$C_{m,P}$ ( $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ )
$\text{O}_2(\text{g})$	29.3
$\text{CO}_2(\text{g})$	37.2
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	33.6
$\text{N}_2(\text{g})$	29.1

TABLE 4 – Capacités thermiques molaires

### 4.2.3 Calorimétrie

L'idée est la même que dans l'exemple précédent : on fait une réaction chimique dans un calorimètre qui est un récipient calorifugé, donc on suppose la transformation **adiabatique**. Cependant ici on ne calcule pas  $\Delta_r H^0$  en amont pour prédire l'élévation ou la baisse de température, on mesure l'élévation (ou la baisse) de la température du système et **on en déduit**  $\Delta_r H^0$ .

La calorimétrie est une méthode expérimentale de détermination d'enthalpie standard de réaction.

Seule différence par rapport à avant : dans les capacités thermiques à considérer, il y aura celle du calorimètre (qui change lui aussi de température). On aura donc

$$\Delta_r H^0 = - \frac{(\sum_i n_i C_{m,P,i} + C_{\text{calo}}) \Delta T}{\xi_f} \quad (48)$$