

## **Notes de cours du chapitre III**

### **Application du premier principe de la thermodynamique à la chimie : Thermochimie**

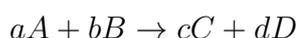
# Table des matières

<b>III. Application du premier principe de la thermodynamique à la chimie : Thermo-</b>	<b>1</b>
<b>chimie</b>	
1. Introduction .....	3
2. Etat standard et Enthalpie standard d'une réaction .....	4
2.1. État standard .....	4
2.2. Relation de $\Delta H$ avec la variation de l'énergie interne $\Delta U$ .....	4
2.3. Enthalpie standard d'une réaction .....	5
3. Loi de Hess .....	7

## 1 Introduction

La thermochimie est l'application du premier principe de la thermodynamique aux réactions chimiques.

Les réactions chimiques considérés dans ce chapitre ont la forme :



Cette symbolique signifie que le mélange de  $a$  moles de A et  $b$  moles de B conduit à la formation de  $c$  moles de C et  $d$  moles de D. Cette réaction est qualifiée de total, c'est-à-dire qu'elle se déroule spontanément jusqu'à épuisement d'un ou des réactifs initiaux.

La réaction chimique est un système qui évolue d'un état initial à un état final avec absorption ou émission de la chaleur. Une réaction chimique qui dégage de la chaleur est dite exothermique et une réaction chimique qui absorbe de la chaleur est dite endothermique. Lorsque aucun échange d'énergie thermique n'est observé entre la réaction et l'extérieur, la réaction est dite adiabatique ou athermique.

Nous avons déjà signalé dans le chapitre 2 que pour la transformation à volume constant ou à pression constante, la quantité de chaleur est donné par :

$$Q_V = \Delta U = U_2 - U_1 \quad (\text{réaction dans un récipient fermé})$$

$$Q_P = \Delta H = H_2 - H_1 \quad (\text{réaction dans un récipient ouvert})$$

avec

$Q_V$  = Quantité de chaleur échangée lors d'une transformation à Volume constant.

$Q_P$  = Quantité de chaleur échangée lors d'une transformation à Pression constante.

Le plus souvent on considère les transformations chimiques comme des systèmes thermodynamiques qui évoluent à pression constante.  $\Rightarrow$  la quantité de chaleur mise en jeu dans une réaction chimique est égale à la variation d'enthalpie  $\Delta H$

$$Q = \Delta H = H_f - H_i$$

## 2 Etat standard et Enthalpie standard d'une réaction

### 2.1 État standard

Pour évaluer la chaleur d'une réaction, il est nécessaire de préciser les conditions dans lesquelles cette réaction est effectuée, on définit donc un état standard.

Un corps est à l'état standard lorsqu'il est pris à l'état pur sous la pression d'une 1 atm et à la température standard 25 °C=298 °K.

- Pour un gaz pur ou mélange gazeux, l'état standard est celui d'un gaz parfait à la pression 1 bar et la température T.
- Pour une phase solide ou liquide, l'état standard est celui du corps pur dans le même état physique à la pression 1 bar et la température T.

### Exemples

Etat standard de quelques éléments à T=25 °C=298 °K

- Gaz :  $O_{2(g)}$ ,  $Cl_{2(g)}$ ,  $H_{2(g)}$
- Liquides :  $Br_{2(liq)}$ ,  $Hg_{(liq)}$ ,  $H_2O_{(liq)}$ .
- Solides :  $C_{(solide)}$ ,  $Fe_{(solide)}$ ,  $Cu_{(solide)}$ .

### Remarque

Il existe plusieurs états standards qui correspondent aux différentes valeurs de T choisies (pour P=1 bar).

### 2.2 Relation de $\Delta H$ avec la variation de l'énergie interne $\Delta U$

On peut établir une relation entre l'enthalpie standard d'une réaction et la variation de l'énergie interne standard :

En effet,

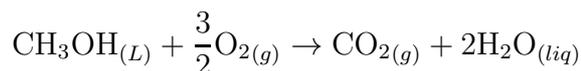
$$H = U + PV \Rightarrow \Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

Pour une réaction chimique faisant intervenir une phase gazeuse :

$$\Delta H = \Delta U + RT(\Delta n)_{gaz}$$

Dans cette expression  $(\Delta n)_{gaz}$  représente la variation du nombre de mole de gaz au cours de la réaction.

### Exemple



$$(\Delta n)_{gaz} = 1 + 2 - \frac{3}{2} = \frac{3}{2}$$

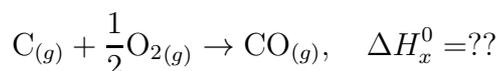
En l'absence de phase gazeuse  $\rightarrow \Delta(PV) \approx 0 \Rightarrow \Delta H = \Delta U$

## 2.3 Enthalpie standard d'une réaction

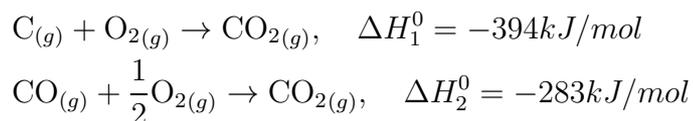
L'enthalpie standard de la réaction est notée  $\Delta H_{R(298)}^0$ . Elle représente la chaleur d'une réaction effectuée dans les conditions standards (T=298 °K, P=1atm). Les réactifs et les produits sont aussi pris dans leurs états standards.

La quantité de chaleur mise en jeu dans une réaction chimique ne dépend que de l'état initial et final. Cette propriété permet de calculer la quantité de chaleur mise en jeu dans certaines réactions ou elle n'est pas accessible à la mesure directe.

### Exemple 1

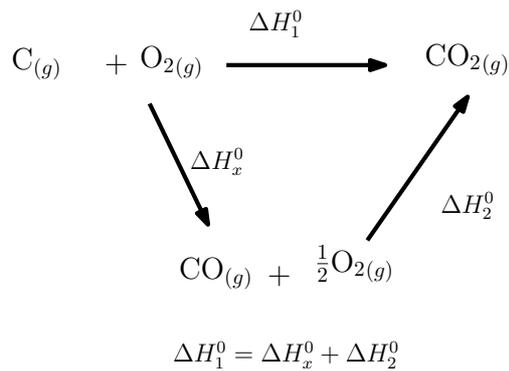


La quantité de chaleur mise en jeu dans cette réaction ne peut être déterminée expérimentalement car la combustion du carbone conduit à la formation de la molécule  $\text{CO}_2$ , par contre il est possible de déterminer  $\Delta H_x^0$  de cette réaction en connaissant celle des réaction suivantes :



On forme le triangle suivant :

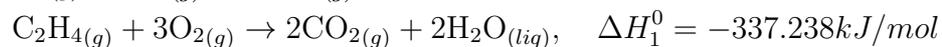
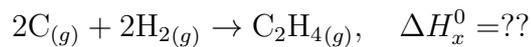
$$\Delta H_x^0 = \Delta H_1^0 - \Delta H_2^0 = -101 \text{kJ/mol}$$



### Exemple 2

Soit l'exemple à déterminer la chaleur de formation de l'Éthylène  $\text{C}_2\text{H}_4(g)$ . On peut considérer les deux chemins de réactions suivantes que nous supposons les effectuer dans les conditions standards :

#### Chemin 1



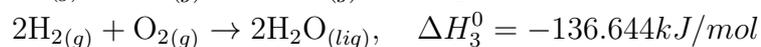
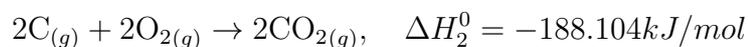
On somme les deux réactions précédentes  $\Rightarrow$



Donc on aura

$$\Delta H_R^0 = \Delta H_1^0 + \Delta H_x^0 \dots (1)$$

#### Chemin 2



On somme les deux réactions précédentes  $\Rightarrow$



Donc on aura

$$\Delta H_R^0 = \Delta H_2^0 + \Delta H_3^0 \dots (2)$$

⇒

$$(1) = (2) \rightarrow \Delta H_1^0 + \Delta H_x^0 = \Delta H_2^0 + \Delta H_3^0$$

$$\Delta H_x^0 = \Delta H_2^0 + \Delta H_3^0 - \Delta H_1^0 = 12.48 \text{ kJ/mol}$$

### 3 Loi de Hess

- Par définition, on appelle enthalpie standard de formation d'un corps dans un état donné; la variation d'enthalpie correspondante à la réaction de sa formation dans les conditions standard d'une mole de ce corps à partir des corps simples pris également dans les conditions standards et symbolisés par  $\Delta H_f^0$ .
- Le tableau suivant récapitule les enthalpies de formation de quelques composées dans un état physique donné et à l'état standard.

réactif	Composé	$\Delta H_f^0$ (Kcal/mol)
$\text{H}_2(g) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g)$	$\text{H}_2\text{O}(g)$	-57.80
$\text{H}_2(g) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g)$	$\text{H}_2\text{O}(liq)$	-68.30
$\text{C}(s) + \text{O}_2(g)$	$\text{CO}_2(g)$	-94.05
$\text{C}(s) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g)$	$\text{CO}(g)$	-26.42
$\text{C}(s) + 2\text{H}_2(g)$	$\text{CH}_4(g)$	-17.89
$2\text{C}(s) + 2\text{H}_2(g)$	$\text{C}_2\text{H}_4(g)$	12.50
$2\text{C}(s) + 3\text{H}_2(g)$	$\text{C}_2\text{H}_6(g)$	-24.82

- L'enthalpie standard de formation d'un corps simple est nulle.

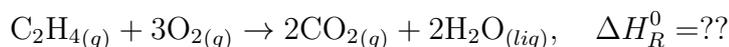
$$\text{Exemples : } \Delta H_f^0(\text{O}_2)_g = 0, \quad \Delta H_f^0(\text{H}_2)_g = 0, \quad \Delta H_f^0(\text{N}_2)_g = 0, \quad \Delta_f H^0(\text{Fe})_s = 0$$

Énoncé de la loi de Hess : L'enthalpie standard d'une réaction chimique  $\Delta H_R^0$  est égale à la somme des enthalpies standards de formation des produits moins celle des réactifs. Ceci est exprimé par la relation générale suivante dite de la loi de Hess

$$\Delta H_R^0 = \sum \Delta H_f^0(\text{Produits}) - \sum \Delta H_f^0(\text{Réactifs})$$

#### Exemple :

Calculer l'enthalpie standard de la réaction suivante en appliquant la loi de Hess



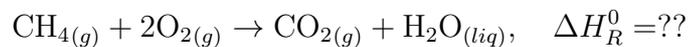
En appliquant la loi de Hess

$$\begin{aligned}
\Delta H_R^0 &= \sum \Delta H^0(\text{Produits}) - \sum \Delta H_f^0(\text{Réacts}) \\
&= \Delta H_f^0(\text{CO}_2)_g + 2\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O})_{liq} - 3 \underbrace{\Delta H_f^0(\text{O}_2)_g}_{=0, \text{ corps pur simple}} - \Delta H_f^0(\text{C}_2\text{H}_4)_g \\
&= 2 \times -94.05 + 2 \times -68.32 - 12.5 \\
&= -337.24 \text{Kcal/mol} < 0
\end{aligned}$$

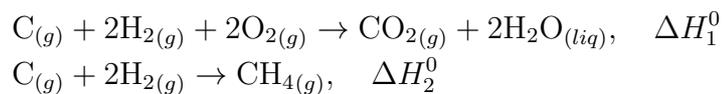
C'est une réaction exothermique.

### Retrouvons la loi de Hess en utilisant l'exemple suivant :

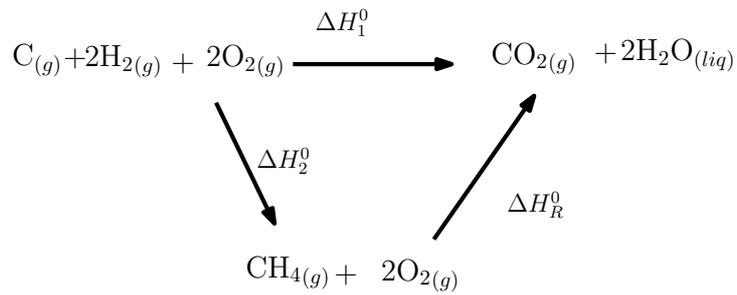
On veut calculer  $\Delta H_R^0$  de la réaction suivante en utilisant les réactions chimiques.



Sachant



En utilisant les trois réactions, on forme le triangle suivant :



Donc en faisant le bilan énergétique, on aura

$$\Delta H_1^0 = \Delta H_2^0 + \Delta H_R^0 \Rightarrow \Delta H_R^0 = \Delta H_1^0 - \Delta H_2^0$$

Or on a

$$\Delta H_1^0 = \Delta H_f^0(\text{CO}_{2(g)}) + 2\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}_{(liq)})$$

$$\Delta H_2^0 = \Delta H_f^0(\text{CH}_{4(g)})$$

Donc

$$\begin{aligned}
 \Delta H_R^0 &= \Delta H_1^0 - \Delta H_2^0 \\
 &= \Delta H_f^0(\text{CO}_{2(g)}) + 2\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}_{(liq)}) - \Delta H_f^0(\text{CH}_{4(g)}) \\
 &= \sum \Delta H_f^0(\text{Produits}) - \sum \Delta H_f^0(\text{Réactifs})
 \end{aligned}$$

## **Notes de cours du chapitre III**

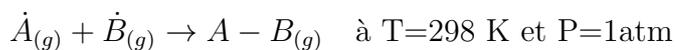
### **Application du premier principe de la thermodynamique à la chimie : Thermochimie**

# Table des matières

<b>III. Application du premier principe de la thermodynamique à la chimie : Thermo-</b>	<b>1</b>
<b>chimie</b>	
5. Energie de la liaison covalente .....	10
6. Loi de Kirchoff (variation de la chaleur de la réaction avec la température) .....	12

## 5 Energie de la liaison covalente

L'énergie d'une liaison covalente  $A - B$  est l'énergie qui apparait lors de la formation de cette liaison à partir des atomes libres A et B à l'état gazeux.



**Exemple :**

Liaison	H - H	C - H	C - C	C = C	C $\equiv$ C	O-O	O=O	O-H
$\Delta H^0$ (Kcal/mol)	-104	-99	-83	-147	-194	-33	-118	-111

Les enthalpies de formation de liaison sont toujours négatives  $\Rightarrow$  Cela veut dire que les atomes pris à l'état libre se combine entre eux en dégageant des quantités d'énergie.

**Exemple :**

Calculer l'enthalpie standard de cette réaction à partir des atomes libres

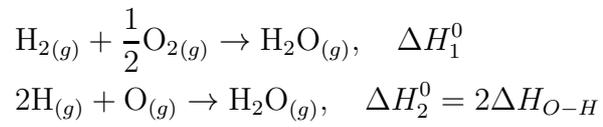


$$\begin{aligned} \Delta H_R^0 &= 6\Delta H^0(C - H) + \Delta H^0(C - C) \\ &= 6 \times -99 - 83 \\ &= -677 \text{ Kcal/mol} < 0 \end{aligned}$$

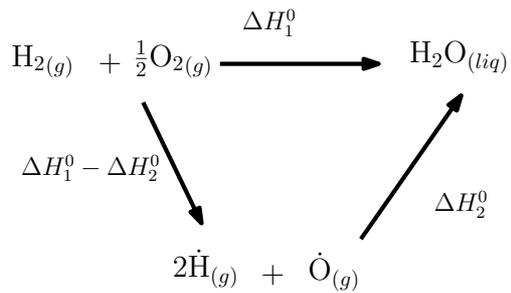
La réaction est exothermique.

**Exemple 2 :**

Quelle est la différence entre les enthalpies des deux réactions suivantes :



On forme le triangle suivant :

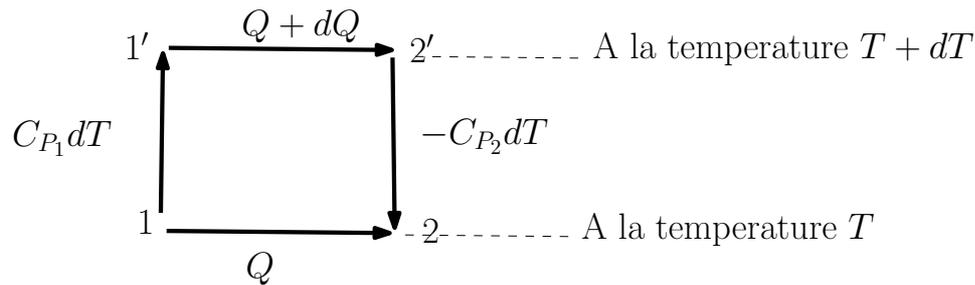


Donc

$$\Delta H_2^0 - \Delta H_1^0 = -\Delta H_{H-H} - \frac{1}{2}\Delta H_{O=O} = 104 + \frac{118}{2} = 163 \text{Kcal}$$

## 6 Loi de Kirchoff (variation de la chaleur de la réaction avec la température)

Soit une transformation faisant passer un système thermodynamique d'un état initial 1 à l'état final 2,



La chaleur dans ce cas est une fonction d'état, faisant alors un bilan énergétique sur le système, on peut écrire

$$Q = C_{P_1}dT + Q + dQ - C_{P_2}dT$$

avec

$C_{P_1}$  = Capacité calorifique du système à l'état 1

$C_{P_2}$  = Capacité calorifique du système à l'état 2

$\Rightarrow$

$$dQ = C_{P_2}dT - C_{P_1}dT = (C_{P_2} - C_{P_1}) dT$$

$$\frac{dQ}{dT} = C_{P_2} - C_{P_1} = \Delta C_P$$

Si on considère que ce système thermodynamique est une réaction chimique la quantité de chaleur  $Q$  n'est que la variation d'enthalpie  $\Delta H_R^0$

$$\frac{d}{dT}(\Delta H_R^0) = \Delta C_P = \rightarrow \text{Equation de Kirchoff}$$

avec

$$\Delta C_P = \sum C_P(\text{Produits}) - \sum C_P(\text{Reactifs})$$

L'intégration de de l'équation de Kirchoff donne

$$\Delta H_{R(T_2)}^0 = \Delta H_{R(T_1)}^0 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT$$

Si  $C_P = \text{Cst}$ , alors

$$\Delta H_{R(T_2)}^0 = \Delta H_{R(T_1)}^0 + \Delta C_P(T_2 - T_1)$$

**Exemple :**

Calculer la variation de l'enthalpie de la réaction suivante à 500 °K



Sachant que

$$C_{P(\text{N}_2)} = 3C_{P(\text{H}_2)} = 7.3 \text{cal/molK} \quad C_{P(\text{NH}_3)} = 8.2 \text{Kcal/molK}$$

$$\begin{aligned} \Delta C_P &= \sum C_P(\text{Produits}) - \sum C_P(\text{Réactifs}) \\ &= 2C_{P(\text{NH}_3)} - C_{P(\text{N}_2)} - 3C_{P(\text{H}_2)} \\ &= 2 \times 8.2 - 2 \times 7.2 \times 10^{-3} = 16.3856 \text{Kcal/mol} \end{aligned}$$

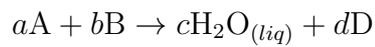
$$\Delta H_{R(500)}^0 = -22.1 + 16.3856(500 - 298) = 3287.7912 \text{Kcal/mol}$$

**Remarque :**

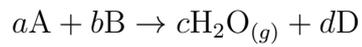
La relation de Kirchoff est applicable uniquement dans le cas où il n'y a pas changement de l'état physique des réactifs et produits.

**Exemple :**

Soit la réaction suivante :



A  $100^\circ\text{C}=373^\circ\text{K}$ , l'eau liquide devient gaz  $\rightarrow$



L'enthalpie standard de la réaction précédente à la température 500 ( $\Delta H_{R(500)}^\circ$ ) est donné selon la relation de Kirchoff comme suit :

$$\Delta H_{R(500)}^\circ = \Delta H_{R(298)}^\circ + \int_{298}^{373} \Delta C_P dT + c\Delta H_{vap}^\circ(\text{H}_2\text{O}(l)) + \int_{373}^{500} \Delta C'_P dT$$

avec

$$\Delta C_P = cC_P(\text{H}_2\text{O}(liq)) + dC_P(D) - aC_P(A) - bC_P(B)$$

$$\Delta C'_P = cC_P(\text{H}_2\text{O}(g)) + dC_P(D) - aC_P(A) - bC_P(B)$$