

CHIMIE 02. THERMODYNAMIQUE ET CINETIQUE CHIMIQUE

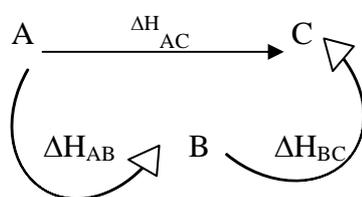
CHAPITRE 3. THERMOCHEMIE

1. DEFINITION

La thermochimie est l'application du premier principe aux réactions chimiques isothermes et isobares. Le fondement de la thermochimie est l'équation $Q_p = \Delta H$, qui fournit une fonction d'état mesurable expérimentalement, reliée à l'énergie du système. Elle étudie la capacité qu'ont les molécules d'emmagasiner de l'énergie et de l'échanger avec d'autres molécules dans les processus physiques, ainsi que la production ou l'absorption d'énergie au cours des réactions physiques et chimiques.

Puisque H ne dépend que des état initial et final, on pourra calculer ΔH pour n'importe quelle réaction, simplement en construisant un chemin de l'état initial à l'état final composé d'étapes élémentaires pour lesquelles le changement d'enthalpie est connu.

Exemple :



$$\Rightarrow \Delta H_{AC} = \Delta H_{AB} + \Delta H_{BC} \text{ Et de plus } \Delta H_{AC} = -\Delta H_{CA}$$

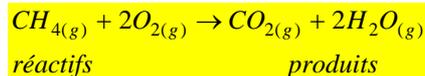
Remarque : Le changement d'enthalpie lors d'un processus chimique, par exemple : $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$ est nul, puisque état initiale et final sont identique :

$$\Delta H_{ABCA} = \Delta H_{AB} + \Delta H_{BC} + \Delta H_{CA} = 0$$

2. DEFINITION THERMODYNAMIQUE D'UNE REACTION CHIMIQUE

On appelle réaction chimique, du point de vue thermodynamique, la transformation faisant passer un système d'un état initial avec une composition chimique donnée (réactifs) vers un état final formé par de nouveaux composés chimiques (Produits). Une réaction chimique s'écrit sous la forme générale suivante : $\nu_1 A_{(*)} + \nu_2 B_{(*)} \rightarrow \nu_3 C_{(*)} + \nu_4 D_{(*)}$, A, B, C et D sont des composés chimiques, ν_1, ν_2, ν_3 et ν_4 sont les coefficients stoechiométriques indiquant le nombre nécessaire de molécules (de moles) et (*) indique s'il s'agit d'un solide (S), liquide (l) ou gaz (g).

Exemple : combustion du méthane :



2.1. Définition de la capacité calorifique

La capacité calorifique est la quantité de chaleur qu'il faut fournir pour élever de un (01) degré la température d'une substance : $Q_p = \Delta H$.

3. CHALEUR DE REACTION

En pratique, on effectue une réaction chimique en maintenant la température constante, et souvent, elle se produit soit à volume constant soit à pression constante.

4. CALCUL DE L'ENTHALPIE DE REACTION

- Intérêt : Calcul des installations industrielles, ...etc.
 - ✓ Réaction exothermique : il faut éventuellement refroidir le milieu réactionnel pour éviter une explosion ou une détérioration de l'appareillage.
 - ✓ Réaction endothermique : il faut chauffer le réacteur pour conserver une réaction à une vitesse suffisante.
 - ✓ En utilisant ΔH , on peut introduire une autre fonction qui permet de prévoir le sens d'évolution de la réaction.
 - ✓ L'enthalpie d'une réaction peut être, d'une part, déterminée expérimentalement, en calorimétrie (méthode directe), par la mesure de l'effet qui accompagne la réaction. D'autre

part, par calcul (méthode indirecte), à partir des grandeurs déjà connues (tables thermodynamique). Notamment : ΔH de formation, de combustion, de liaison...etc.

4.1. Etat standard –Enthalpie standard de formation

4.1.1. Etat standard ou état de référence

Afin de comparer les effets thermiques des différentes réactions, il convient de définir les conditions dans lesquelles ces réactions sont effectuées.

Un corps est à l'état standard (état de référence), s'il est à l'état pur, pris dans son état physique le plus stable sous la pression de 1 atm et une température déterminée, généralement à 298K. L'état standard est distingué par le symbole "°" lorsque une réaction se réalise dans ces conditions (réactifs et produits sont à l'état standard), on parle « d'enthalpie standard de réaction » notée ΔH_R^0 .

Ainsi, l'enthalpie standard d'une réaction s'écrit : ΔH_T^0 si $T=298K$, on écrit ΔH_{298}^0 .

Exemple : l'état standard à 298 K de l'Oxygène est : $O_{2(gaz)}$; celui du carbone est : $C_{(graphite)}$.

Soit l'équilibre chimique suivant : $CO_{(gaz)} + \frac{1}{2}O_{2(gaz)} \rightleftharpoons CO_{2(gaz)}$, dans le calcul de l'enthalpie standard de réaction ΔH_T^0 , on considère que :

- ✓ La réaction est totale dans le sens (1) ;
- ✓ Etat initial : 1 mole de $CO_{(gaz)}$ sous $P_{CO}=1$ bar et $\frac{1}{2} O_{2(gaz)}$ sous $P_{O_2}=1$ bar (CO et O_2 sont pris isolements).
- ✓ Etat final : 1 mole de $CO_{2(gaz)}$ sous $P_{CO_2(gaz)}=1$ bar.

4.1.2. Enthalpie standard de formation

Quand il s'agit de la réaction de formation d'un composé à partir de corps simples pris dans l'état standard ; on parle d'enthalpie standard de formation de ce composé notée : ΔH_f^0 , on définit aussi l'enthalpie molaire standard de formation comme étant la chaleur dégagée ou absorbée, lors de la formation d'une mole du composé, sous 1 bar à partir des éléments (corps simples) dans leur état standard. Son unité dans le S.I est le : $KJ.mol^{-1}$. On entend par corps simples : $O_{2(gaz)}$, $H_{2(gaz)}$, $N_{2(gaz)}$, $S_{(s)}$,...etc.

Remarque : l'enthalpie molaire standard de formation de tous les éléments (corps simples), pris dans leur état standard, est nulle : $\Delta H_f^0(corps\ simples) = 0$

Exemple : l'oxygène se trouve à $T=298K$ à l'état diatomique gazeux : $O_{2(gaz)} : \Delta H_f^0(O_2) = 0$

- ✓ Réaction de formation de $H_2O_{(l)}$: $H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(l)}$ $\Delta H_f^0(H_2O_{(l)})$;
- ✓ Réaction de formation de CO_2 gaz : $C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(gaz)}$ $\Delta H_f^0(CO_2)$.

4.2. Détermination des enthalpies molaires standard de réaction : loi de HESS (1802-1850)

4.2.1. Utilisation des enthalpies de réaction

Puisque l'enthalpie, H , ne peut être estimée et puisque seule la variation ΔH peut l'être, on définit arbitrairement une référence, appelée l'enthalpie standard de réaction: ΔH_{298}^0 .

L'état standard d'une substance est représenté par sa forme la plus stable à la pression d'une atmosphère et 298K. L'enthalpie standard de réaction correspond à la variation d'enthalpie dans les conditions T.P.V observé e au cours de la réaction.

Exemple : [a] $C_{(graphite)} + O_{2(gaz)} \rightarrow CO_{2(g)}$ $\Delta H_{298}^0 = -393.13KJmol^{-1}$;

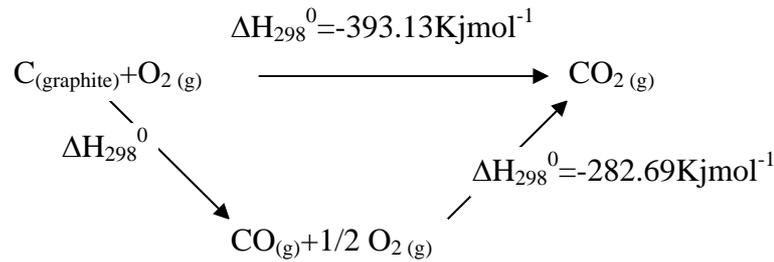
[b] $CO_g + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$ $\Delta H_{298}^0 = -282.69KJmol^{-1}$

Quelle est l'enthalpie standard de la réaction [c] ? $C_{(graphite)} + \frac{1}{2}O_{2(gaz)} \rightarrow CO_{(g)}$ ΔH_{298}^0 ?

La loi de **HESS** ou encore le principe de l'état initial et de l'état final, stipule que la variation d'enthalpie d'un système est indépendante du chemin suivi (loi énoncée en 1840).

Remarquons qu'en soustrayant l'équation [a] de l'équation [b], on obtient l'équation [c], donc : $\Delta H_{298}^0(a) - \Delta H_{298}^0(b) = \Delta H_{298}^0(c)$, $-393.13 + 282.69 = \Delta H_{298}^0(c) = -110.44KJmol^{-1}$

Notons que la loi de Hess est valable pour toute fonction d'état.



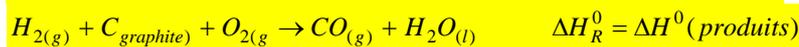
4.2.2. Utilisation des enthalpies de formation

La loi de HESS permet de comparer une réaction en une suite de réaction selon le chemin :

- ✓ Décomposition de tous les réactifs en éléments stables, et
- ✓ Reconstitution de tous les produits à partir de ces éléments.

Soit la réaction : $\text{HCOOH}_{(\text{l})} \rightarrow \text{CO}_{(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ $\Delta H_r^0 ?$

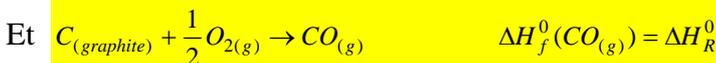
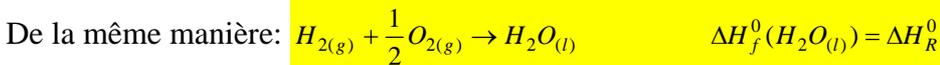
➤ Commençons par décomposer l'acide formique en ses éléments stables, puis recomposons ces éléments pour donner les produits.



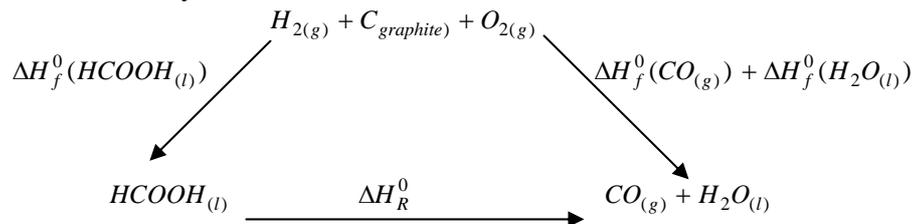
Remarque : On définit arbitrairement que la chaleur de formation des éléments les plus stables dans les conditions standard T.P.N, est nulle, ainsi : $\text{H}_{2(\text{g})} + \text{C}_{\text{graphite}} + \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{HCOOH}_{(\text{l})}$,

$$\Delta H_R^0 = \Delta H_f^0(\text{HCOOH}_{(\text{l})}) - \Delta H_f^0(\text{H}_{2(\text{g})}) - \Delta H_f^0(\text{C}_{\text{graphite}}) - \Delta H_f^0(\text{O}_{2(\text{g})}) \Rightarrow \Delta H_R^0 = \Delta H_f^0(\text{HCOOH}_{(\text{l})})$$

Et le $\Delta H^0(\text{réactifs}) = -\Delta H_f^0(\text{HCOOH}_{(\text{l})})$



➤ Construisons le cycle de BORN-HABER suivant :

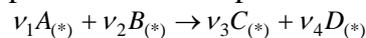


De ce cycle en déduit que: $\Delta H_f^0(\text{HCOOH}_{(\text{l})}) + \Delta H_R^0 = \Delta H_f^0(\text{CO}_{(\text{g})}) + \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}) \Rightarrow$

$\Delta H_R^0 = \Delta H_f^0(\text{CO}_{(\text{g})}) + \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}) - \Delta H_f^0(\text{HCOOH}_{(\text{l})})$, cette démonstration est valable pour n'importe laquelle des réactions chimiques : $\Delta H_T^0 = \sum \Delta H_f^0(\text{produits}) - \sum \Delta H_f^0(\text{réactifs})$

Résumé :

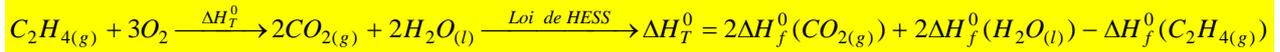
La loi de HESS permet le calcul de la variation d'enthalpie d'une réaction chimique à partir des enthalpies de formation des différents constituants, soit la réaction suivante :



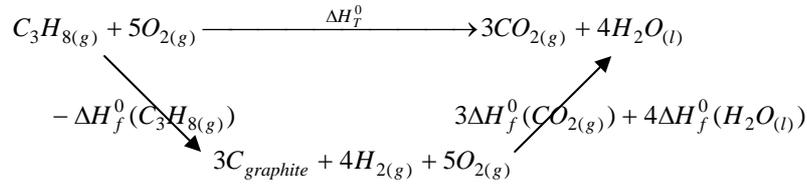
la loi de HESS donne $\Delta H_T^0 = \sum \Delta H_f^0(\text{produits}) - \sum \Delta H_f^0(\text{réactifs})$

Avec : $\Delta H_T^0 = \sum v_i \Delta H_f^0(A_i)$ v_i : coefficients stoechiométriques ou bien $\Delta H_T^0 = \sum v_i \Delta H_f^0(A_i)$.

Exemple 1:



Exemple 2:



La loi de HESS donne : $\Delta H_T^0 = 3\Delta H_f^0(CO_{2(g)}) + 4\Delta H_f^0(H_2O_{(l)}) - \Delta H_f^0(C_3H_{8(g)})$

4.3. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LES CHALEURS DE REACTION – LOI DE KIRCHHOFF (1824-1887)

4.3.1. Capacité calorifique molaire

Soit une mole d'un corps pur : la quantité d'énergie calorifique nécessaire pour élever, à pression constante, la température de ce corps de 1°C, notée C_p , est appelée : capacité calorifique molaire à pression constante.

La variation d'enthalpie correspondant à une évolution de température dT , à pression constante, est donc : $dH = C_p dT$ Avec : $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$, si on travaille à volume constant : cette quantité est C_v : capacité calorifique molaire à volume constant.

La variation d'énergie interne est : $dU = C_v dT$ Avec : $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$

4.3.2. Calcul des chaleurs de réaction à différentes températures

Considérons une réaction chimique effectuée à pression constante et symbolisée par : $v_1A_{(*)} + v_2B_{(*)} \rightarrow v_3C_{(*)} + v_4D_{(*)}$, en désignant par $C_{P_i}^0$ la capacité calorifique molaire standard à pression constante d'un constituant A_i , il découle de la définition précédente :

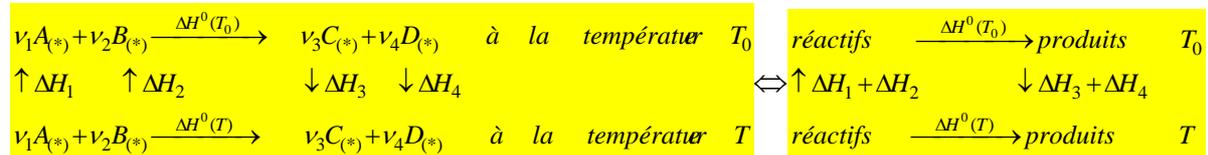
$$\frac{d(\Delta H^0)}{dT} = \Delta C_P^0 \text{ Avec } \Delta C_P^0 = \sum_i v_i C_{P_i}^0, \text{ de même pour } \Delta U^0, \frac{d(\Delta U^0)}{dT} = \Delta C_V^0 \text{ Avec } \Delta C_V^0 = \sum_i v_i C_{V_i}^0, \text{ si}$$

on connaît $\Delta H^0(T_0)$ et que l'on désire calculer $\Delta H^0(T)$, il suffit d'intégrer l'équation :

$$\Delta H^0(T) = \Delta H^0(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_P^0 dT \text{ LOI DE KIRCHHOFF}$$

4.3.2.1. Démonstration

Soit la réaction :



On suppose que les constituants ne subissent pas de changement d'état, donc :

$$\begin{aligned}
 \Delta H^0(T) &= \Delta H^0(T_0) + \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 \Rightarrow \\
 \Delta H^0(T) &= \Delta H^0(T_0) + \int_{T_0}^T v_1 C_P(A_1) dT + \int_{T_0}^T v_2 C_P(A_2) dT + \int_{T_0}^T v_3 C_P(A_3) dT + \int_{T_0}^T v_4 C_P(A_4) dT \\
 \Rightarrow \Delta H^0(T) &= \Delta H^0(T_0) - \int_{T_0}^T (v_1 C_P(A_1) + v_2 C_P(A_2)) dT + \int_{T_0}^T (v_3 C_P(A_3) + v_4 C_P(A_4)) dT \\
 \Rightarrow \Delta H^0(T) &= \Delta H^0(T_0) + \int_{T_0}^T [(v_3 C_P(A_3) + v_4 C_P(A_4)) - (v_1 C_P(A_1) + v_2 C_P(A_2))] dT, \text{ ou bien :}
 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \Delta H^0(T) = \Delta H^0(T_0) + \int_{T_0}^T C_p(\text{produit})dT - \int_{T_0}^T C_p(\text{réactif})dT \Rightarrow \Delta H^0(T) = \Delta H^0(T_0) + \int_{T_0}^T (C_p(\text{produit}) - C_p(\text{réactif}))dT$$

$$\Rightarrow \Delta H^0(T) = \Delta H^0(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_p^0 dT \quad \text{Avec} \quad \Delta C_p^0 = \sum_i \nu_i C_{p_i}^0 \quad \text{LOI DE KIRCHHOFF}$$

Remarques :

- Les C_p sont généralement en fonction de la température, si non l'expression KIRCHHOFF dévient : $\Rightarrow \Delta H^0(T) = \Delta H^0(T_0) + \Delta C_p^0(T - T_0)$.
- Dans le cas où il y a un changement de phase dans l'intervalle $[T_0, T]$, on doit tenir compte des enthalpies de changement de phases dans le calcul.
- Les C_p^0 sont données par les formules empiriques de la forme : $C_p^0 = a + bT + cT^{-2} + dT^2$ en $J \cdot mol^{-1} K^{-1}$, les constantes a, b, c et d sont tabulées.

Exemple :

Considérons la réaction de synthèse de l'iodure d'Hydrogène : $\frac{1}{2} H_{2(g)} + \frac{1}{2} I_{2(g)} \rightarrow HI_{(g)}$

Les grandeurs thermodynamique, à $T_0=298K$, pour les trois gaz supposés parfait sont indiquées dans le tableau ci-dessous :

Constituants	H_2	I_2	HI
$\Delta H_f^0 (Kjmol^{-1})$	0	62.1	25.9
$C_p^0 (Jmol^{-1}K^{-1})$	28.8	36.8	29.1

La loi de KIRCHHOFF donne : $\Delta H^0(T) = \Delta H^0(T_{298}) + \int_{298}^T \Delta C_p^0 dT$, soit : $\Delta H^0(T) = \Delta H^0(T_{298}) + \Delta C_p^0(T - T_{298})$,

d'après les données précédentes, on peut calculer :

$$\Delta H^0(T_{298}) = \Delta H_f^0(HI) - \frac{1}{2} \Delta H_f^0(I_2) = -5.15 KJmol^{-1} \text{ et :}$$

$$\Delta C_p^0 = 1C_p^0(HI) - \frac{1}{2} C_p^0(I_2) - \frac{1}{2} C_p^0(H_2) = -3.4 Jmol^{-1} K^{-1} \Rightarrow \Delta H_T^0 = -4.136 - 0.0034T \quad (KJmol^{-1})$$

4.4. ENTHALPIE DE COMBUSTION

L'enthalpie standard de combustion d'un composé ou d'un corps simple est la variation d'enthalpie $\Delta H_{combustion}^0$ accompagnant la réaction d'oxydation par O_2 jusqu'à la formation de CO_2 (gaz) et de H_2O (liquide) : $Corps + nO_{2(g)} \xrightarrow{\Delta H_{Comb}^0} n_1CO_{2(g)} + n_2H_2O_{(l)}$.

Exemple : Soit la réaction suivante : $C_m H_n + (m + \frac{1}{4}n)O_2 \xrightarrow{\Delta H_{COMB}^0} mCO_2 + \frac{n}{2}H_2O \Rightarrow$

$$\Delta H_{COMB}^0 = m\Delta H_f^0(CO_{2(g)}) + \frac{n}{2} \Delta H_f^0(H_2O_{(l)}) - \Delta H_f^0(C_m H_n) \Rightarrow \Delta H_f^0(C_m H_n) = m\Delta H_f^0(CO_{2(g)}) + \frac{n}{2} \Delta H_f^0(H_2O_{(l)}) - \Delta H_{COMB}^0$$

4.5. ENTHALPIE DE CHANGEMENT DE PHASE

solide $\xrightarrow{\Delta H_{fusion}^0}$ liquide Avec; $\Delta H_{fusion}^0 = -\Delta H_{solidificatio}^0 \neq 0$

liquide $\xrightarrow{\Delta H_{vaporisation}^0}$ vapeur Avec; $\Delta H_{vap}^0 = -\Delta H_{liquifaction}^0 \neq 0$

solide $\xrightarrow{\Delta H_{sublimation}^0}$ vapeur Avec; $\Delta H_{sublimation}^0 = -\Delta H_{condensation}^0 \neq 0$

4.5. ENERGIE (OU ENTHALPIE) DE LIAISON

L'énergie de liaison est défini comme étant la variation d'enthalpie accompagnant la formation d'une liaison à partir des atomes isolés à l'état gazeux, sous 1 atmosphère. C'est une énergie libérée, elle est donc toujours négative, elle s'exprime en J/mol. La réaction de formation d'une liaison s'écrit comme suit : $A_{(g)} + B_{(g)} \rightarrow A - B_{(g)}$, ΔH_{A-B}^0 OU E_{A-B} ,

Avec A et B sont des atomes.

Exemple:

- Soit la réaction suivante : $H_{(g)} + Cl_{(g)} \xrightarrow{\Delta H_{H-Cl}^0} H-Cl$, $\Delta H_{H-Cl}^0 = -431 \text{Kjmol}^{-1}$, ΔH_{H-Cl}^0 est différentes de l'enthalpie standard de formation de HCl qui est définie par rapport aux corps simples $H_{2(g)}$ et $Cl_{2(g)}$, $\Delta H_f^0(HCl) = -92 \text{Kjmol}^{-1}$.

Remarques :

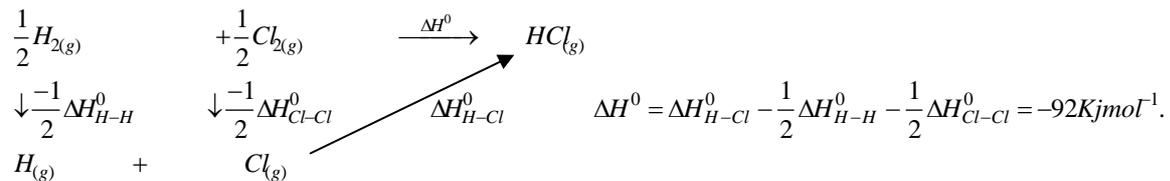
- Plus la variation d'enthalpie mise en jeu est grande, plus la liaison est forte ;
- ΔH_{A-B}^0 dépend de la liaison A-B, mais aussi de l'environnement. Exemple : la liaison O-H : $\Delta H_{O-H}^0 = -498 \text{Kjmol}^{-1}$ dans H_2O (H-OH) et $\Delta H_{O-H}^0 = -37 \text{Kjmol}^{-1}$ dans CH_3OH (H-O-CH₃) ;
- Dans les tables, on donne généralement une valeur moyenne sur un très grand nombre de composés comportant cette liaison.

4.6. ENTHALPIE DE DISSOCIATION DE LIAISON (OU ENTHALPIE D'ATOMISATION)

Elle correspond à la réaction de dissociation de la liaison covalente A-B : $A-B_{(gaz)} \rightarrow A_{(g)} + B_{(g)}$ ΔH_{A-B}^0 , naturellement, l'enthalpie molaire de dissociation ΔH_{A-B}^0 est opposée à l'énergie de liaison : $\Delta H_{A-B}^0 = -E_{A-B}$ (ou $-\Delta H_{A-B}^0 \neq 0$) ; car il faut fournir de l'énergie pour casser la liaison.

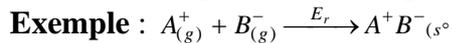
Exemple :

Calculer l'enthalpie molaire standard de formation de l'acide chlorhydrique gazeux, à 298K, à partir des enthalpies de liaison suivantes en Kjmol^{-1} . $\Delta H_{H-Cl}^0 = -428 \text{Kjmol}^{-1}$, $\Delta H_{H-H}^0 = -432 \text{Kjmol}^{-1}$ et $\Delta H_{Cl-Cl}^0 = -240 \text{Kjmol}^{-1}$.



4.6. ENERGIE RETICULAIRE D'UN CRISTAL IONIQUE

C'est l'énergie de formation du cristal ionique à partir de ses ions pris à l'état gazeux. C'est une énergie de cohésion que possède le réseau cristallin, notée : E_r .



Remarques :

- L'énergie d'ionisation, E_i , d'un atome est l'énergie qu'il faut fournir à cet atom pour lui arracher un électron : $A \xrightarrow{E_i} A^+ + e^-$;
- L'affinité électronique d'un atome est l'énergie libérée lorsque cet atome capte un électron : $B + e^- \xrightarrow{A_e} B^-$.
- On peut imaginer un autre processus pour former un cristal ionique à partir des corps simples d'où la relation qui existerait entre E_r et ΔH_f^0 de ce cristal.

Exemple :

