

Chapitre III. Thermochimie : Application du 1^{er} principe de la thermodynamique à la chimie**III.1- Chaleur de réaction:**

Soit un système thermodynamique fermé, siège d'une réaction chimique :



Etat initial: a moles de A et b moles de B, U_1 .

Etat final: c moles de C et d moles de D, U_2 .

La réaction est supposée totale.

La chaleur de cette réaction à la température T est l'énergie calorifique échangée avec le milieu extérieur lorsque les réactifs A et B ont réagi dans les proportions stœchiométriques pour former les produits C et D.

Exemple : Soit la réaction :



a) Coefficients stœchiométriques (a, b, c, d ...) dans une réaction chimique

C'est les nombres précédant les réactants k dans l'écriture de la réaction-bilan.

b) Nombres stœchiométriques v_k = coefficients stœchiométriques algébrisés :

- **pour les réactifs** (consommés dans le sens 1 de la réaction-bilan) : v_k négatifs.

- **pour les produits** (formés dans le sens 1 de la réaction-bilan) : v_k positifs.

$$v_{\text{C}_2\text{H}_6} = -2 ; v_{\text{O}_2} = -7 ; v_{\text{CO}_2} = 4 ; v_{\text{H}_2\text{O}} = 6$$

III.2- Chaleur latente de changement d'état :

La chaleur latente de changement d'état d'un corps pur sous pression P et à une température T est la chaleur nécessaire à 1 mole de matière pour changer d'état à **température constante** :

$$\Delta H = n L \text{ ou } \Delta H = m L$$

Où, L est la chaleur molaire associée à un **changement d'état**, cette chaleur est soit **libérée** ou **absorbée**. On distingue les chaleurs latentes de :

- Fusion L_f (solide \rightarrow liquide),

- Solidification L_{sol} (liquide \rightarrow solide),

- Vaporisation L_v (liquide \rightarrow gaz),

- Liquéfaction L_l (gaz \rightarrow liquide),

- Sublimation L_{sub} (solide \rightarrow gaz).

La température reste constante durant ce changement d'état, mais le système échange de l'énergie calorifique et du travail avec le milieu extérieur.

Exemple : Calcul de l'énergie calorifique nécessaire pour transformer une mole d'eau liquide, à la température de 298K sous une pression d'une atmosphère, en une mole d'eau gazeuse, à la température de 400K, sous la même pression.

L'énergie calorifique totale nécessaire pour élever de 298K, 1 mole d'eau liquide à 400K correspond à :

- La quantité d'énergie absorbée ($T_1 = 298 \text{ K} \rightarrow T_2 = 373 \text{ K}$) :

$$\Delta_r H_1 = \int_{298K}^{373K} n C_p(H_2O)_{Liq} dT$$

- L'enthalpie de vaporisation à 373 K, sous une atmosphère : $\Delta_r H_2 = n L_v$

- La quantité d'énergie absorbée ($T_3 = 373 \text{ K} \rightarrow T_4 = 400 \text{ K}$) :

$$\Delta_r H_3 = \int_{373K}^{400K} n C_p(H_2O)_{vap} dT$$

$$Q_p = \Delta_r H = \Delta_r H_1 + \Delta_r H_2 + \Delta_r H_3$$

$$\Delta_r H = \int_{298K}^{373K} n C_p(H_2O)_{Liq} dT + L_{vap} + \int_{373K}^{400K} n C_p(H_2O)_{vap} dT \quad \text{avec } n=1$$

$$Q_p = \Delta_r H = \int_{298K}^{373K} C_p(H_2O)_{Liq} dT + L_{vap} + \int_{373K}^{400K} C_p(H_2O)_{vap} dT$$

III.3. Enthalpie de formation

III.3.1. Définition : L'enthalpie de formation d'un composé est égale à la variation d'enthalpie accompagnant la réaction de formation, à pression constante, d'une mole de ce composé à partir de ses éléments.

Exemple : L'enthalpie de formation de l'alcool éthylique (C_2H_5OH) est la variation d'enthalpie lors de la réaction suivante, effectuée à partir de ses éléments C, O, H à pression constante.



III.3.2. Enthalpie standard de formation

Un corps est à l'**état standard** lorsqu'il est pris à l'état pur, sous la pression d'une atmosphère ($P = 1 \text{ atm}$) et à la température standard de 25 °C ($T = 298 \text{ K}$).

Définition : L'enthalpie standard de formation ($\Delta_f H^0_{298}$) d'un composé A est la variation de l'**enthalpie de la réaction de formation d'une mole de A, à partir de ses éléments, corps simples pris dans leur état le plus stable.**

Exemple : L'enthalpie standard de formation de CO_2 est notée : $\Delta_f H^0_{298} = -94 \text{ kcal/mol}$

Elle correspond à la réaction : $C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)}$

Par convention, l'enthalpie standard de formation de ses éléments et des corps simples est nulle.

$$\Delta_f H^0_{298} (O_2) = 0, \quad \Delta_f H^0_{298} (C) = 0$$

Si $\Delta_f H^0_{298}$ d'un composé est négative, le composé est le plus stable que ses éléments.

CO_2 est plus stable que C et O.

Entre plusieurs composés, le plus stable est celui correspondant à $\Delta_f H^\circ_{298}$ la plus faible.

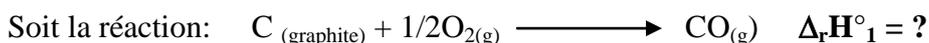
Composés	Ethane	Ethylène	Acétylène
$\Delta_f H^\circ_{298}$ (kcal/mol)	-24.82	+ 12.50	+ 54.19

L'éthane est alors le plus stable parmi les trois composés.

III. 4. Détermination indirecte des chaleurs de réaction

La connaissance des enthalpies de formation permet de déterminer les variations d'enthalpie accompagnant les réactions sans qu'il soit nécessaire d'en effectuer une mesure directe.

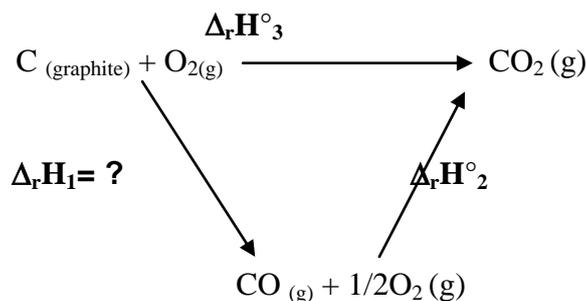
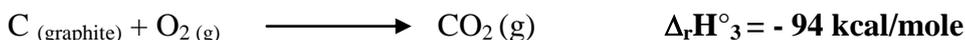
Exemple: Soit à déterminer la variation d'enthalpie $\Delta_r H_1$ de la réaction d'oxydation du carbone en oxyde de carbone :



Cette réaction est suivie de l'oxydation de l'oxyde de carbone :



Le bilan de ces deux réactions est:



Comme l'enthalpie H est une fonction d'état, on aura alors:

$$\Delta_r H^\circ_3 = \Delta_r H^\circ_1 + \Delta_r H^\circ_2$$

$$\Delta_r H^\circ_1 = \Delta_r H^\circ_3 - \Delta_r H^\circ_2$$

$$\Delta_r H^\circ_1 = -94 - (-67,6)$$

$$\Delta_r H^\circ_1 = - 26,4 \text{ kcal/mole}$$

III. 5. Détermination des chaleurs de réaction à partir des enthalpies de formation (Loi de Hess)

Définition : La variation d'enthalpie standard d'une réaction chimique (ΔH_r°) est égale à la somme des enthalpies de formation des produits moins celles des réactifs qu'on peut exprimer par la relation générale suivante dite la **Loi de HESS** et donnée par l'expression :

$$\Delta H_r^\circ_{298} = \sum \Delta H_f^\circ_{298} (\text{Produits}) - \sum \Delta H_f^\circ_{298} (\text{réactifs})$$

Exemple : On considère la réaction suivante réalisée dans les conditions standards à 298 K :



Données : $\Delta_f H^\circ_{298}(\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{liq})}) = -57.04 \text{ kcal/mol}$

$$\Delta_f H^\circ_{298}(\text{CO}_2(\text{g})) = -94.05 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta_f H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}) = -68.32 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta_r H^\circ_{298} = \sum \Delta_f H^\circ_{298}(\text{Produits}) - \sum \Delta_f H^\circ_{298}(\text{réactifs})$$

$$\Delta_r H^\circ_{298} = [\Delta_f H^\circ_{298}(\text{CO}_2(\text{g})) + 2\Delta_f H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})})] - [\Delta_f H^\circ_{298}(\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{liq})}) + 3/2\Delta_f H^\circ_{298}(\text{O}_2)]$$

$$\Delta_r H^\circ_{298} = [-94.05 + 2(-68.32)] - [-57.04 + 0]$$

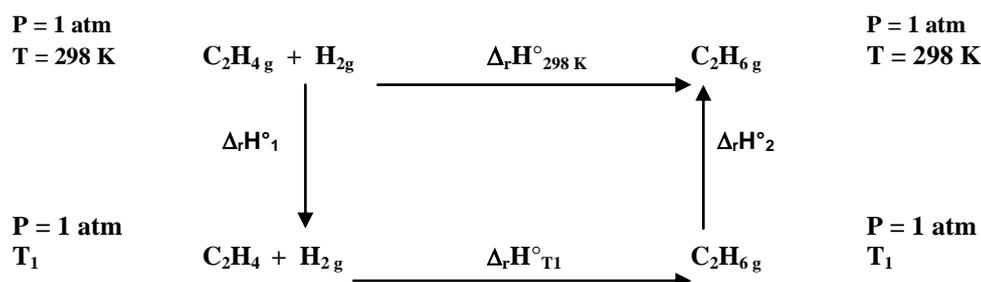
$\Delta_r H^\circ_{298} = -173.65 \text{ kcal/mol} < 0 \Rightarrow$ Réaction exothermique.

III.6- Calcul des chaleurs de réaction à différentes températures (Loi de Kirchhoff):

Nous prenons comme exemple le calcul d'une chaleur de réaction à pression constante correspondant à une température quelconque, connaissant la chaleur de réaction à 298K.

Exemple : Hydrogénation de l'éthylène en éthane à température T_1 effectuée à pression constante.

Construisons un cycle :



L'enthalpie étant une fonction d'état, on peut écrire:

$$\Delta_r H^\circ_{298\text{K}} = \Delta_r H^\circ_1 + \Delta_r H^\circ_{T1} + \Delta_r H^\circ_2$$

$$\Delta_r H^\circ_1 = \int_{298\text{K} \rightarrow T1} (C_{P(\text{C}_2\text{H}_4)} dT + \int_{298\text{K} \rightarrow T1} C_{P(\text{H}_2)} dT$$

$$\Delta_r H^\circ_1 = \int_{298\text{K} \rightarrow T1} (C_{P(\text{C}_2\text{H}_4)} + C_{P(\text{H}_2)}) dT$$

$$\Delta_r H^\circ_2 = \int_{T1 \rightarrow 298\text{K}} (C_{P(\text{C}_2\text{H}_6)} dT = - \int_{298\text{K} \rightarrow T1} (C_{P(\text{C}_2\text{H}_6)} dT \quad \text{on aura alors:}$$

$$\Delta_r H^\circ_{T1} = \Delta_r H^\circ_{298\text{K}} - (\Delta_r H^\circ_1 + \Delta_r H^\circ_2)$$

$$\Delta_r H^\circ_{T1} = \Delta_r H^\circ_{298\text{K}} - [\int_{298\text{K} \rightarrow T1} (C_{P(\text{C}_2\text{H}_4)} + C_{P(\text{H}_2)}) dT + \int_{T1 \rightarrow 298\text{K}} (C_{P(\text{C}_2\text{H}_6)} dT)]$$

Sachant que : $\int_{T1 \rightarrow 298\text{K}} (C_{P(\text{C}_2\text{H}_6)} dT = - \int_{298\text{K} \rightarrow T1} (C_{P(\text{C}_2\text{H}_6)} dT$

alors
$$\Delta_r H^\circ_{T1} = \Delta_r H^\circ_{298\text{K}} - [\int_{298\text{K} \rightarrow T1} (C_{P(\text{C}_2\text{H}_4)} + C_{P(\text{H}_2)}) dT - \int_{298\text{K} \rightarrow T1} (C_{P(\text{C}_2\text{H}_6)} dT)]$$

$$\Delta_r H^\circ_{T1} = \Delta_r H^\circ_{298\text{K}} - [\int_{298\text{K} \rightarrow T1} (C_{P(\text{C}_2\text{H}_4)} + C_{P(\text{H}_2)} - C_{P(\text{C}_2\text{H}_6)}) dT]$$

$$\Delta_r H^\circ_{T1} = \Delta_r H^\circ_{298\text{K}} + \int_{298\text{K}}^{T1} [C_{P(\text{C}_2\text{H}_6)} - (C_{P(\text{C}_2\text{H}_4)} + C_{P(\text{H}_2)})] dT$$

$$\Delta C_P = [C_{P(\text{C}_2\text{H}_6)} - (C_{P(\text{C}_2\text{H}_4)} + C_{P(\text{H}_2)})]$$

$$\text{Posons : } \Delta C_p = \sum C_p (\text{produits}) - \sum C_p (\text{réactifs})$$

$$\Delta_r H_{T1}^\circ = \Delta_r H^\circ_{298} + \int_{298K}^T \Delta C_p dT$$

1^{ère} loi de Kirchhoff

De la même manière, on aura :

$$\Delta C_v = \sum C_v (\text{produits}) - \sum C_v (\text{réactifs})$$

$$\Delta U_T = \Delta U^\circ_{298} + \int_{298K}^T \Delta C_v dT$$

2^{ème} loi de Kirchhoff

Exemple. 1-Déterminer la variation d'enthalpie standard et la variation d'énergie interne de la réaction suivante : $\text{MgCO}_3 (\text{s}) \longrightarrow \text{MgO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

2- Calculer la variation d'enthalpie de la réaction à 1000K.

Les données sont résumées dans le tableau suivant :

Corps	MgO	CO ₂	MgCO ₃
ΔH°_{298} (Kcal/mole)	-143,70	-94,07	-262,00
C _p (cal/mole K)	10,18	10,55	18,62

Appliquons la loi de Hess : $\Delta H_r^\circ_{298} = \sum \Delta H_f^\circ_{298} (\text{Produits}) - \sum \Delta H_f^\circ_{298} (\text{réactifs})$

$$\Delta H^\circ_R = \Delta H^\circ_{298} (\text{MgO}) + \Delta H^\circ_{298} (\text{CO}_2) - \Delta H^\circ_{298} (\text{MgCO}_3)$$

$$\Delta H^\circ_R = -143.70 - 94.07 + 262.00$$

$$\underline{\Delta H^\circ_R = 24.23 \text{ Kcal/mole} = 24.23 \cdot 10^3 \text{ cal/mole}} \quad 1 \text{ Kcal} = 10^3 \text{ cal}$$

$$\Delta H_R = \Delta U + \Delta (P.V) \quad \text{comme } \Delta(PV) = RT\Delta n$$

$$\Delta U_R = \Delta H_R - RT\Delta n$$

$$\Delta n = n(\text{CO}_2) = 1 \text{ mole, } R = 1.987 \text{ cal/mol.K et } T = 298\text{K}$$

$$\Delta U_R = 24.23 \times 10^3 - 1.987 \times 298 \times 1 = 23634 \text{ cal/mole} = 23.634 \text{ Kcal/mole}$$

$$\Delta U_R = 23.634 \text{ Kcal/mole}$$

$$\Delta H_{1000K} = \Delta H^\circ_{298} + \int_{298K}^{1000K} \Delta C_p dT$$

$$\Delta C_p = C_p (\text{MgO}) + C_p (\text{CO}_2) - C_p (\text{MgCO}_3)$$

$$\Delta C_p = 10,18 + 10,55 - 18,62 = 2.11 \text{ cal/mole.K} \quad \underline{\Delta C_p = 2.11 \text{ cal/mole K}}$$

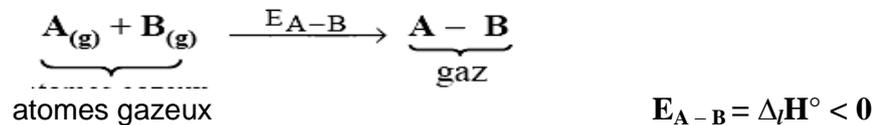
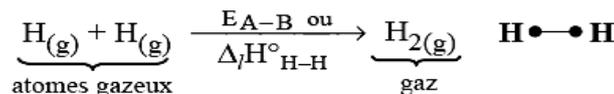
$$\Delta H_{1000K} = \Delta H^\circ_{298} + \int_{298K}^{1000K} \Delta C_p dT$$

$$\Delta H_{1000K} = 24.23 \times 10^3 + 2.11 [1000-298] = 21172 \text{ cal/mole} = 21.172 \cdot 10^3 \text{ Kcal/mole}$$

$$\Delta H_{1000K} = 21.172 \text{ kcal/mole}$$

III.7. Energie de liaison**III.7.1- Energie d'une liaison covalente :**

L'énergie d'une liaison covalente est l'énergie libérée (donc < 0) au cours de la formation d'une liaison covalente entre deux atomes pris à l'état gazeux, sous une pression de 1 atm et à $T = 298\text{K}$. Elle est notée : $\Delta_f H^\circ_{298\text{K}}$ dans les conditions standards. Une énergie de liaison est toujours négative.

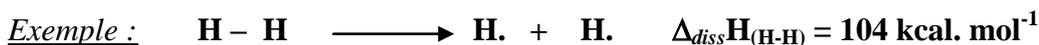
**Exemple :**

$$\Delta_f H^\circ_{\text{H-H}} = -104 \text{ kcal/mol}$$

L'énergie de dissociation correspond à la réaction inverse, c'est-à-dire à une rupture homolytique ou radicalaire. Elle est toujours positive.



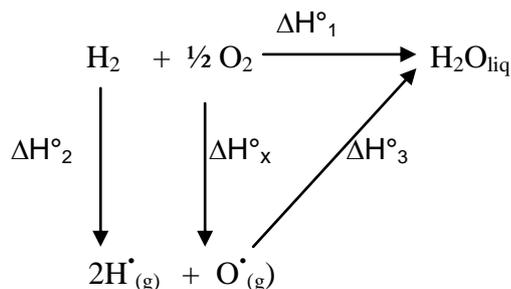
L'énergie de dissociation est égale en valeur absolue à l'énergie de la liaison A-B et de signe opposé.



Dans le cas des molécules poly-atomiques, on admet que la variation d'enthalpie de la réaction de formation de ces molécules (à l'état gazeux) est égale à la somme des énergies des liaisons formées.

Exemple : Soit la molécule H_2O :

Calculons l'énergie d'une liaison O – H dans la molécule d'eau (H-O-H)



On donne : $\Delta H^\circ_1 = -67.8 \text{ kcal/mole}$, $\Delta H^\circ_2 = 104.2 \text{ kcal/mole}$, $\Delta H^\circ_3 = \frac{1}{2} 117 \text{ kcal/mole}$

$$\Delta H^\circ_1 = \Delta H^\circ_2 + \Delta H^\circ_3 + \Delta H^\circ_x \quad (1^{\text{ier}} \text{ principe})$$

$$\Delta H^\circ_x = \Delta H^\circ_1 - (\Delta H^\circ_2 + \Delta H^\circ_3)$$

$$\Delta H^\circ_x = -67.8 - (104.2 + \frac{1}{2} 117)$$

$$\Delta H^\circ_x = -230.5 \text{ kcal/mole}$$

$$\Delta H^\circ_x = \Delta_f H^\circ_{298(\text{H}_2\text{O})_{\text{liq}}} = 2\Delta_f H^\circ_{(\text{O-H})} = -230.5 \text{ kcal/mole}$$

$$\Delta_f H^\circ_{(\text{O-H})} = -230.5/2 = -115 \text{ kcal/mole}$$

III.7.2. Distinction entre énergie de liaison et enthalpie de formation :

Il est important de souligner la différence entre énergie de liaison et enthalpie de formation.

Exemple: Energie de la liaison H — Cl

L'énergie de liaison correspond à la formation de HCl à partir des atomes H et Cl :



L'enthalpie de formation correspond à la formation de HCl à partir des molécules H₂ et Cl₂ :



La formation de 2 moles de HCl à partir d'une mole H₂ et d'une mole Cl₂ implique :

1) Rupture des liaisons H-H et Cl-Cl dans les réactifs :



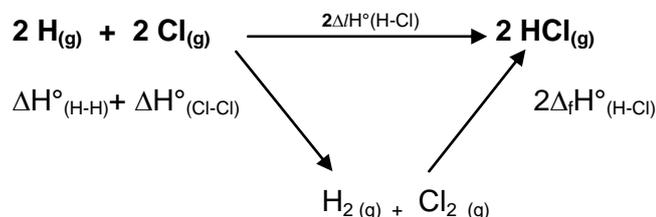
2) La formation de 2 moles de HCl à partir des atomes H et Cl :



Exemple : Calcul de l'énergie de la liaison H—Cl

Imaginons 2 processus différents pour passer de l'état initial (2H + 2Cl) à l'état final (2HCl) :

- Processus direct : formation de HCl à partir des atomes H et Cl.
- Processus indirect :

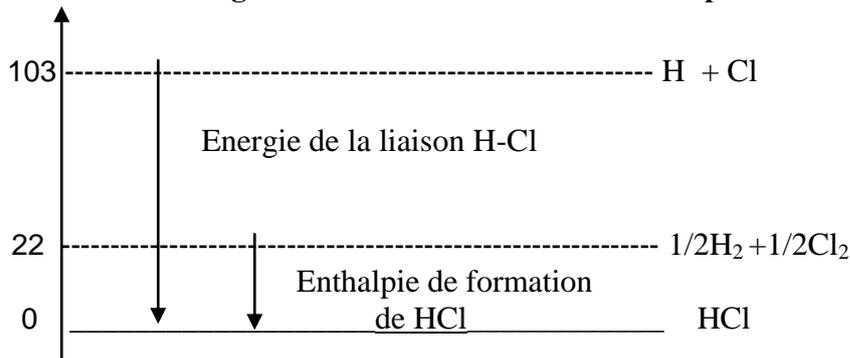


$$2\Delta_f H^\circ_{(\text{H-Cl})} = \Delta H^\circ_{(\text{H-H})} + \Delta H^\circ_{(\text{Cl-Cl})} + 2\Delta_f H^\circ_{(\text{H-Cl})}$$

$$2\Delta_f H^\circ_{(\text{H-Cl})} = -104 - 58 - 2 \times 22 = -206 \text{ kcal}$$

$$\Delta_f H^\circ_{(\text{H-Cl})} = -103 \text{ kcal}$$

Comparaison de l'énergie de la liaison H-Cl et de l'enthalpie de formation de HCl



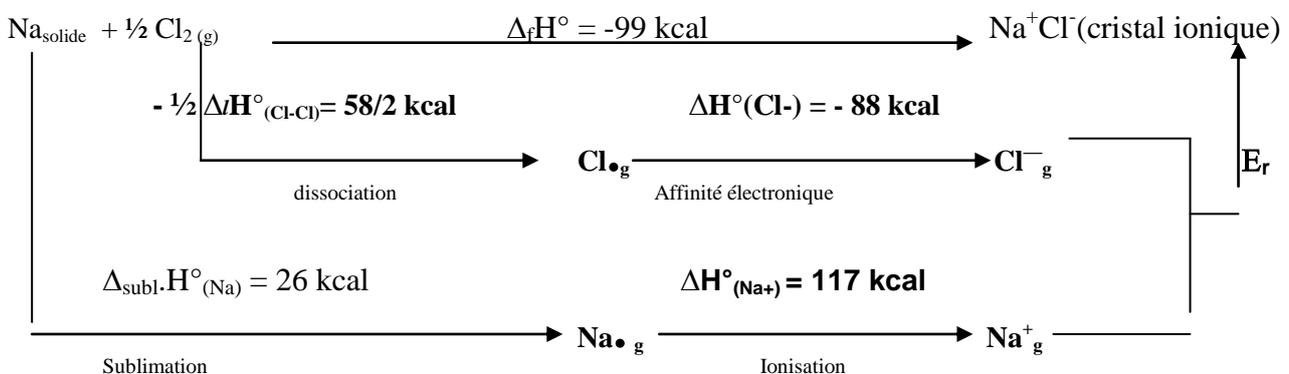
III.8- Energie d'une liaison ionique (énergie réticulaire)

L'énergie réticulaire d'un cristal ionique est l'énergie de formation d'une mole de cristal à partir de ses ions pris à l'état gazeux.

Exemple : Calcul de l'énergie réticulaire de NaCl :

L'énergie réticulaire E_r peut être calculée à partir de données thermodynamiques par un processus cyclique appelé: **cycle de Born-Haber**.

Un processus direct conduit au cristal ionique Na^+Cl^- en partant de sodium solide de chlore moléculaire gazeux.



Cycle de Born-Haber

$$\Delta H^{\circ}_1 = \Delta_{\text{subl.}}H^{\circ}(\text{Na}) - \frac{1}{2} \Delta_f H^{\circ}(\text{Cl-Cl}) = 55 \text{ kcal}$$

$$\Delta H^{\circ}_2 = \Delta H^{\circ}(\text{Na}^+) + \Delta H^{\circ}(\text{Cl}^-) = 29 \text{ kcal}$$

$$\Delta_f H^{\circ} = \Delta H^{\circ}_1 + \Delta H^{\circ}_2 + E_r \Rightarrow E_r = \Delta_f H^{\circ} - \Delta H^{\circ}_1 - \Delta H^{\circ}_2 = -99 - 55 - 29$$

$E_r = -183 \text{ kcal / mole} < 0 \implies \text{NaCl (s) est stable.}$