

3.1. Introduction :

La thermochimie est une partie de la thermodynamique qui étudie les phénomènes thermiques qui accompagnent les réactions chimiques.

Certaines réactions peuvent dégager de la chaleur, elles sont exothermiques et d'autres en absorbent, elles sont endothermiques.

3.2. Chaleur de réaction :

Considérons un système fermé, siège d'une réaction chimique supposée totale :



À volume constant, la quantité de chaleur est égale à l'énergie calorifique échangée avec le milieu extérieur : $Q_v = \Delta U$ (ΔU : l'énergie interne)

De même : à $P = \text{cste}$: la chaleur de cette réaction est égale à l'énergie calorifique échangée avec le milieu extérieur : $Q_p = \Delta H$ (ΔH : l'enthalpie)

Généralement, les réactions chimiques sont réalisées à $p = \text{cste}$

Si : $\Delta H < 0 \longrightarrow$ la réaction est exothermique.

Si : $\Delta H > 0 \longrightarrow$ la réaction est endothermique.

Relation entre ΔH et ΔU :

$H = U + PV \implies \Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$; pour un gaz parfait $PV = nRT$, en remplaçant PV par son expression, on obtient $\Delta H = \Delta U + \Delta(nRT) \implies \Delta H = \Delta U + \Delta nRT$

La relation entre l'enthalpie et l'énergie interne est sous la forme :

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT \quad \text{avec } \Delta n_g = \sum n_j (\text{produits gazeux}) - \sum n_i (\text{réactifs gazeux})$$

Pour pouvoir comparer entre les chaleurs des différentes réactions, il est nécessaire de préciser les conditions dans lesquelles ces réactions sont effectuées. On définit alors l'enthalpie standard de réaction ΔH°_R pour chaque réaction qui présente la variation d'enthalpie accompagnant la réaction dans les **conditions standards**.

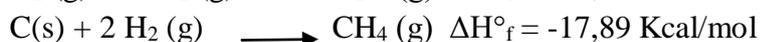
3.3. Définitions

1. Etat standard : est l'état physique sous lequel tout corps pur est le plus stable. Un corps est à l'état standard lorsqu'il est pris sous $P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 0,9872 \text{ atm} = 750 \text{ mmHg}$ et à température T (généralement $T = 25^\circ\text{C}$).

2. Energie interne et enthalpie standard : l'énergie interne ΔU et enthalpie ΔH standard caractérisent un corps dans son état standard $P^\circ = 1 \text{ bar}$, on les note ΔU° et ΔH° .

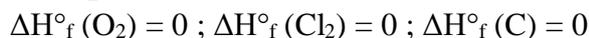
3. Enthalpie standard de formation : c'est la variation d'enthalpie accompagnant la formation d'une mole de composé à partir de ces éléments à l'état standard, à une température donnée, généralement 298 K.

Exemple :



4. Enthalpie de formation standard des corps simples : enthalpie de formation standard des corps simples est par définition nulle : $\Delta H^\circ_f(\text{corps simple}) = 0$

Exemple :



5. Enthalpie de changement de phase : elle correspond à la chaleur latente L de changement d'état si la température donnée est celle du changement d'état.

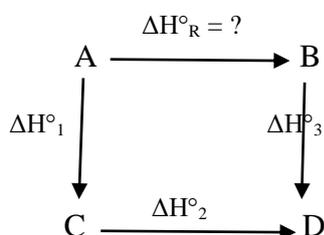
Exemple :



3.4. Détermination des enthalpies : Loi de HESS

a) Méthode indirecte :

Lorsqu'on peut remplacer une réaction globale par une suite de réactions se produisant à la même température, la variation d'enthalpie globale est la somme des variations d'enthalpies des réactions composant.

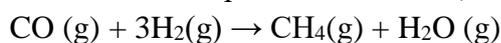


$$\Delta H^\circ_R = \Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2 + \Delta H^\circ_3 \quad \Delta H^\circ_R = \sum \Delta H^\circ_i$$

Loi de Hess : « La chaleur d'une réaction chimique ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système chimique, elle est indépendante du nombre et de la nature des réactions intermédiaires »

Exercice :

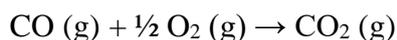
Calculer l'enthalpie standard $\Delta H^\circ_{R, 298K}$ de la réaction suivante :



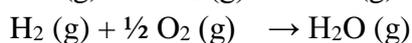
a) En déduire la valeur de l'énergie interne $\Delta U^\circ_{R, 298K}$ de la même réaction.

b) Cette réaction est-elle endothermique ou exothermique?

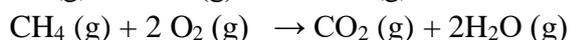
On donne les enthalpies standards des réactions de combustion $\Delta H^\circ_{R, 298K}$ de CO, de H₂ et de CH₄ :



$$\Delta H^\circ_{R, 298K} (1) = -283 \text{ kJ}$$



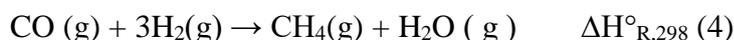
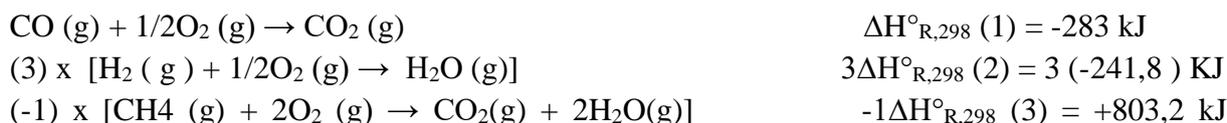
$$\Delta H^\circ_{R, 298K} (2) = -241,8 \text{ kJ}$$



$$\Delta H^\circ_{R, 298K} (3) = -803,2 \text{ kJ}$$

L'enthalpie $\Delta H^\circ_{R, 298K}$ de la réaction :

Méthode algébrique : Il faut combiner ces réactions et leurs équations respectives de façon à obtenir la réaction voulue.



$$\Delta H^\circ_{\text{R},298} (4) = \Delta H^\circ_{\text{R},298} (1) + 3\Delta H^\circ_{\text{R},298} (2) - \Delta H^\circ_{\text{R},298} (3)$$

$$\Delta H^\circ_{\text{R},298} (4) = -283 + 3 (-241,8) + 803,2 = -206,23 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{R},298} (4) = -206,23 \text{ KJ}$$

a) L'énergie interne $\Delta H^\circ_{\text{R},298}$ de la réaction :

$$\Delta H^\circ_{\text{R},298} = \Delta U^\circ_{\text{R},298} + \Delta n_g RT;$$

Δn_g est la variation des coefficients stœchiométriques des composés des produits et celui des réactifs gazeux.

$$\Delta n_g = \sum n_j (\text{produits gazeux}) - \sum n_i (\text{réactifs gazeux})$$

$$\Delta n_g = 2 - 4 = -2$$

$$\Delta U^\circ_{\text{R},298} = -206,23 - (8,31/1000) \cdot (298) \cdot (-2) = -201,28 \text{ kJ}$$

$$\Delta U^\circ_{\text{R},298} = -201,28 \text{ KJ}$$

b) La réaction est exothermique car $\Delta H^\circ_{\text{R},298} (4) < 0$

b) Méthode directe :

- **Détermination des chaleurs de réaction à partir des enthalpies de formations des composés :**

Considérons la réaction suivante : $aA + bB \longrightarrow cC + dD$, La connaissance des enthalpies de formation des produits et des réactifs permette de déterminer l'enthalpie de la réaction :

$$\Delta H^\circ_{\text{R},298} = [(c \Delta H^\circ_f(\text{C}) + d \Delta H^\circ_f(\text{D})) - (a \Delta H^\circ_f(\text{A}) + b \Delta H^\circ_f(\text{B}))]$$

Dans le cas général :

$$\Delta H^\circ_{\text{R},298} = \sum v_j \Delta H^\circ_{f,298\text{K}} (\text{produits}) - \sum v_i \Delta H^\circ_{f,298\text{K}} (\text{réactifs})$$

Ou v_i et v_j sont les coefficients stœchiométriques des réactifs et des produits de la réaction

Exercice :

Calculer la chaleur de combustion $\Delta H^\circ_{\text{R},298\text{K}}$ de l'acide oxalique solide ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4, \text{s}$) à 25°C et la pression atmosphérique, en utilisant les enthalpies molaires standards de formation.

Sachant que : $\Delta H^\circ_{f,298}(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4, \text{s}) = -1822,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ $\Delta H^\circ_{f,298}(\text{CO}_2, \text{g}) = -393 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\Delta H^\circ_{f,298}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

La réaction de combustion de l'acide oxalique :



Pour calculer la chaleur de combustion de l'acide oxalique solide $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 (\text{s})$, on applique la loi de Hess

$$\Delta H^\circ_{\text{R},298} = \sum v_j \Delta H^\circ_{f,298\text{K}} (\text{produits}) - \sum v_i \Delta H^\circ_{f,298\text{K}} (\text{réactifs})$$

$$\Delta H^\circ_{\text{R},298} = [(2 \Delta H^\circ_{f,298}(\text{CO}_2) + \Delta H^\circ_{f,298}(\text{H}_2\text{O})) - (\Delta H^\circ_{f,298}(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) + 1/2 \Delta H^\circ_{f,298}(\text{O}_2))]$$

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

$$\Rightarrow \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{O}_2) = 0$$

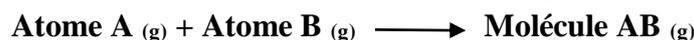
$$\Delta H_{R,298}^{\circ} = 2(-392,9) + (-284,2) - (-1822,2) = 752,2 \text{ kJ}$$

- **Détermination de l'enthalpie de la réaction à partir des énergies de formation des liaisons :**

- **Energie de liaison (Enthalpie de formation d'une liaison chimique) :**

C'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 25°C.

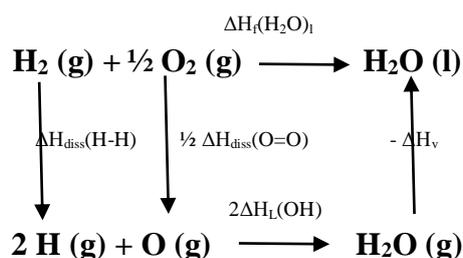
Elle est notée $\Delta H_{\text{L}}^{\circ}$ dans les conditions standards ; $\Delta H_{\text{L}}^{\circ}$ s'exprime en cal/mol ou J/mol.



De même, on définit l'énergie de dissociation qui correspond à l'énergie pour rompre une liaison covalente. Elle est égale en valeur absolue à l'énergie nécessaire de liaison mais de sens opposé. $\Delta H_{\text{diss}}^{\circ} = -\Delta H_{\text{L}}^{\circ}$

- **Calculs des énergies de liaison :**

Calculer l'énergie de liaison O-H (ΔH_{L}) dans la molécule H_2O (g), on donne $\Delta H_{\text{f}}(\text{H}_2\text{O})_1$



Pour un cycle $\Delta H_{\text{T}} = \sum \Delta H_i = 0$

$$\Delta H_{\text{diss}}(\text{H-H}) + \frac{1}{2}\Delta H_{\text{diss}}(\text{O=O}) + 2\Delta H_{\text{L}}(\text{OH}) - \Delta H_{\text{v}} - \Delta H_{\text{f}}(\text{H}_2\text{O})_1 = 0$$

$$\Delta H_{\text{L}}(\text{OH}) = \frac{1}{2} [\Delta H_{\text{v}} + \Delta H_{\text{f}}(\text{H}_2\text{O})_1 - \Delta H_{\text{diss}}(\text{H-H}) - \frac{1}{2}\Delta H_{\text{diss}}(\text{O=O})] = -110 \text{ Kcal/mol}$$

- **Calcul de l'enthalpie de réaction à partir des énergies de liaisons :**

Les valeurs moyennes des énergies de liaisons étant connues il sera donc possible de déterminer l'enthalpie d'une réaction chimique quelconque ; elle est égale à la différence entre les énergies des liaisons des molécules des produits et les énergies des liaisons des molécules des réactifs.



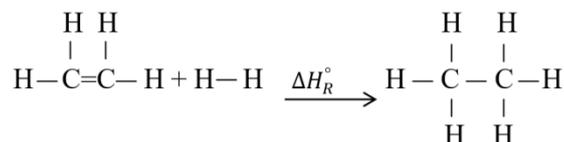
$$\Delta H_{R,298}^{\circ} = (c \sum \Delta H_{\text{L}}(\text{C}) + d \sum \Delta H_{\text{L}}(\text{D})) - (a \sum \Delta H_{\text{L}}(\text{A}) + b \sum \Delta H_{\text{L}}(\text{B}))$$

Dans le cas général :

$$\Delta H_{R,298}^{\circ} = \sum \nu_j \Delta H_{\text{L},298\text{K}}^{\circ}(\text{produits gazeux}) - \sum \nu_i \Delta H_{\text{L},298\text{K}}^{\circ}(\text{réactifs gazeux})$$

Exemple :

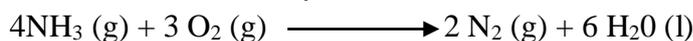




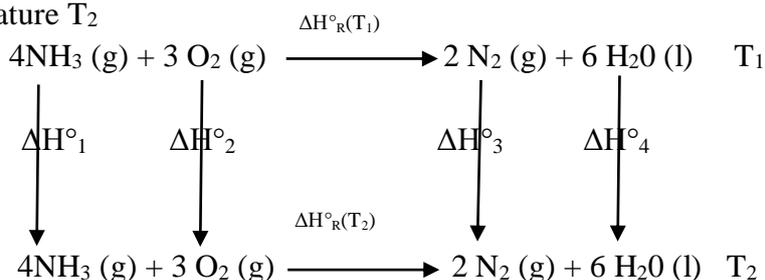
$$\Delta H_{R,298}^\circ = [\Delta H_{L,C-C}^\circ + 6 \Delta H_{L,C-H}^\circ - (\Delta H_{L,C=C}^\circ + 4 \Delta H_{L,C-H}^\circ + \Delta H_{L,H-H}^\circ)]$$

3.5. Effet de la température sur les enthalpies de la réaction : Loi de KIRCHHOFF

Soit la réaction de l'oxydation de l'ammoniac suivante :



Connaissons l'enthalpie de réaction à $T_1 = 25^\circ\text{C}$ et calculons l'enthalpie de cette réaction à une autre température T_2



Pour un cycle $\sum \Delta H_i = 0$

$$\Delta H_R^\circ(T_1) + \Delta H^\circ_3 + \Delta H^\circ_4 - \Delta H^\circ_1 - \Delta H^\circ_2 - \Delta H_R^\circ(T_2) = 0$$

$$\Delta H_R^\circ(T_2) = \Delta H_R^\circ(T_1) + (\Delta H^\circ_3 + \Delta H^\circ_4) - (\Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2)$$

$$\Delta H^\circ_1 = \int_{T_1}^{T_2} n_{\text{NH}_3} c_{p_{\text{NH}_3}} dT \quad \Delta H^\circ_2 = \int_{T_1}^{T_2} n_{\text{O}_2} c_{p_{\text{O}_2}} dT$$

$$\Delta H^\circ_3 = \int_{T_1}^{T_2} n_{\text{N}_2} c_{p_{\text{N}_2}} dT \quad \Delta H^\circ_4 = \int_{T_1}^{T_2} n_{\text{H}_2\text{O}} c_{p_{\text{H}_2\text{O}}} dT$$

$$\Delta H_R^\circ(T_2) = \Delta H_R^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} [(n_{\text{N}_2} c_{p_{\text{N}_2}} + n_{\text{H}_2\text{O}} c_{p_{\text{H}_2\text{O}}}) - (n_{\text{NH}_3} c_{p_{\text{NH}_3}} + n_{\text{O}_2} c_{p_{\text{O}_2}})] dT$$

$$\Delta H_R^\circ(T_2) = \Delta H_R^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p dT$$

$$\text{avec } \Delta c_p = \sum v_j c_{p,j} (\text{produits}) - \sum v_i c_{p,i} (\text{réactifs})$$

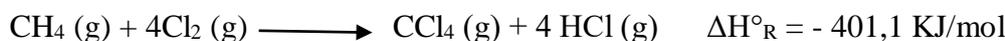
Pour des réactions effectuées à V constant, on a :

$$\Delta U_R^\circ(T_2) = \Delta U_R^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_v dT$$

$$\text{avec } \Delta c_v = \sum v_j c_{v,j} (\text{produits}) - \sum v_i c_{v,i} (\text{réactifs})$$

Exercice :

Soit la réaction suivante réalisée à $T = 298 \text{ K}$ et $P = 1 \text{ atm}$



Calculer l'enthalpie de la réaction à $T = 650 \text{ K}$

Données à T = 298 K

	CH ₄ (g)	Cl ₂ (g)	HCl (g)	CCl ₄ (g)
C _p (J/K.mol)	35,71	33,93	22,12	83,50

$$\Delta H^{\circ}_R(650 \text{ K}) = \Delta H^{\circ}_R(298 \text{ K}) + \int_{T_{298}}^{T_{650}} \Delta c_p \, dT$$

$$\Delta c_p = c_p(\text{CCl}_4) + 4 c_p(\text{HCl}) - c_p(\text{CH}_4) - 4 c_p(\text{Cl}_2) = 191,69 \text{ J/K.mol}$$

$$\Delta H^{\circ}_R(398 \text{ K}) = -333,61 \text{ KJ/mol}$$

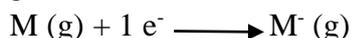
3.6. Enthalpie standard d'ionisation :

L'enthalpie standard d'ionisation d'un atome M est l'enthalpie standard de réaction produisant une mole d'ion M⁺ gazeux à partir d'une mole de M gazeux.



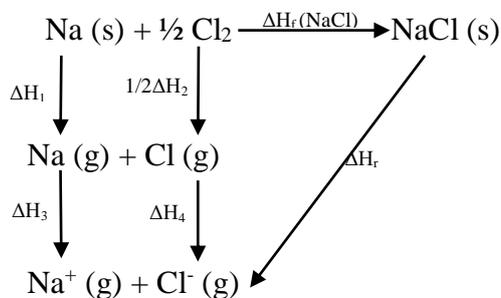
3.7. Enthalpie standard d'attachement électronique :

Est l'enthalpie standard de la réaction produisant une mole d'ion M⁻ à partir d'une mole de M gazeux.



3.8. Energie réticulaire : cycle de BORN-HABER

L'énergie réticulaire ΔH_r est l'énergie nécessaire pour décomposer une mole d'un solide cristallisé en ses constituants en phase gazeuse. Plus ΔH_r est important plus le solide est stable. La technique la plus courante pour calculer l'énergie réticulaire consiste à réaliser un cycle dit de Born-Haber.



ΔH_r : énergie réticulaire

ΔH₁: enthalpie de sublimation de Na

ΔH₂: énergie de dissociation d'une mole de Cl₂ = -énergie de liaison

ΔH₃: énergie d'ionisation, fournir une énergie pour arracher un électron à l'atome de sodium

ΔH₄: enthalpie d'attachement électronique.

Pour un cycle ΔH_T = ∑ΔH_i = 0

$$\Delta H_f(\text{NaCl}) + \Delta H_r - \Delta H_3 - \Delta H_4 - \Delta H_1 - \frac{1}{2} \Delta H_2 = 0$$

$$\Delta H_r = \Delta H_1 + \frac{1}{2} \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 - \Delta H_f(\text{NaCl}) = 768 \text{ KJ/mol}$$

Exercice d'application :

La réaction de combustion du benzène gazeux (C₆H₆) dégage 330 KJ/mol à 298 K.

- a) Ecrire la réaction de combustion
 b) Calculer l'enthalpie de formation de C_6H_6 (g) à 298 K.
 c) Calculer ΔH_f° de C_6H_6 en utilisant les énergies de liaison.

Données à 298 K : $\Delta H_f^\circ (CO_2 (g)) = -393,5 \text{ KJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ (H_2O(l)) = -285,2 \text{ KJ/mol}$;
 $\Delta H_{sub}^\circ (C) = 716 \text{ KJ/mol}$

- a) La réaction de combustion :

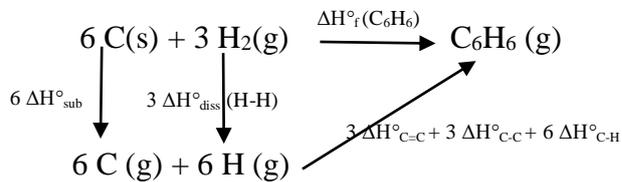


- b) Calcul de l'enthalpie de formation de C_6H_6 (g) à 298 K :

$$\Delta H_R^\circ = 6 \Delta H_f^\circ (CO_2) + 3 \Delta H_f^\circ (H_2O(l)) - \Delta H_f^\circ (C_6H_6 (g)) - 15/2 \Delta H_f^\circ (O_2)$$

$$\Delta H_f^\circ (C_6H_6 (g)) = 6 \Delta H_f^\circ (CO_2) + 3 \Delta H_f^\circ (H_2O(l)) - \Delta H_R^\circ = 83,4 \text{ KJ/mol}$$

- c) Calcul de ΔH_f° de C_6H_6 en utilisant les énergies de liaison :



$$6 \Delta H_{sub}^\circ + 3 \Delta H_{diss}^\circ (H-H) + 3 \Delta H_{C=C}^\circ + 3 \Delta H_{C-C}^\circ + 6 \Delta H_{C-H}^\circ - \Delta H_f^\circ (C_6H_6) = 0$$

$$\Delta H_f^\circ (C_6H_6) = 6 \Delta H_{sub}^\circ + 3 \Delta H_{diss}^\circ (H-H) + 3 \Delta H_{C=C}^\circ + 3 \Delta H_{C-C}^\circ + 6 \Delta H_{C-H}^\circ$$

$$\Delta H_f^\circ (C_6H_6) = 237 \text{ KJ/mol.}$$