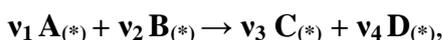


3.1. Introduction :

La thermochimie est une partie de la thermodynamique qui traite les lois de transformations des systèmes avec réactions chimiques. Ces lois nous permettent de déterminer la quantité de chaleur mise en jeu lors d'une réaction chimique.

3.2. Réaction chimique :

La réaction chimique est la transformation d'un système d'un état initial constitué de composés chimiques (réactifs) vers un état final formé de nouveaux composés chimiques (produits). Une réaction chimique s'écrit sous la forme générale suivante :



A et B : sont les réactifs

C et D : sont les produits

v_1, v_2, v_3 et v_4 : sont les coefficients stœchiométriques indiquant le nombre de moles

(*) indique l'état physique (solide (s), liquide (l) ou gaz (g)).

Exemple : combustion du méthane :



Réactifs

produits

(État initial)

(État final)

3.3. Chaleur de la réaction chimique :

La chaleur de la réaction chimique à la température T est l'énergie calorifique échangée avec le milieu extérieur lorsque les réactifs ont réagi pour former les produits.

3.3.1. Chaleur de réaction chimique à volume constant (Q_v) :

D'après le premier principe de la thermodynamique et pour une transformation isochore :

$$\Delta U = Q_v$$

3.3.2. Chaleur de réaction chimique à pression constante (Q_p) :

D'après le premier principe de la thermodynamique et pour une transformation isobare:

$$\Delta H = Q_p$$

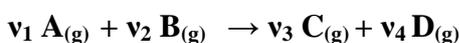
En générale ; $\Delta H \approx \Delta U$; c'est pourquoi on utilise de préférence le terme « **enthalpie de réaction (ΔH)** ».

* $\Delta H < 0$: réaction **exothermique** (la réaction dégage de la chaleur).

* $\Delta H > 0$: réaction **endothermique** (la réaction absorbe de la chaleur).

3.3.3. Relation entre ΔH et ΔU (Q_p et Q_v) :

Soit une réaction chimique effectuée en phase gazeuse à température T :



* Réaction à volume constant : $\Delta U = Q_v$

Chapitre 3 : Application du premier principe de la thermodynamique à la thermochimie

* Réaction à pression constante : $\Delta U = Q_p - P \cdot (V_2 - V_1)$

D'après la 1^{ère} loi de Joule, l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température. ΔU est donc la même ; pour une transformation à $V = \text{constant}$ et à $P = \text{constante}$, lorsque ces deux réactions sont effectuées à la même température.

On a donc :

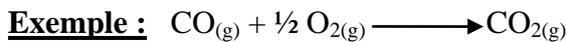
$$Q_V = Q_P - P(V_2 - V_1) \rightarrow Q_P = Q_V + (P \cdot V_2 - P \cdot V_1)$$

Et pour un gaz parfait : $PV = nRT$; c'est-à-dire :

$$P \cdot V_1 = n_{\text{réactifs}} RT = (\nu_1 + \nu_2)RT \quad ; \text{et} ; \quad P \cdot V_2 = n_{\text{produits}} RT = (\nu_3 + \nu_4)RT$$

$$\text{D'où} : Q_P = Q_V + \Delta n \cdot RT \quad ; \text{et donc} ; \quad \Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot RT$$

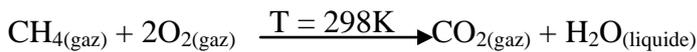
$$\text{Avec} : \Delta n = \sum n_{\text{(produits gazeux)}} - \sum n_{\text{(réactifs gazeux)}} = \sum \nu_j \text{(produits gazeux)} - \sum \nu_i \text{(réactifs gazeux)}$$



$$\Delta H = - 67.6 \text{ Kcal} \quad \Delta n = 1 - 1 - 1/2 = - 0.5$$

$$\Delta U = - 67.6 + 0.5 \cdot 2 \cdot 298 \cdot 10^{-3} = - 67.3 \text{ Kcal}$$

Exemple: La combustion du méthane dégage, à volume constant, 2000 KJ à 25°C. Déduire l'enthalpie de réaction.



$$\Delta U = - 2000 \text{ KJ} \quad ; \text{et} ; \quad \Delta n = 1 - 1 - 2 = - 2$$

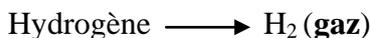
$$\text{D'où} : \Delta H = - 2 \cdot 10^6 - 2 \cdot 8.314 \cdot 298 = - 2004955.144 \text{ J} = -2004.95 \text{ KJ}$$

3.4. Etat standard –Enthalpie standard de formation :

3.4.1. Etat standard :

L'état standard est l'état physique le plus stable de tout corps pur sous la pression de **1 atm** et une température de **298K**.

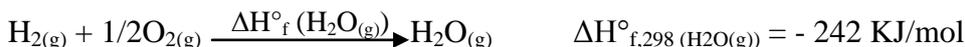
Exemples : à $T=298\text{K}$ et $P=1\text{atm}$



3.4.2. Enthalpie standard de formation (ΔH_f°) :

Est la variation d'enthalpie accompagnant la formation d'une mole de composé à partir de ses éléments à l'état de corps simples sous **P = 1atm**, et, **T=298K**.

Exemple :



Remarque

L'enthalpie standard de formation (ΔH_f°) d'un élément (corps simple) dans son état standard est nulle : **$\Delta H_f^\circ(\text{corps simple}) = 0$**

Exemples : $\Delta H_{f(\text{O}_2)}^\circ = 0 \text{ KJ/mol}$, $\Delta H_{f(\text{H}_2)}^\circ = 0 \text{ KJ/mol}$, $\Delta H_{f(\text{C})}^\circ = 0 \text{ KJ/mol}$

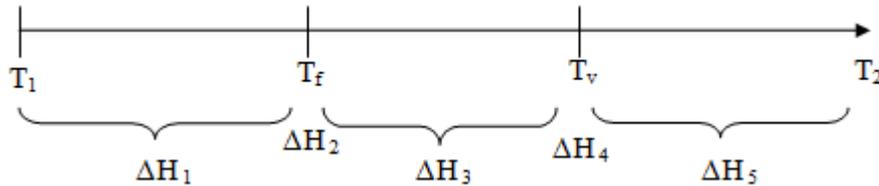
3.5. Enthalpie de changement d'état physique :

On appelle enthalpie de changement d'état à une température T l'enthalpie (ΔH°_R) de la réaction : $A_{(état\ 1)} \rightarrow A_{(état\ 2)}$

Exemple : $H_2O_{(l)} \rightarrow H_2O_{(g)}$

$$\Delta H^\circ_{\text{vaporisation}} = \Delta H^\circ_{f(H_2O(g))} - \Delta H^\circ_{f(H_2O(l))} = -241,83 + 285,84 = 44 \text{ KJ/mol}$$

***Calcul de ΔH lors d'un chauffage d'un corps pur :**



La variation d'enthalpie d'une mole d'un corps pur passant de la température T_1 à la température T_2 en subissant une fusion et une vaporisation s'écrit :

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_f} n \cdot c_{P(\text{solide})} \cdot dT + n \cdot \Delta H^\circ_f + \int_{T_f}^{T_v} n \cdot c_{P(\text{liquide})} \cdot dT + n \cdot \Delta H^\circ_v + \int_{T_v}^{T_2} n \cdot c_{P(\text{gaz})} \cdot dT$$

T_f : température de fusion.

T_v : température de vaporisation.

3.6. Détermination de l'enthalpie molaire standard de réaction chimique :

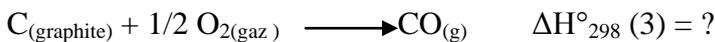
a) Utilisation des enthalpies de réaction (méthode algébrique ou indirecte) :

La méthode algébrique consiste à combiner les réactions données de façon à obtenir la réaction voulue.

Exemple :



Quelle est l'enthalpie standard de la réaction (3) ?



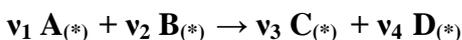
Remarquons qu'en soustrayant l'équation (1) de l'équation (2), on obtient l'équation (3),

$$\text{Donc : } \Delta H^\circ_{298}(1) - \Delta H^\circ_{298}(2) = \Delta H^\circ_{298}(3)$$

$$\text{D'où : } -393,13 + 282,69 = -110,44 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \Delta H^\circ_{298}(3) = -110,44 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

b) Utilisation des enthalpies de formation (loi de HESS) :

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 :



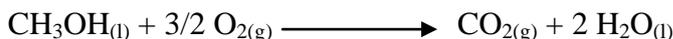
La loi de HESS donne :

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

Chapitre 3 : Application du premier principe de la thermodynamique à la thermochimie

$$\Delta H^{\circ}_{R,298} = (v_3 \cdot \Delta H^{\circ}_{f,C} + v_4 \cdot \Delta H^{\circ}_{f,D}) - (v_1 \cdot \Delta H^{\circ}_{f,A} + v_2 \cdot \Delta H^{\circ}_{f,B})$$

Exemple:



$$\Delta H^{\circ}_{298,f}(\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}) = -57,04 \text{ Kcal/mol} ; \Delta H^{\circ}_{298,f}(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = -68,32 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H^{\circ}_{298,f}(\text{CO}_{2(g)}) = -94,05 \text{ Kcal/mol} ; \Delta H^{\circ}_{298,f}(\text{O}_{2(g)}) = 0 \text{ Kcal/mol}$$

D'après la loi de Hess : $\Delta H^{\circ}_{R,T} = \sum (v_i \cdot \Delta H^{\circ}_{f,i})_{\text{produits}} - \sum (v_j \cdot \Delta H^{\circ}_{f,j})_{\text{réactifs}}$

$$\begin{aligned} \Delta H^{\circ}_{R,298} &= \Delta H^{\circ}_{298,f}(\text{CO}_{2(g)}) + 2 \cdot \Delta H^{\circ}_{298,f}(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) - \Delta H^{\circ}_{298,f}(\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}) - 3/2 \cdot \Delta H^{\circ}_{298,f}(\text{O}_{2(g)}) \\ &= -94,05 + 2 \cdot (-68,32) - (-57,04) - 3/2 \cdot (0) = -173,65 \text{ Kcal} \end{aligned}$$

c) Utilisation des enthalpies de formation des liaisons:

* Enthalpie (énergie) de liaison:

Est l'énergie libérée au cours de la formation d'une liaison entre deux atomes pris à l'état gazeux. La réaction de formation d'une liaison s'écrit comme suit :



Elle est toujours négative ($\Delta H^{\circ}_{f,A-B} < 0$).

* Enthalpie (énergie) de dissociation :

Elle correspond à la réaction de dissociation de la liaison covalente A-B :



($\Delta H^{\circ}_{\text{diss},A-B} > 0$; $\Delta H^{\circ}_{\text{diss},A-B} = | \Delta H^{\circ}_{f,A-B} |$); car il faut fournir de l'énergie pour casser la liaison.

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

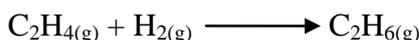
La loi de HESS permet de calculer aussi la variation d'enthalpie d'une réaction chimique à partir des enthalpies de formation des liaisons des différents constituants.



La loi de HESS donne :

$$\Delta H^{\circ}_{R,298} = \sum (v_i \cdot \Delta H^{\circ}_{f,\text{liaison}})_{\text{produits}} - \sum (v_j \cdot \Delta H^{\circ}_{f,\text{liaison}})_{\text{réactifs}}$$

Exemple 1:



$$\Delta H^{\circ}_{f,C-C} = -83 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H^{\circ}_{f,C-H} = -99 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H^{\circ}_{f,C=C} = -147 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H^{\circ}_{f,H-H} = -104 \text{ Kcal/mol}$$

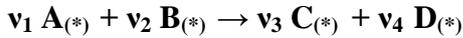
D'après la loi de Hess : $\Delta H^{\circ}_{R,T} = \sum (v_i \cdot \Delta H^{\circ}_{f,\text{liaison}})_{\text{produits}} - \sum (v_j \cdot \Delta H^{\circ}_{f,\text{liaison}})_{\text{réactifs}}$

$$\begin{aligned} \Delta H^{\circ}_{R,298} &= (1 \cdot \Delta H^{\circ}_{f,C-C} + 6 \cdot \Delta H^{\circ}_{f,C-H}) - (1 \cdot \Delta H^{\circ}_{f,C=C} + 4 \cdot \Delta H^{\circ}_{f,C-H} + 1 \cdot \Delta H^{\circ}_{f,H-H}) \\ &= \Delta H^{\circ}_{f,C-C} + 2 \cdot \Delta H^{\circ}_{f,C-H} - \Delta H^{\circ}_{f,C=C} - \Delta H^{\circ}_{f,H-H} \\ &= (-83) + 2(-99) - (-147) - (-104) \end{aligned}$$

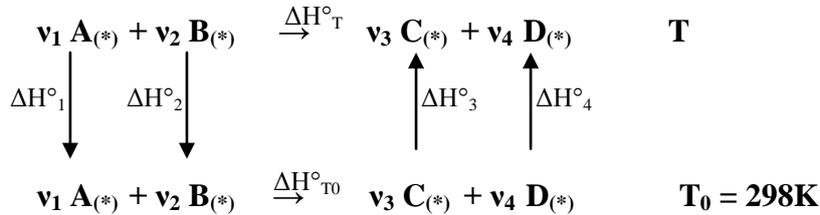
$$\Delta H^{\circ}_{R,298} = -31 \text{ Kcal}$$

3.7. Variation de l'enthalpie de la réaction en fonction de la température (Loi de Kirchhoff) :

Considérons une réaction chimique suivante :



Connaissant l'enthalpie standard de cette réaction ($\Delta H^\circ_{T_0}$), on peut déterminer l'enthalpie de cette réaction à la température T (ΔH°_T).



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

$$\Sigma (\Delta H^\circ_i)_{\text{cycle}} = 0 \longrightarrow \Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2 + \Delta H^\circ_{T_0} + \Delta H^\circ_3 + \Delta H^\circ_4 - \Delta H^\circ_T = 0$$

$$\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2 + \Delta H^\circ_{T_0} + \Delta H^\circ_3 + \Delta H^\circ_4$$

$$\Delta H^\circ_T = \int_{T_0}^T \gamma_1 c_{P(A)} dT + \int_{T_0}^T \gamma_2 c_{P(B)} dT + \Delta H^\circ_{T_0} + \int_{T_0}^T \gamma_3 c_{P(C)} dT + \int_{T_0}^T \gamma_4 c_{P(D)} dT$$

$$\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{T_0} + \int_{T_0}^T [\gamma_3 c_{P(C)} + \gamma_4 c_{P(D)} - (\gamma_1 c_{P(A)} + \gamma_2 c_{P(B)})] dT$$

$$\text{On pose : } \Delta c_P = [(\gamma_3 c_{P(C)} + \gamma_4 c_{P(D)}) - (\gamma_1 c_{P(A)} + \gamma_2 c_{P(B)})]$$

$$\Delta c_P = \sum (\gamma_i \cdot c_{P(i)})_{\text{produits}} - \sum (\gamma_j \cdot c_{P(j)})_{\text{réactifs}}$$

$$\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{T_0} + \int_{T_0}^T \Delta c_P \cdot dT \quad \mathbf{1^{\text{ère}} \text{ loi de KIRCHHOFF}}$$

Dans le cas d'une réaction chimique effectuée à volume constant. On a les expressions suivantes :

$$\Delta c_V = \sum (\gamma_i \cdot c_{V(i)})_{\text{produits}} - \sum (\gamma_j \cdot c_{V(j)})_{\text{réactifs}}$$

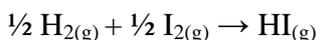
$$\Delta U^\circ_T = \Delta U^\circ_{T_0} + \int_{T_0}^T \Delta c_V \cdot dT \quad \mathbf{2^{\text{ème}} \text{ loi de KIRCHHOFF}}$$

Remarque:

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.

Exemple :

Considérons la réaction de synthèse de l'iodure d'hydrogène :



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
ΔH°_f (Kj. mol ⁻¹)	0	62.1	25.9
c_p (j. mol ⁻¹ K ⁻¹)	28.8	36.8	29.1

La loi de KIRCHHOFF donne : $\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} + \int_{298}^T \Delta c_p \cdot dT$

Soit : $\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} + \Delta c_p \cdot (T - 298)$

D'après les données précédentes, on peut calculer :

$$\Delta H^\circ_{298} = \Delta H^\circ_f(\text{HI}) - 1/2 \Delta H^\circ_f(\text{I}_2) = - 5.15 \text{ Kj.mol}^{-1} \text{ et :}$$

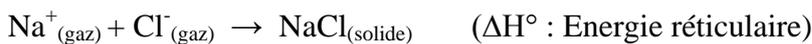
$$\Delta c_p = 1 \cdot c_p(\text{HI}) - 1/2 \cdot c_p(\text{I}_2) - 1/2 \cdot c_p(\text{H}_2) = - 3.4 \text{ j.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ_T = - 4.136 - 0.0034 T. (\text{Kj.mol}^{-1})$$

3.8. Energie réticulaire :

L'énergie réticulaire d'un cristal ionique est l'énergie de formation d'une mole d'un cristal à partir de ces ions pris à l'état gazeux ; cette énergie est l'enthalpie de la réaction.

Exemple :



Connaissions l'enthalpie de formation de NaCl_(s) à partir des éléments Na_(s) et le Cl_{2(g)}, suivant la réaction :



Et connaissons les enthalpies de réactions suivantes :

1/ Sublimation de Na_(s) et dissociation de Cl_{2(g)}:



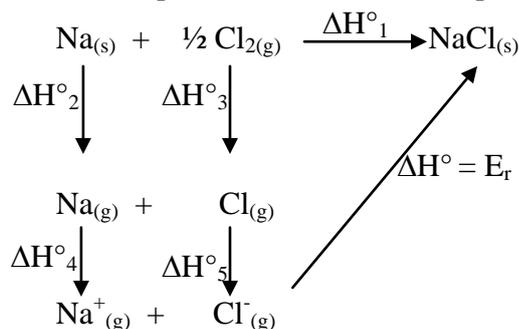
2/ Ionisation de Na et Cl :



3/ Formation du cristal ionique (NaCl) à partir des ions (Na⁺) et (Cl⁻) à l'état gazeux :



Nous représentons ces réactions par le schéma suivant (*Cycle de Born – Haber*):



Chapitre 3 : Application du premier principe de la thermodynamique à la thermochimie

$$\Delta H^\circ_{\text{cycle}} = 0 \rightarrow \sum \Delta H^\circ_i = 0 \rightarrow \Delta H^\circ_2 + \Delta H^\circ_3 + \Delta H^\circ_4 + \Delta H^\circ_5 + \Delta H^\circ_6 - \Delta H^\circ_1 = 0$$

$$\text{Donc : } \Delta H^\circ = \Delta H^\circ_1 - \Delta H^\circ_2 - \Delta H^\circ_3 - \Delta H^\circ_4 - \Delta H^\circ_5 = -185 \text{ Kcal}$$

Exercice :

A $T = 298\text{K}$ l'éthylène C_2H_4 brûle en présence d'oxygène pour donner de $\text{CO}_2(\text{g})$ et $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$.

- 1) Ecrire la réaction de combustion de l'éthylène.
- 2) Calculer ΔH de la réaction à $T_1 = 298 \text{ K}$ et à $T_2 = 400 \text{ K}$?
- 3) Calculer la variation d'énergie interne ΔU de cette réaction à $T_1 = 298 \text{ K}$ et à $T_2 = 400 \text{ K}$?

Données : $\Delta H_V(\text{H}_2\text{O}) = 44 \text{ KJ/mol}$, $T_V = 373 \text{ K}$.

Molécule	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$\Delta H^\circ_f(\text{KJ/mol})$	52.3	/	-393.5	-285.2	/
$c_p(\text{J/mol.K})$	43.6	29.4	37.1	75.3	33.6

Corrigé :

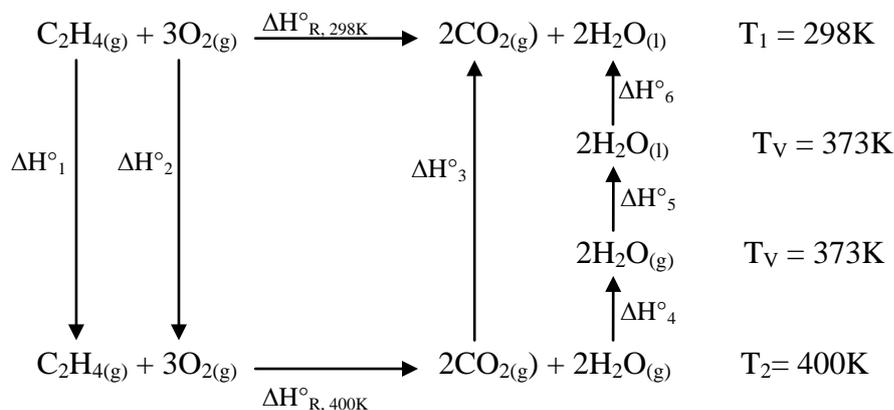
1. La réaction de combustion :



2. a. Calcul de : $\Delta H^\circ_{R, 298\text{K}}$:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{R, 298\text{K}} &= 2 \Delta H^\circ_{f, \text{CO}_2} + 2 \Delta H^\circ_{f, \text{H}_2\text{O}} - \Delta H^\circ_{f, \text{C}_2\text{H}_4} \\ &= 2(-393.5) + 2(-285.2) - 52.3 = -1409.7 \text{ KJ} \end{aligned}$$

2. b. Calcul de : $\Delta H^\circ_{R, 400\text{K}}$:



$$\Delta H^\circ_{R, 400\text{K}} = \Delta H^\circ_{R, 298\text{K}} - \Delta H^\circ_1 - \Delta H^\circ_2 - \Delta H^\circ_3 - \Delta H^\circ_4 - \Delta H^\circ_5 - \Delta H^\circ_6$$

$$\Delta H^\circ_1 = 1 \cdot c_{p(\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}))} (T_2 - T_1) = 4447.2 \text{ J}$$

$$\Delta H^\circ_2 = 3 \cdot c_{p(\text{O}_2(\text{g}))} (T_2 - T_1) = 8996.4 \text{ J}$$

$$\Delta H^\circ_3 = 2 \cdot c_{p(\text{CO}_2(\text{g}))} (T_1 - T_2) = -7568.4 \text{ J}$$

$$\Delta H^\circ_4 = 2 \cdot c_{p(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))} (T_V - T_2) = -1814.4 \text{ J}$$

$$\Delta H^\circ_5 = -2 \cdot \Delta H^\circ_V = -88000 \text{ J}$$

$$\Delta H^\circ_6 = 2 \cdot c_{p(\text{H}_2\text{O}(\text{l}))} (T_1 - T_V) = -11295 \text{ J}$$

$$\Delta H^{\circ}_{R,400K} = - 1314.5 \text{ KJ}$$

3. a. Calcul de : $\Delta U^{\circ}_{R,298K}$, et, $\Delta U^{\circ}_{R,400K}$:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT$$

$$\underline{T_1 = 298K} :$$

$$\Delta U_{298} = \Delta H_{298} - \Delta n_g RT_1 \quad , \text{ avec : } \Delta n_g = -2 \quad , \text{ D'où : } \Delta U_{298} = - 1404.7 \text{ KJ}$$

$$\underline{T_1 = 400K} :$$

$$\Delta U_{400} = \Delta H_{400} - \Delta n_g RT_2 \quad , \text{ avec : } \Delta n_g = 0 \quad , \text{ D'où : } \Delta U_{400} = \Delta H_{400} = - 1314.5 \text{ KJ}$$