

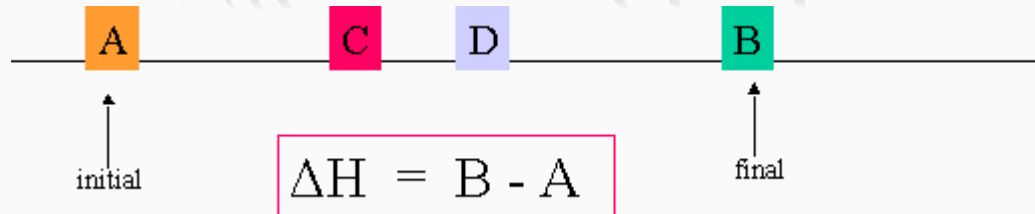
ⵜⴰⴷⵓⴷⴰ ⵜⴰⵎⴰⵔⵜ ⵜⴰⵖⴻⵔⵜ
ⵜⴰⵎⴰⵔⵜ ⵜⴰⵖⴻⵔⵜ ⵜⴰⵎⴰⵔⵜ
ⵏ ⵜⴰⵎⴰⵔⵜ ⵜⴰⵖⴻⵔⵜ ⵏ ⵜⴰⵎⴰⵔⵜ



المملكة المغربية
وزارة التربية الوطنية
والتعليم الأولي والرياضة

المركز الجهوي لمهن التربية والتكوين لجهة الدار البيضاء-سطات

Thermochimie



Filière : Physique – Chimie

● Présenté par :

Pr. Khadija Elkababi

Plan



Introduction

Notions de base

Les principes de thermochimie

Les transformations

Les lois de déplacement

Les conditions d'évolution d'un système chimique

Conclusion

Introduction

Thermodynamique

Etude de l'énergie et du transfert d'énergie.

Thermochimie

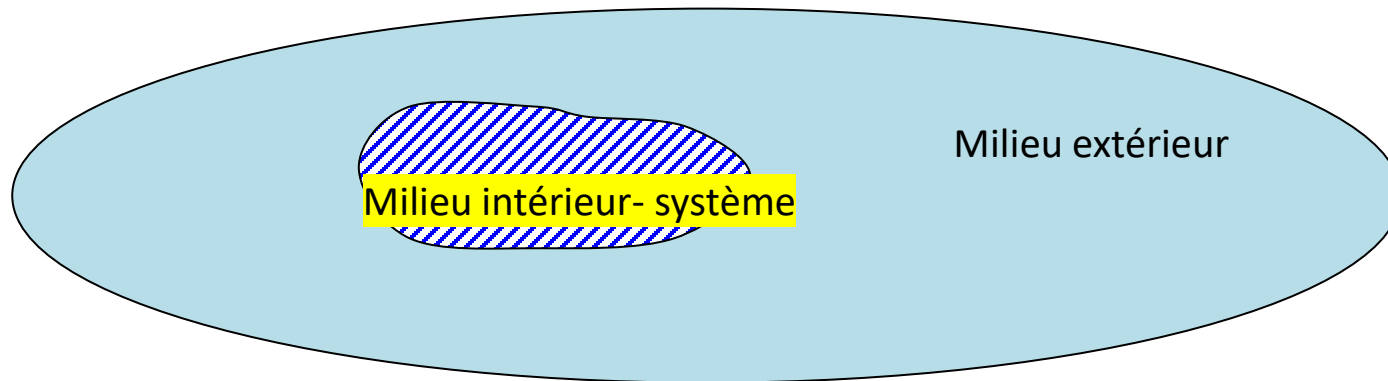
Etude de l'énergie présente dans les réactions chimiques.

Notions de base

Un système

C'est un objet ou un ensemble d'objets dont on fait l'étude.

Univers - ensemble du milieu extérieur et du milieu intérieur: comprend tout le reste de l'univers qui est susceptible à être touché par les variations d'énergie du système.



Etat d'un système

L'état d'un système est défini à un instant donné: comme une photographie instantanée.

On le décrit macroscopiquement au moyen des grandeurs physiques (grandeurs d'état).

Notions de base

Grandeurs physiques (d'état)

On dit d'une grandeur qu'elle est une **grandeur d'état** si, lors d'une transformation de l'état initial A à l'état final B, sa variation est indépendante du chemin parcouru pour aller de l'état A vers l'état B.

Grandeurs physiques:

Sont des variables d'état, tels que la température (T), la pression (p), la quantité de matière (n(B)), le volume (V), la masse (m). Certaines ne sont pas indépendantes les unes des autres mais peuvent être réalisées par une ou plusieurs équations d'état.

Par exemple:

❑ Équation du gaz parfait : **$PV = nRT$**

P (Pa), V (m³), T (K), n (mol), R = 8.31441±0.00026 JK⁻¹mol⁻¹ constante du gaz parfait

❑ Équation des gaz réels **Van deer Waals**
$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

b représente le covolume molaire du gaz ; c'est à dire le volume propre qu'occupent les molécules de taille non nulle. Le terme *a* intervient pour tenir compte des interactions entre les molécules (*a/V* s'appelle la pression interne).

Notions de base

Grandeurs physiques

Grandeurs extensives:

Proportionnelles à la quantité de la matière.
Définies pour l'ensemble du système.

Si un système est divisé en i sous systèmes, la grandeur extensive est la somme des grandeurs de ses sous systèmes: $X = \sum x_i$

m, V

Grandeurs intensives:

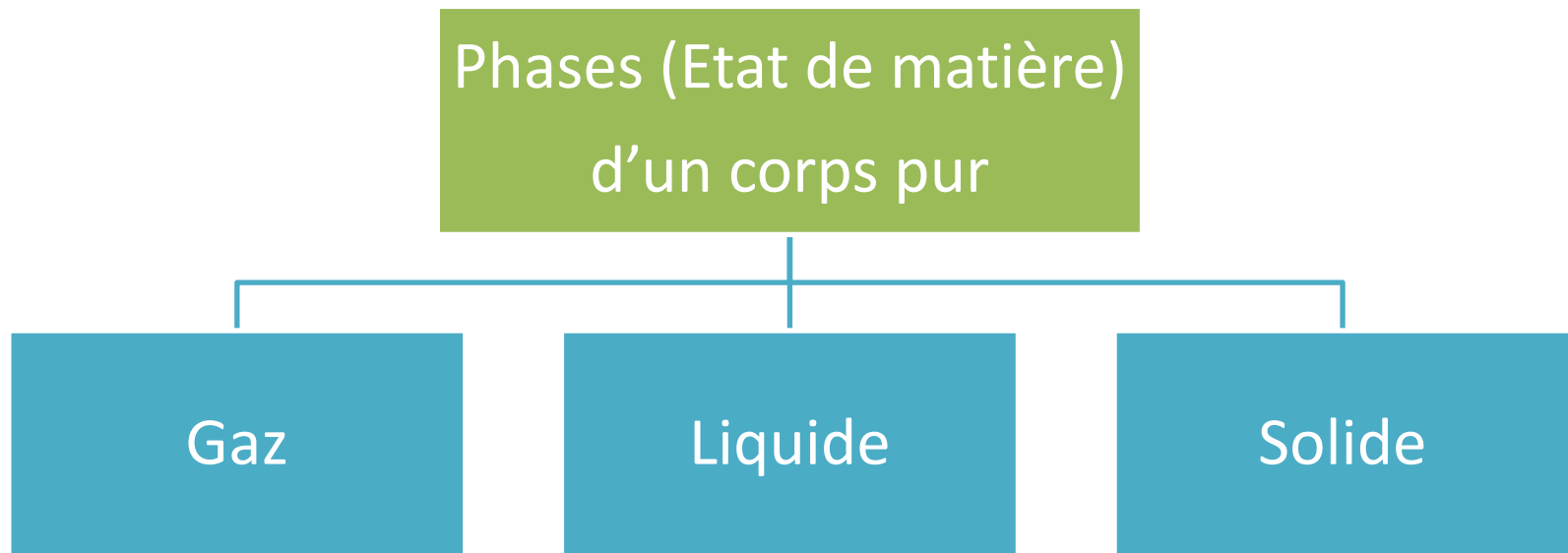
Ne dépendent pas de quantité de matière: $\neq f(n)$.
Définies en chaque point d'un système

T, p, p_i, x_i (fraction molaire),
 ρ, μ (potentiel chimique)

Notions de base

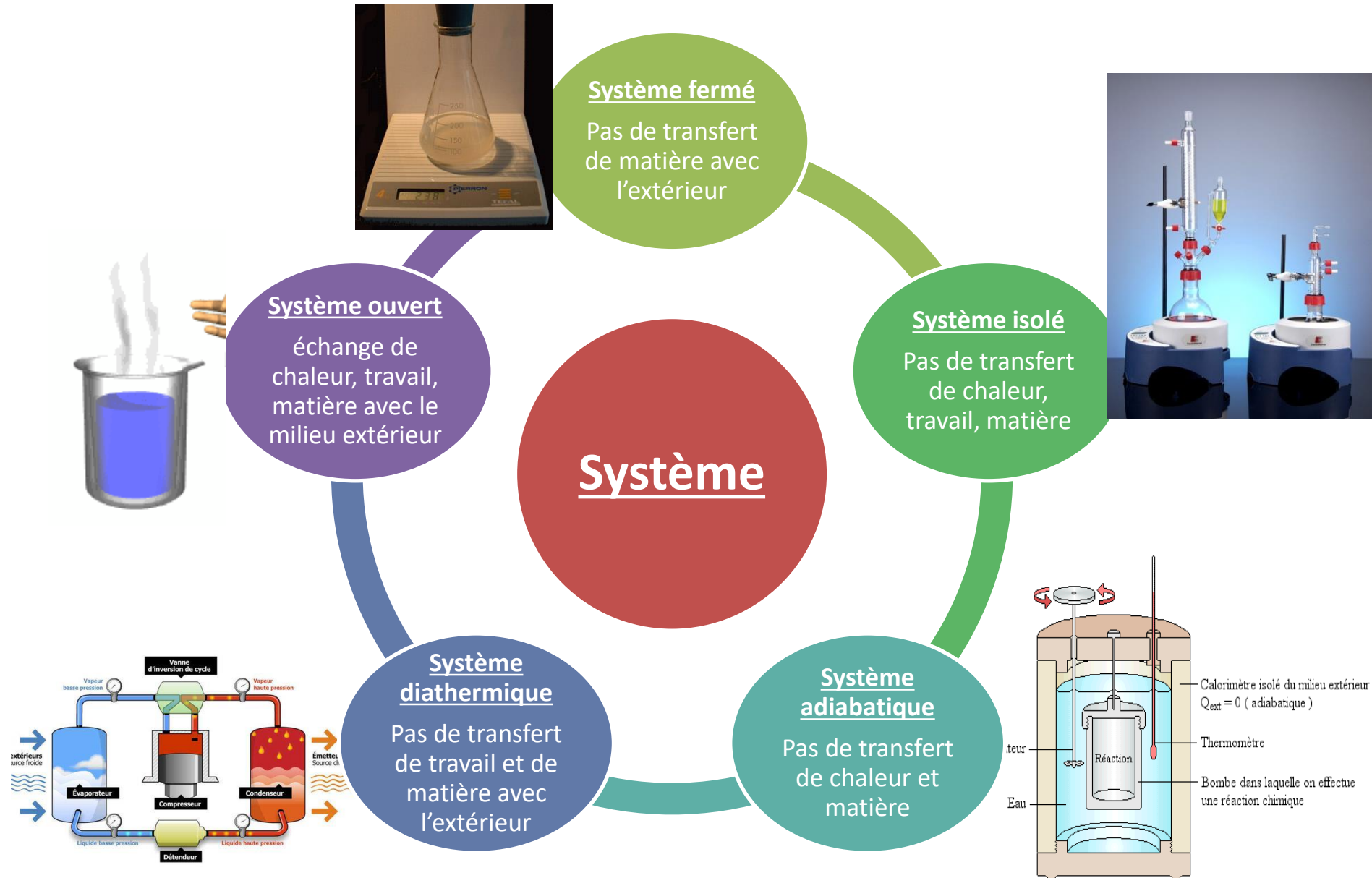
Notion d'une phase

Une phase est un milieu dans lequel les paramètres varient de manière continue.



À l'équilibre, un corps pur ne peut être que dans une phase donnée.

Notions de base



Notions de base

Etat d'un système

L'état du système est l'ensemble des propriétés physiques et chimiques du système.

Un système est en équilibre s'il ne subit aucune évolution en fonction du temps lorsque les actions extérieures ne varient pas et qu'il n'y a aucun transfert entre le milieu extérieur et le système.

Si au moins un paramètre change, il y a une transformation d'un système : le processus thermodynamique.

Notions de base

Transformation d'un système

Transformation réversible

- transformation théorique constituée d'une suite d'états d'équilibre et telle que si elle est réalisée en sens opposée,
- le système repasse par les même états d'équilibre que dans le sens direct.
- Ceci est un modèle (pas d'existence réelle!) qui constitue un cas limite où la transformation resterait toujours proche de l'état d'équilibre et donc serait infiniment lente.

Transformation irréversible

Bien réelle!

- les frottements
- les phénomènes de transport (thermique ou de matière)

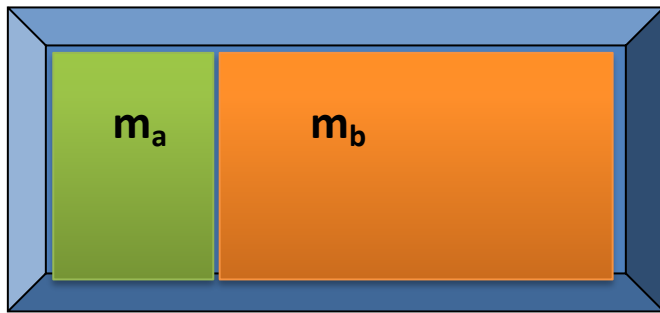
Transformation renversible

- On fait subir à un système une transformation entre l'état initial et un état final, et on peut réaliser la transformation inverse en inversant le sens des variations des contraintes.

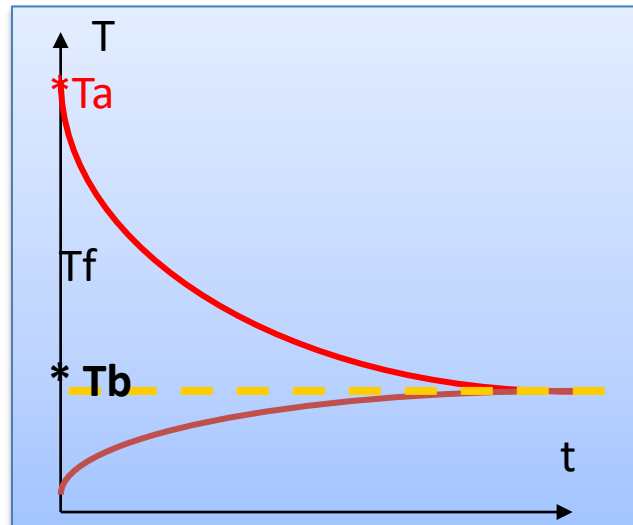
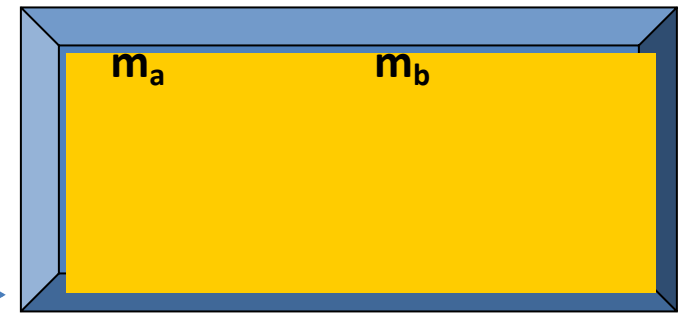
Les principes de la thermodynamique

Le principe zéro de la thermodynamique

2 corps en contact thermiques à l'état d'équilibre, finiront à la même température.



$$T_a > T_b$$



Les principes de la thermodynamique

Le premier principe de la thermodynamique

Energie interne

Il existe une fonction appelée Energie Interne U (en Joule). Cette une fonction d'état.

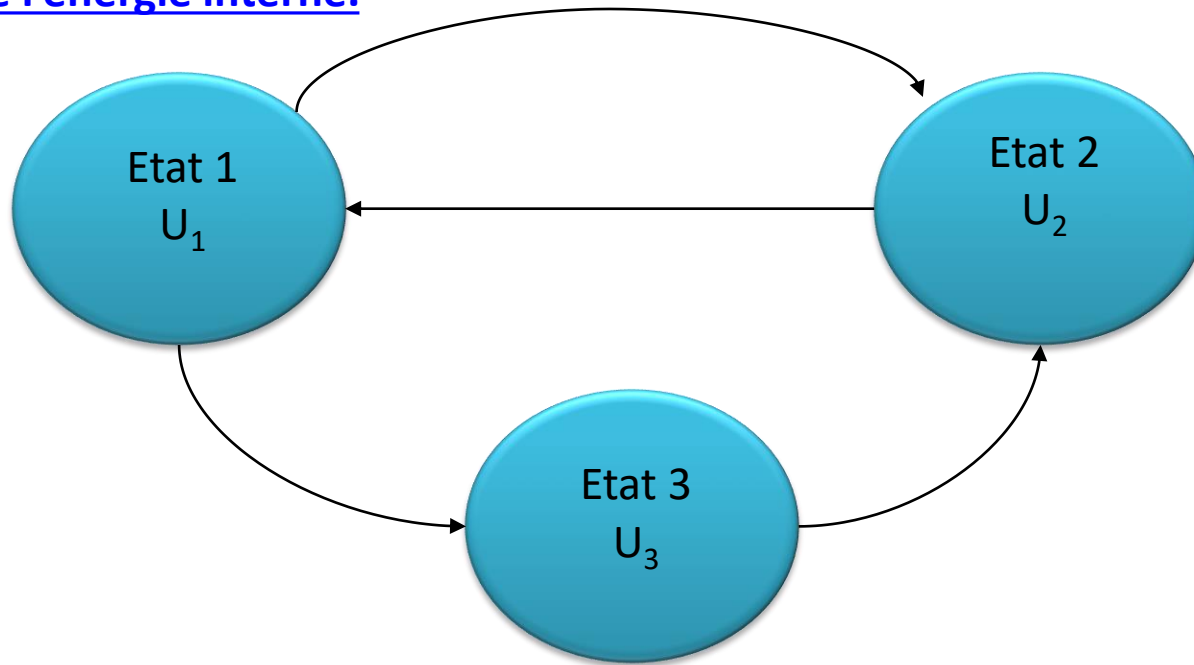
La variation ΔU de cette fonction pour passer d'un état A à état B ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système et pas du chemin parcouru.

« La variation d'une fonction d'état ne dépend que de l'état initial et de l'état final et pas du chemin parcouru ! »

Les principes de la thermodynamique

Le premier principe de la thermodynamique

Propriétés de l'énergie interne.



1) ΔU est indépendante du chemin suivi pour aller d'un état 1 à un état 2 $\Rightarrow \Delta U = U_2 - U_1 = U_2 - U_3 - U_1$

2) $\Delta U_{2-1} = -\Delta U_{1-2}$

Les principes de la thermodynamique

Le premier principe de la thermodynamique

ΔU : variation de l'énergie interne d'un système fermé.

La variation de l'énergie interne d'un système fermé est égale à l'énergie ajoutée au système moins le travail effectué par le système sur son environnement.

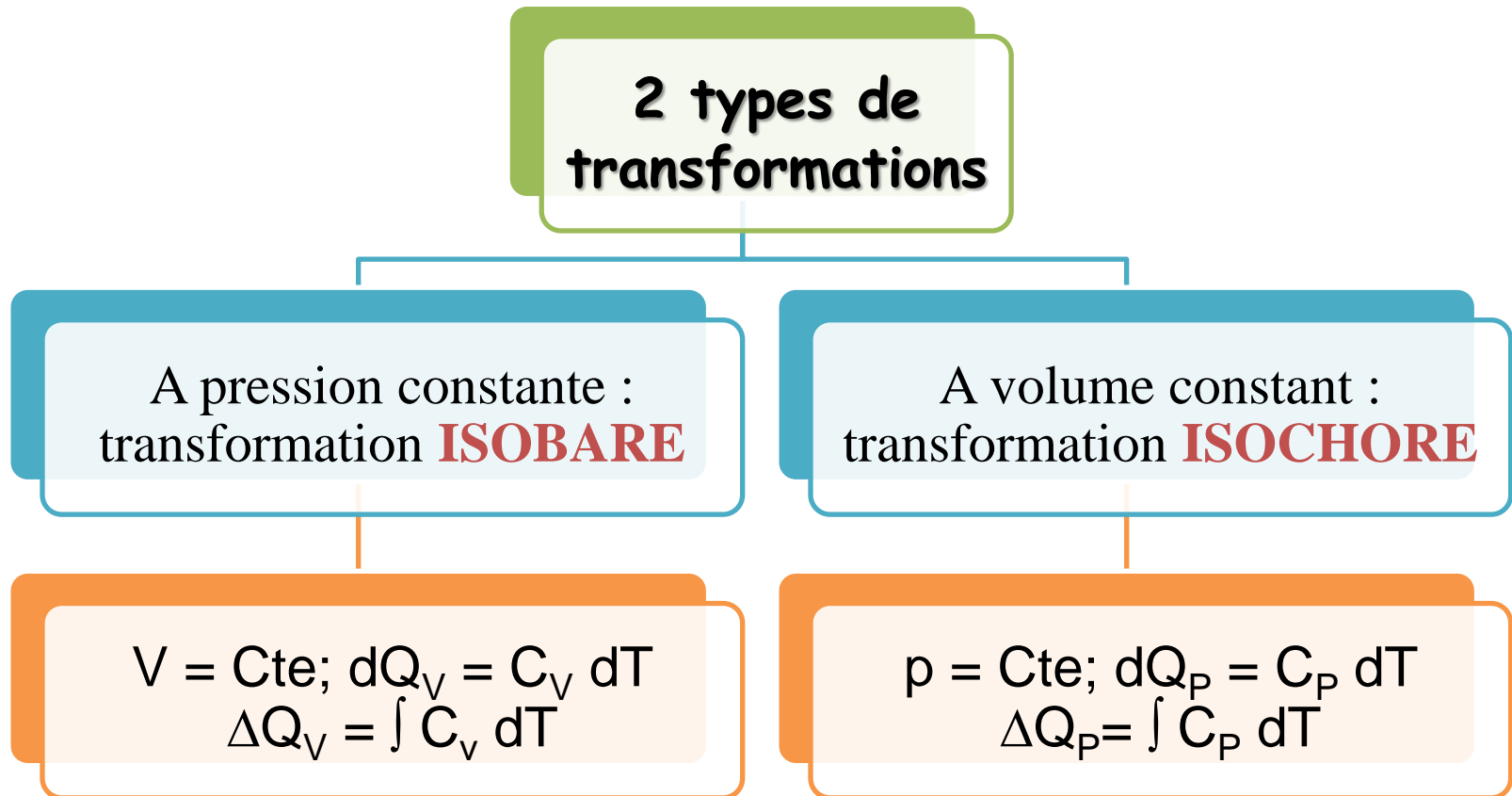
$$\Delta U = \Delta W + \Delta Q$$

C'est la loi de la conservation de l'énergie, écrite sous une forme utile aux systèmes impliquant un transfert de chaleur.

Les principes de la thermodynamique

Le premier principe de la thermodynamique

Quantité de chaleur



C_p et C_v sont des coefficients appelés capacité calorifique.

Les principes de la thermodynamique

Le premier principe de la thermodynamique

Deux systèmes différents peuvent être utilisés :

molaire (C_p en $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) ou **massique** (C_p en $\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$).

Les expressions précédentes concernent la quantité de chaleur correspondant à 1 mole ou 1 g de substance.

Les principes de la thermodynamique

Le premier principe de la thermodynamique

Cas particulier : Changement d'état

La quantité de chaleur ΔQ_p reçue par un système, à pression constante, peut entraîner un changement d'état physique, sans changement de température.

Exemples : Fusion - Vaporisation - Sublimation

L : chaleur latente du changement d'état considéré dans ces conditions de température et de pression en J.kg^{-1} ou en J.mol^{-1} .

m ou n : masse du corps en kg ou quantité de matière en mole qui change d'état au cours du processus

$$\Delta Q_p = m L$$

$$\Delta Q_p = n L$$

L: est l'enthalpie de changement d'état notée aussi ΔH^0

Les principes de la thermodynamique

Le premier principe de la thermodynamique

Travail = énergie mécanique

ΔW est la quantité de travail mise en jeu au cours de la transformation. On ne considère que le travail contre les forces de pression.

$$dW = - P dV$$

$$\Delta W = \int - P dV$$

Expression de l'énergie interne U :

$$dU = dQ - PdV$$

$$\Delta U = \Delta W + \Delta Q$$

Unité de U : J mol⁻¹

Les principes de la thermodynamique

Le premier principe de la thermodynamique

$$\Delta U = \Delta W + \Delta Q$$

$$\Delta U = \Delta W$$

$$\Delta Q = 0$$

système
adiabatique

$$\Delta U = \Delta Q$$

$$\Delta W = 0$$

système
mécaniquement
isolé

$$\Delta U = 0$$

$$\Delta W + \Delta Q = 0$$

système isolé

Les principes de la thermodynamique

Le premier principe de la thermodynamique

Fonction Enthalpie H

- Cette fonction est aussi une fonction d'état .
- La variation de H ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système et pas du chemin parcouru.
- Cette fonction Enthalpie est définie par :

$$H = U + PV \qquad dH = dQ + Vdp$$

Si la transformation est isobare $P = \text{Cte}$ et $dp = 0$

$$\text{soit } dH = dQ_P = C_p dT$$

Les principes de la thermodynamique

Le premier principe de la thermodynamique

Fonction Enthalpie H

ΔH correspond donc à la quantité de chaleur mise en jeu quand la réaction est effectuée à pression constante ce qui le plus souvent le cas. $\Delta H = Q_p$

Par convention :

- pour une réaction endothermique, le ΔH correspondant est positif.
- pour une réaction exothermique, le ΔH correspondant est négatif.

Unité de H : J mol⁻¹

Les principes de la thermodynamique

Le premier principe de la thermodynamique

Définition gaz parfait

C'est un gaz constitué de particules de dimensions nulles, sans interactions moléculaires. C'est un état hypothétique et limite vers lequel tendent les gaz réels aux basses pressions et hautes températures.

L'équation d'état $PV = nRT$ regroupe trois lois des gaz parfait:

Loi de Boyle-Mariotte

(Loi de compressibilité isotherme).

$$PV = \text{cte}$$

à T et n fixés

Loi de Gay- Lussac

(Loi de dilatation isobare)

$$V/T = \text{cste}$$

à p et n fixés

Loi d'Avogadro-Ampère

$$V/n = \text{cte}$$

dans des conditions fixées de T et de P, le V_m d'un gaz est indépendant de la nature de ce gaz.

Les principes de la thermodynamique

Le deuxième principe de la thermodynamique

Entropie

Il existe une grandeur d'état extensive appelée entropie notée S qui caractérise l'état de désordre du système.

On définit la fonction entropie S par :

$$dS = dQ / T \quad \Delta S = \int dQ / T : \text{Unité J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Cette fonction est aussi une fonction d'état.

La variation ΔS ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système et pas du chemin parcouru.

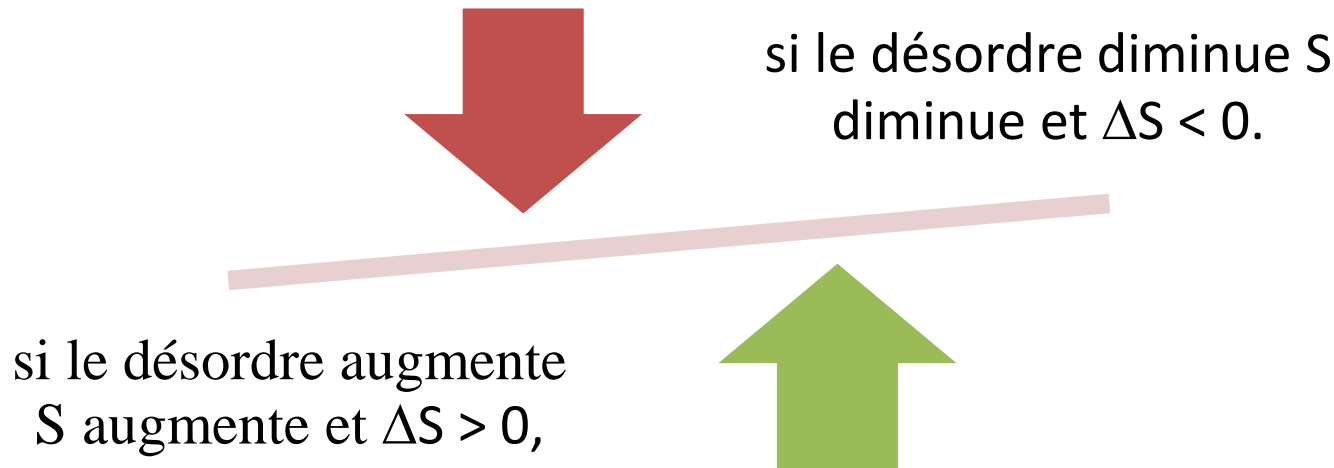
A pression constante : $dS = dQ_p / T = C_p dT / T$

La variation d'entropie ΔS est la somme de deux terme:

$$\Delta S = \Delta S_e + \Delta S_i$$

Les principes de la thermodynamique

Le deuxième principe de la thermodynamique



L'entropie de l'Univers (système + milieu extérieur) ne peut pas diminuer au cours de son évolution.

L'univers évolue spontanément vers un plus grand désordre au cours du temps. $\Delta S_i > 0$

Les principes de la thermodynamique

Le deuxième principe de la thermodynamique

L'entropie est une mesure
du désordre du système

L'entropie d'un
système isolé qui
n'échange rien avec
l'extérieur ne peut que
croître.

L'entropie et le
désordre de l'univers
ne peuvent
qu'augmenter.

Pour mettre de l'ordre
quel part on est
toujours obligé de
créer un plus grand
désordre autre part.

Les principes de la thermodynamique

Le deuxième principe de la thermodynamique

Fonction Enthalpie Libre G

Evolution d'un système

On définit la fonction enthalpie libre ou énergie de Gibbs G

$$G = H - TS \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Unité de } G : \text{J mol}^{-1}$$

Cette fonction est aussi une fonction d'état.

La variation ΔG de cette fonction pour passer d'un état à l'autre ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système et pas du chemin parcouru.

Cette fonction G est utilisée pour prévoir comment va évoluer un système à pression constante.

La variation d'enthalpie libre ΔG d'une transformation spontanée est toujours négative.

Les principes de la thermodynamique

Le deuxième principe de la thermodynamique

Fonction Enthalpie Libre G

Application aux réactions chimiques - Thermochimie

Soit la réaction chimique : $a A + b B = c C + d D$

On peut définir un $\Delta_R H$ un $\Delta_R S$ et un $\Delta_R G$ pour cette réaction.

Les principes de la thermodynamique

Le deuxième principe de la thermodynamique

**Critères d'évolution
(à $P = \text{Cte}$)**

Si $\Delta_R G > 0$:
**transformation
thermodynamique
nt défavorisée.**

**Réaction non
spontanée**

Si $\Delta_R G < 0$:
**transformation
thermodynamique
nt favorisée**

**Réaction
spontanée**

Si $\Delta_R G = 0$:
**On est à l'état
d'équilibre**

**il n'y a pas
d'évolution du
système.**

Les principes de la thermodynamique

Le deuxième principe de la thermodynamique

❖ **Conditions standard :** « Conditions de référence choisies ».

L'état standard correspond au *corps pur dans son état stable* à la température considérée, en général 25°C (valeurs tabulées).

Si le corps est gazeux, sa pression est fixée à 1 atm.

L'état standard se signale par un indice « ° »; par ex: ΔH°_f

Par convention, l'enthalpie standard des éléments dans leur état normal, égale à zéro à 25°C (298K) et sous pression atmosphérique normale.

Exemple: $\Delta H^\circ_f(\text{N}_2)=0.0 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H^\circ_f(\text{O}_2) = 0.0 \text{ kJ mol}^{-1}$;
 $\Delta H^\circ_f(\text{C}_{\text{grap}})=0.0 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H^\circ_f(\text{Fe}) = 0.0 \text{ kJ mol}^{-1} \dots$

Les principes de la thermodynamique

Le deuxième principe de la thermodynamique

On se place très généralement dans les conditions standard à $P = 1$ bar, la température est très souvent prise égale à 298 K (25 °C).

Dans ces conditions, on définit des valeur standard de ΔH , ΔS et ΔG qu'on note avec un 0 en exposant à droite pour standard et un R en indice à droite pour réaction : K (25°C) ; $\Delta_R G^0_{298}$, $\Delta_R H^0_{298}$, $\Delta_R S^0_{298}$

Expression de $\Delta_R G$

On peut montrer que : $\Delta_R G = \Delta_R G^0 + RT \ln Q_R$,
avec Q_R est le “ monôme des activités ” : $Q_R = \prod a_i^{v_i}$

Les principes de la thermodynamique

Le deuxième principe de la thermodynamique

$Q_R = (a_C^c \cdot a_D^d) / (a_A^a \cdot a_B^b)$: quotient de reaction.

T = température absolue en Kelvins (K) : $T(K) = T(^{\circ}C) + 273$

R = Constante des gaz parfait = $8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

L'expression de Q_R est identique à celle de K_R déjà rencontré si ce n'est que les activités utilisées sont les activités initiales au moment du mélange et non comme pour K_R les activités à l'équilibre.

Les principes de la thermodynamique

Le deuxième principe de la thermodynamique

Il existe une relation directe entre K_R et ΔG^0_R :

$$\Delta G^0_R = -R T \ln(K_R)$$

En effet : $\Delta_R G = \Delta_R G^0 + RT \ln Q_R$

A l'équilibre chimique on a :

$$Q_R = K_R \text{ et } \Delta_R G = 0$$

soit $0 = \Delta_R G^0 + RT \ln K_R$

K_R est une constante qui ne dépend que de la température.

Les principes de la thermodynamique

Le deuxième principe de la thermodynamique

Variations de H , S et G et K avec la température (à $P = \text{cte}$):

Variation de H

$$dH = C_p dT \text{ implique que } \Delta_R H^0 = \int \Delta_R C_p^0 dT$$

Lorsque que les $C_{p_i}^0$ sont indépendants de T alors :

$$\Delta_R H^0(T) = \Delta_R H^0(T_0) + \Delta_R C_p^0 (T - T_0) \text{ (Loi de Kirschhoff)}$$

Variation de S

On a : $dS = C_p dT / T$ par intégration entre T et T_0 et en considérant que les c_{p_i} sont indépendants de T alors :

$$\Delta_R S(T) = \Delta_R S(T_0) + \Delta_R C_p \ln (T / T_0)$$

Les principes de la thermodynamique

Le deuxième principe de la thermodynamique

Variation de G

On a : $dG = dH - TdS - SdT$, Lorsque $T = \text{Cte}$

Alors : $dG = dH - TdS$

si les variations de H et S avec T sont négligeables on obtient :

$$\Delta_R G(T) = \Delta_R H - T \Delta_R S$$

Variation de K_R avec T :

On a : $\Delta_R G^0(T) = - R T \ln K_R = \Delta_R H^0 - T \Delta_R S^0$

Donc : $\ln K_R = - \Delta_R H^0 / R T + \Delta_R S^0 / R$

Les principes de la thermodynamique

Le deuxième principe de la thermodynamique

Si on trace la fonction $\ln K_R = f(1/T)$ on obtient une droite affine de pente : $P = - \Delta_R H_0 / R = \Delta(\ln K) / \Delta(1/T)$

Implique que : $\Delta_R H_0 = - R \Delta(\ln K) / \Delta(1/T)$ et d'ordonnée à l'origine $\Delta_R S^0 / R$.

Connaissant $\Delta_R H^0$ on peut ensuite facilement calculer $\Delta_R S^0$

$$\Delta_R S^0 = R \ln K + \Delta_R H^0 / T$$

Les principes de la thermodynamique

Le deuxième principe de la thermodynamique

Evolution d'un système chimique

$$\Delta_R G = \Delta_R G^0 + RT \ln Q_R,$$

$$\Delta_R G^0 = - RT \ln K_R$$

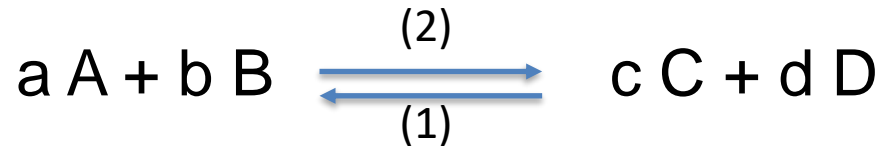
$$\Delta_R G = - RT \ln K_R + RT \ln Q_R$$

$$\Delta_R G = RT \ln (Q_R / K_R)$$

Pour prévoir comment va évoluer un équilibre chimique sous l'effet d'un paramètre expérimental, on fait varier la température, la pression ou on modifie le nombre de mole d'un des constituants.

Les principes de la thermodynamique

Le deuxième principe de la thermodynamique



Il suffira de regarder comment varie Q_R au cours de la modification étudiée :

- Si Q_R augmente $\Delta_R G$ augmente et donc l'équilibre se déplace dans le sens 2.
- Si Q_R diminue $\Delta_R G$ diminue et donc l'équilibre se déplace dans le sens 1.
- Si Q_R ne varie pas $\Delta_R G$ ne varie pas et donc l'équilibre reste Inchangé.

Cette méthode calculatoire de prévision est infallible mais il existe une méthode qualitative plus rapide d'utilisation.

Les principes de la thermodynamique

Le deuxième principe de la thermodynamique

Principe de Le Chatelier

Il s'agit d'une loi de modération : *Un équilibre cherche toujours à s'opposer aux variations qu'on veut lui imposer.*

Ainsi, si on ajoute un corps l'équilibre va généralement se déplacer dans le sens de disparition de ce corps.

Inversement si on élimine un corps l'équilibre va se généralement déplacer dans le sens de formation de ce corps.

Il existe néanmoins des cas particuliers où l'utilisation de ce principe est délicate et peut être source d'erreurs. En revanche, ce principe permet de prévoir à coups sur l'influence de la pression et celle de la température sur un équilibre.

Les principes de la thermodynamique

Le deuxième principe de la thermodynamique

Influence de la Température

D'après la loi *de Vant'Hoff* :

$$d(\ln K_R)/dT = \Delta_R H^0 / R T^2 \text{ , avec } R T^2 > 0$$

- Si $\Delta_R H^0 < 0$ - Réaction exothermique : $d \ln K_R$ et dT sont de signes contraires donc si T augmente K_R diminue (et inversement).
- Si $\Delta_R H^0 > 0$ - Réaction endothermique : $d \ln K_R$ et dT sont de même signes donc si T augmente K_R augmente (et inversement).

Une élévation de température favorise donc le sens correspondant à la réaction endothermique. Tout se passe donc comme si l'équilibre cherchait à s'opposer à la variation de T c'est le principe de Le Chatelier.

Si une réaction possède un $\Delta_R H^0$ nul, la température est sans influence sur l'équilibre.

Les principes de la thermodynamique

Le deuxième principe de la thermodynamique

Influence de la Pression

Dans le cas où la réaction n'est pas effectuée à pression constante le principe de Le Chatelier permet de prévoir l'effet d'une variation de pression sur l'équilibre :

L'équilibre cherche à s'opposer à la variation de pression :

- Si P augmente l'équilibre cherche à la faire diminuer en se déplaçant dans le sens de diminution du nombre de mole gazeuses.
- Si au cours de la réaction le nombre de mole gazeuse ne
- varie pas, la pression est sans influence sur l'équilibre.
- Si P diminue l'équilibre cherche à la faire augmenter en se déplaçant dans le sens de l'augmentation du nombre de mole gazeuses.

Les principes de la thermodynamique

Le deuxième principe de la thermodynamique

Les lois de la thermochimie sont en particulier:

- la **Loi de Hess** qui est une loi de conservation des chaleurs. H et U étant des fonctions d'état, alors les chaleurs de réaction $Q_p = \Delta H$ et $Q_v = \Delta U$ ne dépendent que de l'état initial et de l'état final.
- les **formules de Kirchhoff** qui permettent de calculer la chaleur de réaction à une température T quand on a la valeur à une autre température (en particulier, les tables de données donnent ΔH sous 1 bar à la température de 25 °C.).

Les principes de la thermodynamique

Le deuxième principe de la thermodynamique

Application : Calculs de grandeurs thermodynamiques

Loi de Hess

□ *Conditions standard de formation d'un corps pur :*

C'est la réaction qui conduit à la formation d'une mole du corps pur dans son état standard sous $P = 1$ bar et à la température considérée à partir des corps simples qui le compose pris eux aussi, dans leur état standard sous $P = 1$ bar et à la température considérée.

L'état standard correspond à l'état le plus stable.

Dans les conditions standards on définit des enthalpies de formation standard $\Delta_f H^0$, des entropies de formation standard $\Delta_f S^0$, et des enthalpies libres de formation standard $\Delta_f G^0$ à une température T .

Les principes de la thermodynamique

Le deuxième principe de la thermodynamique

Loi de Hess

L'enthalpie de réaction d'une réaction chimique est égale à la somme des enthalpies de formation des produits (état final), diminuée de la somme des enthalpies de formation des réactifs (état d'origine), en tenant compte de la stœchiométrie de la réaction.

Pour calculer les grandeurs à l'état standard on utilise souvent la relation dite loi de Hess:

$$\Delta_R X^0 (T) = \sum v_i \Delta_f X^0_{f,i} (T)$$

Soit la réaction chimique: $aA + bB = cC + dD$

$$\Delta_R H^0 = \sum v_i \Delta_f H^0 = c \Delta_f H^0 (C) + d \Delta_f H^0 (D) - a \Delta_f H^0 (A) - b \Delta_f H^0 (B)$$

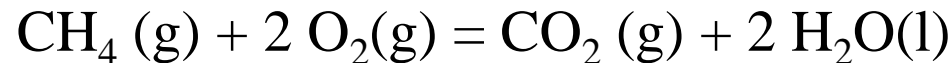
$$\Delta_R G^0 = \sum v_i \Delta_f G^0 = c \Delta_f G^0 (C) + d \Delta_f G^0 (D) - a \Delta_f G^0 (A) - b \Delta_f G^0 (B)$$

Les principes de la thermodynamique

Le deuxième principe de la thermodynamique

Exemples :

Calcul de $\Delta_R H^0_{298}$ et $\Delta_R G^0_{298}$ du combustion du méthane.



$$\triangleright \Delta_R H^0_{298} = \Delta_f H^0_{298} \text{CO}_2 (\text{g}) + 2 \Delta_f H^0_{298} \text{H}_2\text{O}(\text{l}) - \Delta_f H^0_{298} \text{CH}_4 (\text{g}) - 2 \Delta_f H^0_{298} \text{O}_2 (\text{g})$$

$$\triangleright \Delta_R G^0_{298} = \Delta_f G^0_{298} \text{CO}_2 (\text{g}) + 2 \Delta_f G^0_{298} \text{H}_2\text{O}(\text{l}) - \Delta_f G^0_{298} \text{CH}_4 (\text{g}) - 2 \Delta_f G^0_{298} \text{O}_2 (\text{g})$$

L'enthalpies de formation à l'état standard d'un élément pur est toujours nul.

Les valeurs des enthalpies à l'état standard sont données dans les tables d'enthalpie.

Les principes de la thermodynamique

Le deuxième principe de la thermodynamique

$\Delta_R H^0_{298}$? A partir de l'énergies de liaison :

Energies de liaison :

On définit l'énergie de dissociation d'une liaison chimique comme l'énergie qu'il faut fournir pour casser cette liaison.

- Elle est positive puisqu'il faut fournir de l'énergie.
- Les corps doivent être à l'état gazeux.

Pour calculer la valeur de $\Delta_R H^0$ a partir de l'énergie de liaison, on utilise souvent la formule mathématique suivante:

$$\Delta_R H^0 = \sum E_1 \text{ (rompues)} - \sum E_1 \text{ (créées)}$$

Les principes de la thermodynamique

Le deuxième principe de la thermodynamique

Exemple:

Calcul de $\Delta_R H^0_{298}$ du combustion du méthane a partir de l'énergie de liaison.

$$\Delta_R H^0_{298} = 4 E(\text{C-H}) + 2 E(\text{O=O}) - 2 E(\text{C=O}) - 4 E(\text{O-H}) + 2 \Delta_{\text{liq}} H^0 (\text{H}_2\text{O})$$

$$\Delta_{\text{vap}} H^0 (\text{H}_2\text{O}) = 44,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Energies moyennes des liaisons:

- $E(\text{C-H}) = 415 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $E(\text{C=O}) = 724 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- $E(\text{O-H}) = 463 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $E(\text{O=O}) = 464 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- $\Delta_R H^0_{298} = 4.415 + 2.464 - 2.724 - 4.463 + 2.(-44,1)$
- $\Delta_R H^0_{298} = -800 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Les principes de la thermodynamique

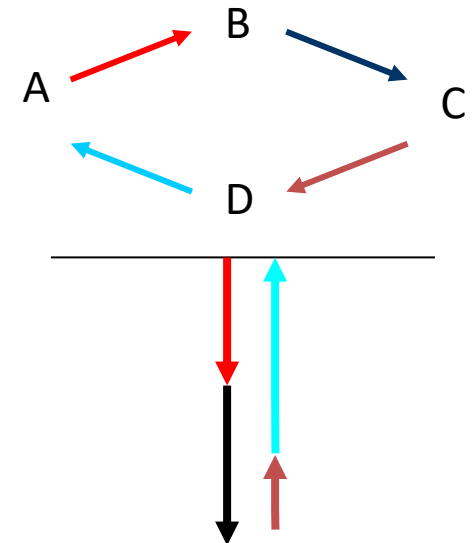
Le deuxième principe de la thermodynamique

Le cycle de HESS

1. La calorimétrie permet de mesurer de nombreuses chaleurs de réaction à 25°C sous 1 atm. Ramenées à 1 mole de réactif, on obtient à pression constante les ΔH°_R correspondants.
2. La conservation de l'énergie permet de concevoir des cycles thermochimiques. L'ensemble des énergies échangées dans un cycle s'annule.

$$\text{Donc : } \Delta H^\circ_{A \rightarrow B} + \Delta H^\circ_{B \rightarrow C} + \Delta H^\circ_{C \rightarrow D} + \Delta H^\circ_{D \rightarrow A} = 0$$

3. Des combinaisons de réactions mènent à des cycles, « cycles de Hess ».
4. Sachant que $R \rightarrow P$ $\Delta H^\circ_{R \rightarrow P}$ et que $\Delta H^\circ_{R \rightarrow P} = - \Delta H^\circ_{P \rightarrow R}$
Alors des chaleurs de réaction peuvent être « calculées » sans devoir réaliser l'expérience



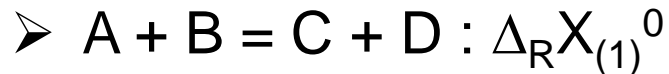
Les principes de la thermodynamique

Le deuxième principe de la thermodynamique

Combinaison linéaires de réactions chimiques

On peut combiner entre elles des réactions dont le $\Delta_R X^0$ pour en déduire le $\Delta_R X^0$ de réactions inconnues.

Quelques règles de base :



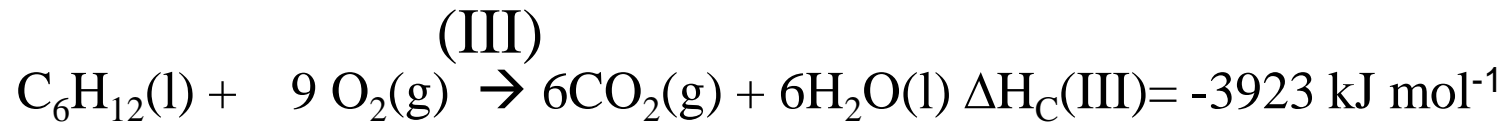
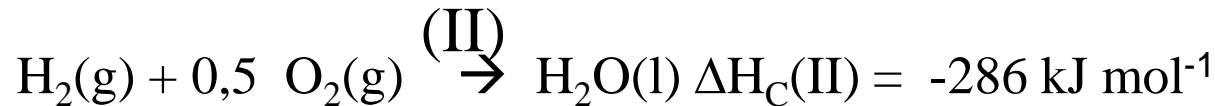
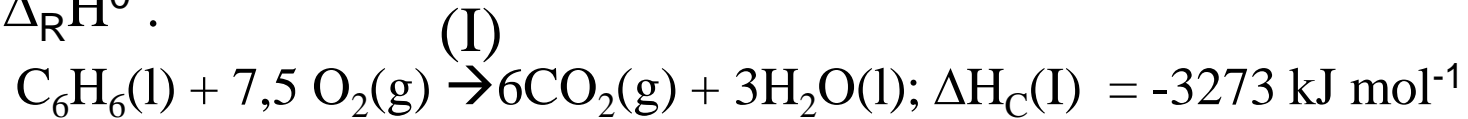
Les principes de la thermodynamique

Le deuxième principe de la thermodynamique

Exemple:

Soit la réaction d'addition suivante: $\text{C}_6\text{H}_6 (\text{l}) + 3\text{H}_2 (\text{g}) \xrightarrow{\Delta_{\text{R}}\text{H}^0 ?} \text{C}_6\text{H}_{12} (\text{l})$

Connaissons les enthalpies de réactions suivantes, calculer l'enthalpie de réaction $\Delta_{\text{R}}\text{H}^0$.



$\Delta_{\text{R}}\text{H}^0$ demandée peut être obtenue en combinant I, 3.II et en inversant III.

Donc : $\Delta\text{H}^{\circ}_{\text{R}} = \Delta\text{H}_{\text{C}}(\text{I}) + 3\Delta\text{H}_{\text{C}}(\text{II}) - \Delta\text{H}_{\text{C}}(\text{III}) = -208 \text{ kJ mol}^{-1}$

Les principes de la thermodynamique

Le deuxième principe de la thermodynamique

Réactions dite de référence

Des chaleurs de réaction peuvent être «calculées» à partir de réactions connues.

Des réactions de référence sont tabulées dans des bases de données thermochimiques, sous pression et température constantes (1 atm. 25°C **TPS**) sous forme de variations d'enthalpie standard ou « ΔH° »

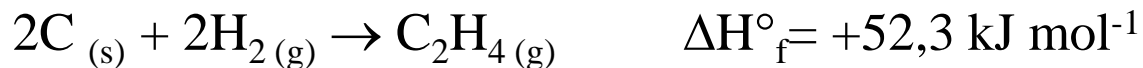
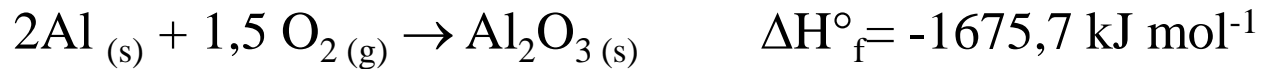
- **Les réactions de formation** : Une mole de produit est obtenue à partir des éléments (corps simples) qui entrent dans sa composition
- **Les réactions de combustion** : Une mole de réactif réagit avec $O_2(g)$ pour produire du $CO_2(g)$ et $H_2O(l)$
- **Les réactions d'atomisation** : Une mole de réactif est décomposée en ses atomes constitutifs.

Les principes de la thermodynamique

Le deuxième principe de la thermodynamique

L'enthalpie de formation

Les réactions de formation: Une mole de produit est obtenue à partir des éléments (corps simples) qui entrent dans sa composition.



$\Delta H^\circ_f > 0$ ou $\Delta H^\circ_f < 0$ suivant le cas.

Calculez ΔH°_R de la réaction: $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)} + 3\text{SO}_{3(g)} \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(s)$, sachant que:



$$\Delta H^\circ_R = \Delta H^\circ_f(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) - \Delta H^\circ_f(\text{Al}_2\text{O}_3) - 3 \Delta H^\circ_f(\text{SO}_3) = -578,1 \text{ kJ}$$

Les principes de la thermodynamique

Le deuxième principe de la thermodynamique

L'enthalpie de combustion

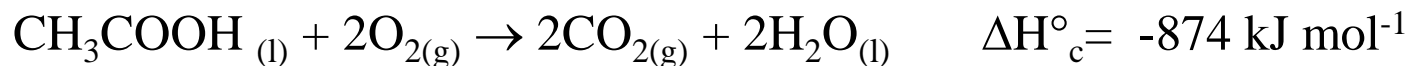
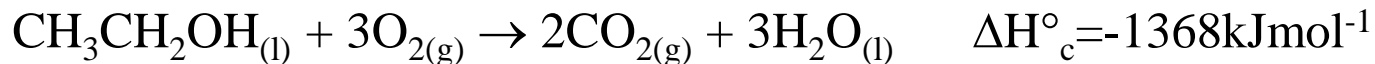
Les réactions de combustion : Une mole de réactif réagit avec $O_{2(g)}$ pour produire du $CO_{2(g)}$ et $H_2O_{(l)}$

Ex: $CH_3OH_{(l)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + H_2O_{(l)}$ $\Delta H^\circ_c = -726 \text{ kJ.mol}^{-1}$, ΔH°_c est toujours négative.

NB: $\Delta H^\circ_c (H_2) = \Delta H^\circ_f (H_2O_{(l)})$; $\Delta H^\circ_c (C) = \Delta H^\circ_f (CO_{2(g)})$; ...

Calculons ΔH°_R de la réaction suivante:

$CH_3CH_2OH_{(l)} + O_{2(g)} \rightarrow CH_3COOH_{(l)} + H_2O_{(l)}$ sachant que :



$$\Delta H^\circ_R = \Delta H^\circ_c(CH_3CH_2OH) - \Delta H^\circ_c(CH_3COOH) = -494 \text{ kJ}$$

Les principes de la thermodynamique

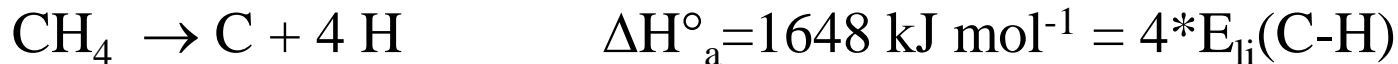
Le deuxième principe de la thermodynamique

L'enthalpie d'atomisation

Les réactions d'atomisation: Une mole de réactif est décomposée en ses atomes constitutifs.

ΔH°_a est toujours positive

L'enthalpie d'atomisation est égale à la somme des énergies de liaison.



Une **table d'énergies de liaison** permet d'estimer les enthalpies d'atomisation et par la suite les enthalpies de réaction.

Calculant ΔH°_R de la réaction suivante: $\text{C}_2\text{H}_{6(g)} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_{4(g)} + \text{H}_{2(g)}$

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_R &= \Delta H^\circ_a(\text{C}_2\text{H}_6) - \Delta H^\circ_a(\text{C}_2\text{H}_4) - \Delta H^\circ_a(\text{H}_2) \\ &= 6 E(\text{C-H}) + E(\text{C-C}) - 4 E(\text{C-H}) - E(\text{C=C}) - E(\text{H-H}) \\ &= 124 \text{ kJ} \end{aligned}$$

MERCI POUR VOTRE ATTENTION