

Structure de la matière

Initiation à la thermodynamique chimique

Auteur: Dr M. BOUZID HDR UR-MPE / FS / UMBB

Co-auteur: Dr A. OURADI née DJADI UR-ADTE/CRAPC

Superviseur : Pr M. BENMOUNAH Directeur UR - MPE

Collection: Science - éducation

Spécialité: chimie

Discipline: Structure de la matière

Tome: Thermodynamique chimique



Structure de la matière

Sciences– éducation

Première édition

UR – MPE:UMBB

ISBN :978 – 9931 – 9643 – 4 - 7

Dépôt légal : 03 - 2023

Avant - propos

La thermodynamique est liée à l'étude du comportement thermique des corps et de l'énergie. Elle permet de rationaliser et de comprendre les transformations des systèmes chimiques et/ou physiques qui peuvent être : a) ouverts (échanges possibles de matières avec le milieu extérieur au système), b) fermés (sans échange de matière), c) isolés ou non (avec ou sans échange d'énergie avec l'extérieur).

Ces transformations sont décrites et/ou représentées par des variables dites d'état. Les notions théoriques fondamentales sont la chaleur, la température, l'énergie interne, l'enthalpie, l'entropie d'un système ou encore la réversibilité d'une transformation. Certaines réactions chimiques libèrent ou absorbent de l'énergie sous forme de chaleur.

Les processus physiques impliquent également de l'énergie : Par exemple, lorsque la glace fond, elle a besoin d'énergie (calorifique) sous forme de chaleur pour passer de l'état solide à l'état liquide.

Avec le développement de la thermogravimétrie, thermogravimétrie différentielle ... la thermodynamique chimique offre des informations scientifiques structurales et permet de mettre en évidence des propriétés importantes, caractéristiques des matériaux nouveaux.

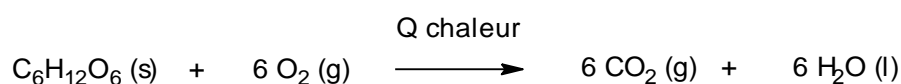
Buts en biochimie : Nous avons besoin de répondre à ces questions

- Étude des énergies mises en jeu lors d'une réaction chimique : combustion du saccharose par exemple

Est-ce que cette réaction libère ou absorbe de l'énergie ?

Dans quel **sens** se produit préférentiellement la réaction ?

- Prédire la spontanéité ou la non spontanéité de la réaction chimique



Pour répondre à ces questions ! Commençons par comprendre les concepts de base en thermodynamique :

Premier principe de la thermodynamique avec l'introduction de quelques notions générales:

Notion de **ystème** en thermodynamique

Notion de **transformation** en thermodynamique

Notion d'**nergie interne** du système Notée **U**

Notion d'**enthalpie** du système Notée **H**

Deuxième principe de la thermodynamique

Notion d'**entropie** notée **S**

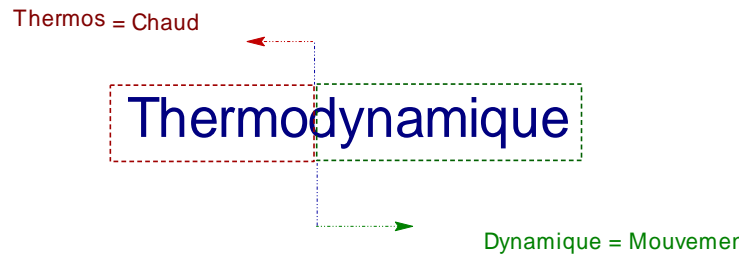
Notion d'**enthalpie libre** Notée **G**

Le manuscrit est destiné aux étudiants de première année sciences de la nature et sciences médicales. Il est conforme au programme pédagogique du ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique algérien. Riche en applications, il représente un bon référentiel pour la préparation des concours pour le troisième cycle universitaire (Doctorat).

Pr Mohammed Bouzid

I - Introduction générales en thermodynamique chimique

Étymologie du mot :

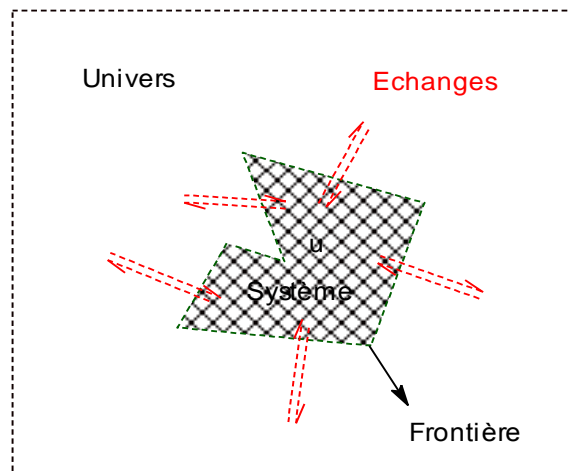


Définition : La thermodynamique chimique étudie les échanges d'énergie qui accompagnent les réactions chimiques et les changements d'états physiques entre autre.

I.1- Notion de système thermodynamique

Les flèches symbolisent les échanges
Entre le milieu extérieurs et le système
échange de chaleur
échange de matière

Le système a une énergie interne notée U



Le système est la partie de l'univers où se déroule la **transformation**.

Remarque : Deux considérations se présentent

Considérations microscopiques : niveau des phénomènes atomiques, voire subatomiques atomiques et moléculaires, c'est la thermodynamique statistique.

Considération macroscopiques : Échelle des corps visibles, c'est la thermodynamique classique.

Remarque :

Lorsque les propriétés macroscopiques sont les mêmes en tout point du système, il est dit : Système homogène "**homogène**" ; dans le cas contraire il est dit "**hétérogène**".

Toute partie homogène constitue une "**phase**".

Un système thermodynamique est généralement constitué d'une ou plusieurs **phases**.

Par exemple un système formé d'eau liquide surmontée de vapeur d'eau, présente 2 phases : une phase liquide et une phase gazeuse.

Chacune des phases est caractérisée par sa masse m , sa masse volumique ρ , sa pression P , sa température T , etc. Ce sont des **variables d'état**.

La Parois : Les systèmes thermodynamiques peuvent être limités par des parois (hématie du sang par exemple) mais pas nécessairement. Dans un volume d'air donné, l'azote constitue un système qu'il est loisible de considérer sans qu'il soit possible de définir une paroi qui le sépare de l'oxygène.

Une paroi idéale peut être :

«Déformable» : elle permet l'échange d'un travail,

«Diatherme» : elle permet l'échange de chaleur,

«Adiabatique» : elle est thermiquement isolante,

«Perméable» : elle permet l'échange de matière.

On peut classer les systèmes en trois catégories suivant le type d'échanges qu'ils effectuent :

Les échanges d'un système : Le système peut échanger de l'énergie, de la matière et/ou les deux au même temps avec son environnement (Univers). Le système est dit isolé si aucune possibilité d'échange n'est possible.

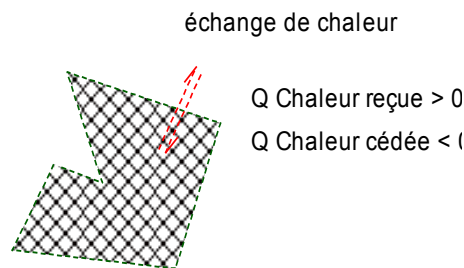
Frontière ou Paroi	Échange énergie	Échange matière
Système Ouvert	Oui	Oui
Système Fermé	Oui	Non
Système Isolé	Non	Non

Le système peut échanger de l'énergie avec son environnement

S'il en gagne de l'énergie: La transformation est dite **endothermique**

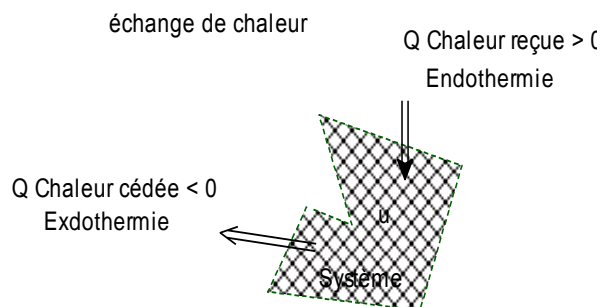
S'il en perd de l'énergie: La transformation est dite **exothermique**

Conventionnellement :



Si l'énergie est **reçue** par le système elle est notée **Positive**

Si l'énergie est **cédée** par le système elle est notée **négative**



Remarque : On note **Q** la quantité de chaleur mise en jeu

I.2 –Notion de Variables d'état

L'état d'un système est décrit à un instant donné, par un ensemble de variables macroscopiques dites «**variables d'état**».

Les variables d'état sont :

- La température **notée T**, exprimée en **K** (kelvin)
- le volume **notée V**, exprimé en **m³** (Mètre cube)
- la pression **notée P**, exprimée en **Pa** (pascal)
- la pression **partielle p**, exprimée en **Pa** (pascal)
- la masse **m** en **Kg**, la masse volumique **μ** en **Kg / m³**
- le nombre de mole...**n** en mol

L'échange de la chaleur ou de la matière du système avec le milieu extérieur (Univers) est une transformation du système.

I.3 –Notion de grandeur d'état

Différentes grandeurs (ou variables) physiques sont utilisées en thermodynamique:

- Une **grandeur extensive** est une grandeur proportionnelle à la quantité de matière. Elle est définie pour l'ensemble du système.

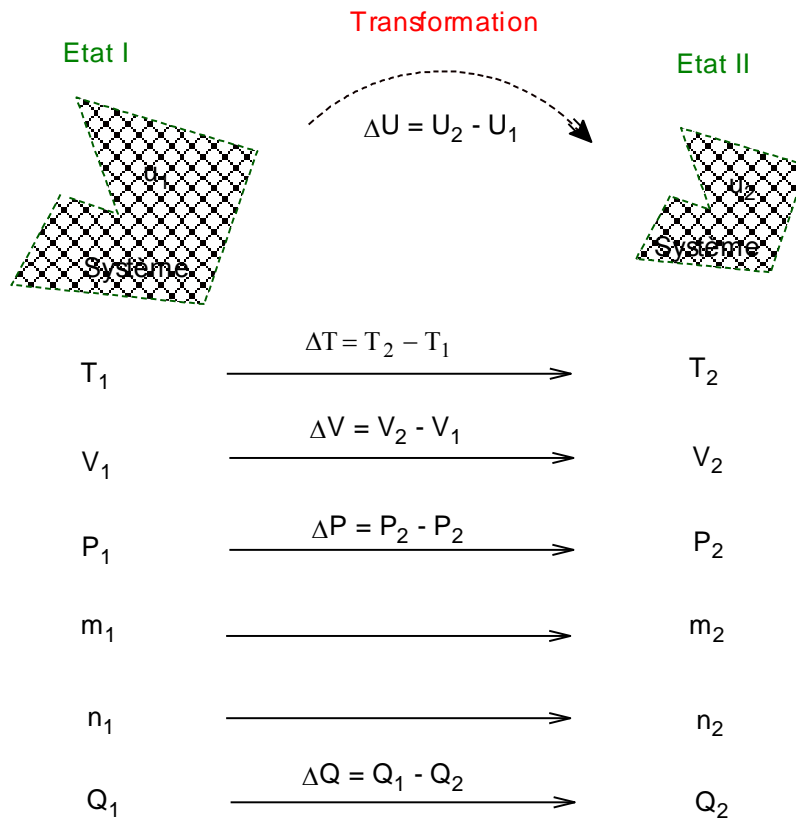
Exemples : Volume, masse, quantité de matière, charge électrique....

- Une **grandeur intensive** est une grandeur indépendante de la quantité de matière.

Exemples : Température, Pression...

I.4- Notion de transformation (Processus):

- Une **transformation** (ou un processus) est un passage d'un état dit «**initial**» vers un état dit «**final**».
- Une transformation est décrite par une **fonction d'état** comme **U (énergie interne)** et **H (Enthalpie)**.
- **Transformation réversible**: une transformation est dite réversible lorsqu'elle peut être effectuée dans un sens et dans l'autre.
- **Transformation irréversible**: Elle ne peut être effectuée que dans un seul sens. C'est une transformation spontanée qui ne peut être inversée sans intervention de l'extérieur (exemple : l'explosion).
- **Transformation d'un système** : L'évolution d'un système se traduit par une modification de la valeur de certaines variables d'état. On distingue les transformations **Conditions de la transformation**
- Si $\Delta T = T_2 - T_1 = 0$ Transformation à température constante: **Transformation est dite isotherme**
- Si $\Delta V = V_2 - V_1 = 0$ Transformation à volume constante : **Transformation est dite Isochore**
- Si $\Delta P = P_2 - P_1 = 0$ Transformation à Pression Constante : **Transformation est dite isobare**
- Si $\Delta Q = Q_2 - Q_1 = 0$ Transformation sans échange de chaleur : **Transformation est dite adiabatique**



1.5- Équation d'état :

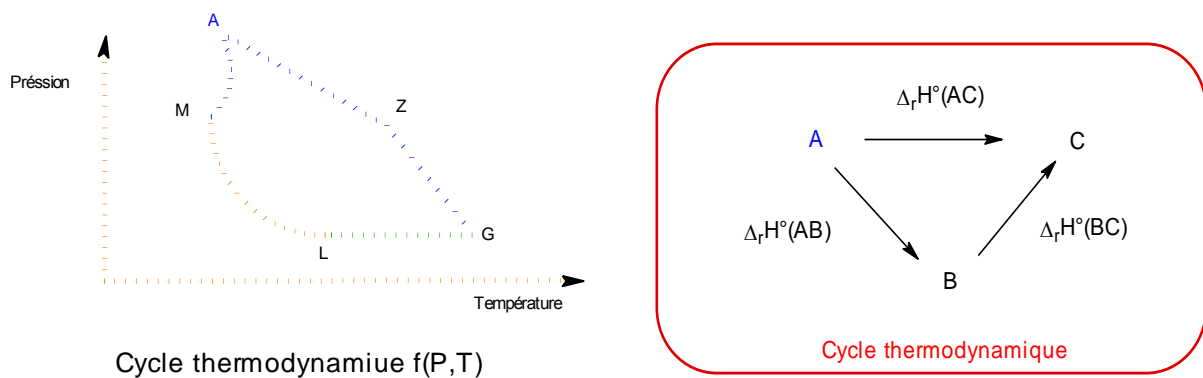
Les variables d'état ne sont pas toutes indépendantes. Une relation entre variables d'état qui exprime une loi physique est appelée "équation d'état" (la loi des gaz parfaits par exemple).

Exemple :

$$PV = nRT$$

1.6- Cycles :

Considérons un système qui subit des transformations successives pour finalement se retrouver dans son état initial. Cette succession d'états est appelée "un cycle".



I.7- Équilibre thermodynamique :

Un système est en "équilibre thermodynamique" lorsqu'en chacun de ses points, ses variables d'état restent constantes (au cours du temps). Ce qui présuppose que ces variables soient définies.

I.8- La réaction chimique

I.8.1- Équation-bilan

$$\sum \mu_i A_i = \sum \mu_k A_k$$

Une équation-bilan traduit la conservation qualitative et quantitative des éléments chimiques.

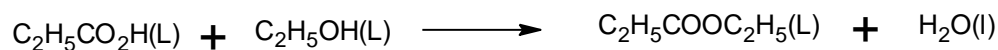
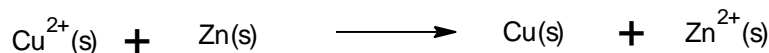
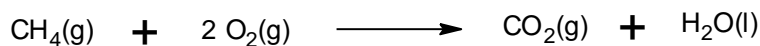
Les nombres μ_i et μ_k sont les coefficients stœchiométriques.

Si les proportions des réactifs correspondent aux coefficients μ_i , on dit que la réaction est dans les proportions Stœchiométriques.

Remarque :

Il est souhaitable de préciser l'état physique des espèces mises en jeu: solide (s), liquide (l), gaz(g), solution aqueuse (aq).

Exemple :



I.8.2- État Avancement d'une réaction

$$\xi = \frac{nA_k - n_0A_k}{V_k} = \frac{nA_i - n_0A_i}{V_i}$$

$$\xi = \frac{dnA_k}{V_k} = \frac{dnA_i}{V_i}$$

ξ : s'exprime en mole(s) et dépend de l'équation-bilan.

I.8.3- Taux d'avancement

Il est calculé par rapport au réactif limitant. Par définition, le taux d'avancement noté τ est égal au rapport de la quantité du réactif limitant ayant réagi à sa quantité initiale :

$$\tau = \frac{n_B(\xi)}{n_B(0)}$$

$\tau = 0$ début de la réaction

$\tau < 1$ Fin de la réaction limitée

$\tau = 1$ Fin de la réaction totale

I.8.4- Aspects énergétiques d'une réaction chimique

Les réactions chimiques mettent en jeu de l'énergie sous forme de chaleur Q , de travail mécanique de la pression extérieure W ou autre W' (électrique/ exemple).

La chaleur (énergie thermique) mise en jeu

Un système en évolution chimique est le siège de phénomènes thermiques et peut (ou non) échanger de la chaleur avec l'extérieur.

I.8.4.1- Effets physiques de la chaleur

Un apport de chaleur se traduit par un échauffement (élévation de température) ou un changement d'état physique : fusion, vaporisation, sublimation.

Une soustraction de chaleur se traduit par un refroidissement (abaissement de température) ou changement d'état physique : solidification, liquéfaction, condensation.

I.8.4.2- Expression des quantités de chaleur

Pour une petite transformation δQ quantité de chaleur reçue par le système, que ce soit un échauffement ou un refroidissement :

$$\delta Q = C \cdot dT$$

où dT représente l'accroissement de température et C la **capacité calorifique** en 1 J.K^{-1} , δQ est appelé chaleur élémentaire.

C capacité calorifique molaire $\text{J/K} \cdot \text{mol}$ alors $\delta Q = nC \cdot dT$.

Si c'est un changement d'état, $\delta Q = nL$

Où L représente la chaleur de changement d'état en 1 J/mol et n le nombre de moles transformées.

I.8.4.2- Signe de la chaleur Q mise en jeu

$Q < 0$ le système libère de la chaleur ; la réaction est dite exothermique.

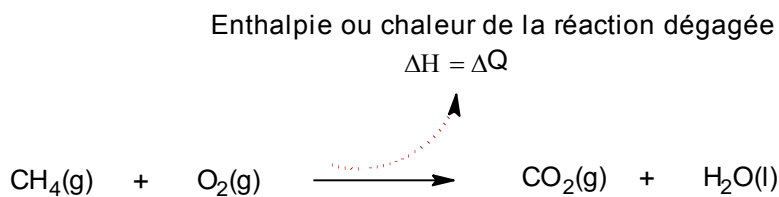
$Q > 0$ le système gagne de la chaleur ; la réaction est dite endothermique.

$Q = 0$ pas d'échange avec l'extérieur ; la réaction est dite athermique (équilibre d'estérification).

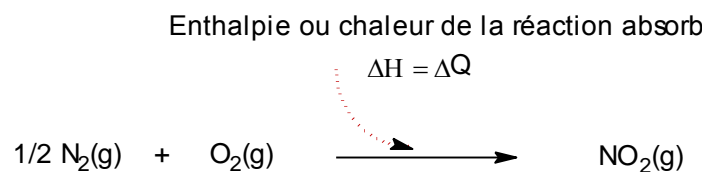
Remarque :

La quantité de chaleur absorbée ou dégagée au cours d'une réaction chimique dépend des conditions dans lesquelles la réaction s'effectue.

Exemple : la combustion d'une mole de méthane dégage 884 kJ lorsqu'elle se produit dans un récipient fermé, c'est-à-dire, à volume constant, tandis qu'elle dégage 891 kJ lorsqu'elle se produit à pression constante (sous la pression atmosphérique par exemple).



De même, la réaction de synthèse de NO_2 absorbe 35 kJ lorsqu'elle se produit à volume constant, tandis qu'elle absorbe 34 kJ lorsqu'elle se produit à pression constante.



I.9- Unités de mesure SI:

Le Volume c'est le « m^3 »

La Pression c'est le Pascal « pa »

$1\text{pa} = 1\text{Newton} / \text{m}^2$

$1\text{bar} = 10^5 \text{ pa} = 0,986923 \text{ atm} = 750,061 \text{ mm Hg}$.

$1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar} = 760 \text{ mm Hg}$

La Température c'est le « $^\circ\text{K}$ » : $^\circ\text{k} = ^\circ\text{C} + 273,15$

La Masse c'est le « Kg »

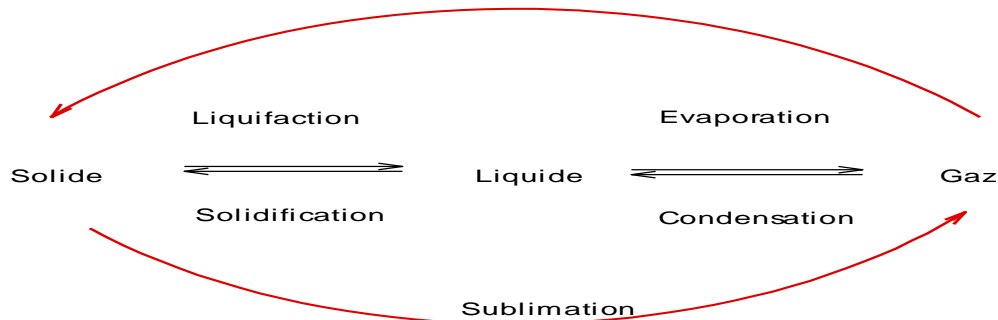
1Newton c'est la force qui donne à une masse de 1kg, une accélération de 1m/s^2

I.10- Notion de Capacité calorifique :

I.10.1 - Changement d'état

Un corps physique peut passer par 3 états : **Solide**, **liquide** ou **gazeux**.

Le **changement d'état** correspond au passage d'un état à un autre



I.10.2 - Définition Capacité calorifique :

Il s'agit de la quantité de chaleur à fournir à un système pour élever sa température de 1°C.

On distingue :

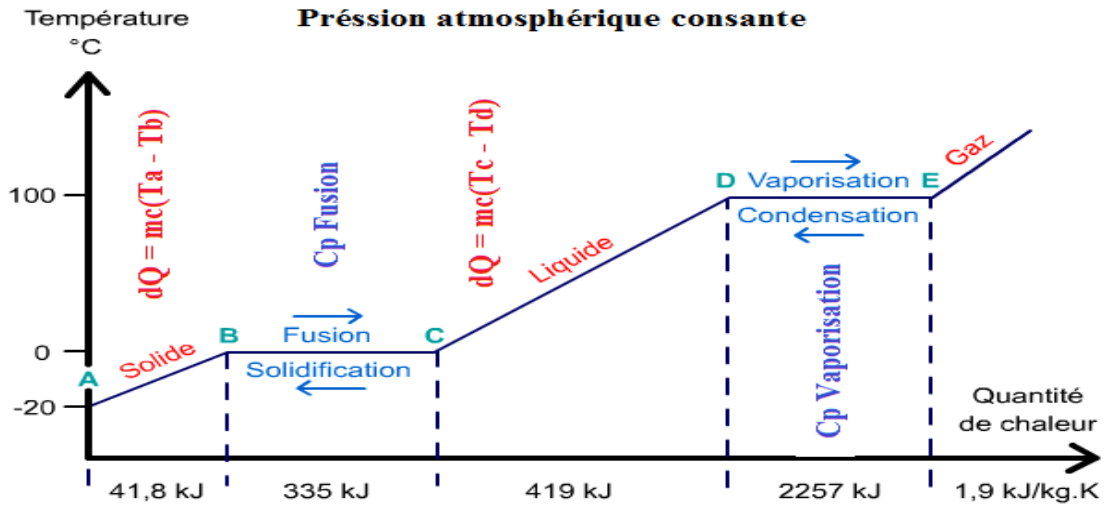
- **C_p**, **capacité calorifique** à pression constante
- **C_v**, **capacité calorifique** à volume constant.
- La **capacité calorifique molaire** en J. mol⁻¹.K⁻¹ correspond à un système défini comme une mole d'un composé, (on emploie parfois l'expression `chaleur spécifique`).
- La **capacité calorifique massique** en J. kg⁻¹.K⁻¹ ou J. g⁻¹.K⁻¹ correspond à un système défini par l'unité de masse (kg ou g) d'un composé. (on emploie parfois l'expression `chaleur massique`)

Valeurs des capacités calorifiques molaires [J/(mole · K)] pour quelques gaz entre 15 et 25 °C

Gaz	C _p	C _v	C _p - C _v	C _p Gaz	C _p	C _v	C _p - C _v	C _v
Hg	20,9	12,54	8,36*	NH ₃	36,78	27,80	8,98*	
Ar	20,77	12,46	8,31	CO ₂	36,91	28,42	8,49	
He	20,77	12,46	8,31	H ₂ O	36,24	27,04	9,20	
N ₂	28,95	20,61	8,34	H ₂ S	34,69	25,92	8,77	
O ₂	29,36	21,03	8,33	CH ₄	35,53	27,17	8,36	
H ₂	28,61	20,31	8,30	NO ₂	37,95	29,39	8,56	

CO	29,13	20,82	8,30	C ₂ H ₂	43,68	35,11	8,57
NO	29,68	21,32	8,36	C ₂ H ₄	42,85	34,28	8,57
HCl	29,43	20,90	8,53	C ₂ H ₆	51,62	43,05	8,57

Note: $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$.



Application I.1

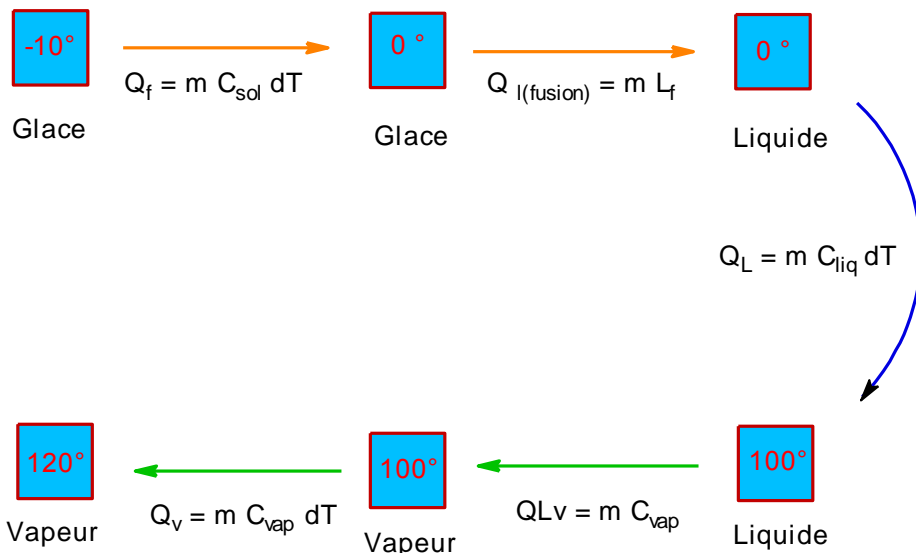
Transformer 200 g de glace de -10°K à 120°K

Données :

$$C_{\text{eau}}(\text{Solide}) = C_{\text{eau}}(\text{liquide}) = 0,5 \text{ cal g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$$

$$L_{\text{fusion}}(\text{glace}) = 80 \text{ cal g}^{-1}$$

$$L_{\text{vaporisation}} = 553 \text{ cal g}^{-1}$$



La chaleur nécessaire pour passer de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ est égale à la somme des quantités de chaleurs de chaque étape.

Capacité calorifique Notée en générale C : La capacité calorifique d'un corps est la quantité de chaleur nécessaire pour augmenter sa température de $1\text{ }^{\circ}\text{K}$.

$$C_{\text{sol}} = C_{\text{vap}} = 0.5\text{ cal/g}\cdot^{\circ}\text{k}$$

$$C_{\text{Liq}} = 1\text{ cal/g}\cdot^{\circ}\text{k}$$

Chaleur latente notée L : est la quantité de chaleur nécessaire pour le changement d'état physique d'un corps

$$L_{\text{fus}} = 80\text{ cal/g}$$

$$L_{\text{vap}} = 535\text{ cal/g}$$

$$Q = m C_{\text{sol}}(T_f - T_1) + m L_{\text{fus}} + m C_{\text{Liq}}(T_v - T_L) + m L_{\text{liq}} + m C_{\text{vap}}(T_{\text{finale}} - T_v)$$

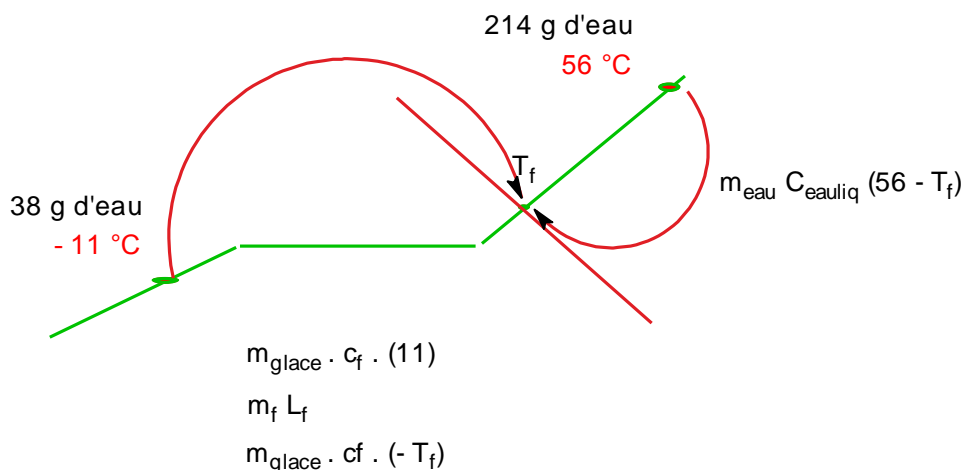
$$Q = 146\ 000\text{ Cal}$$

Application I.2

Dans un système isolé, est introduit 38 g d'eau à $-11\text{ }^{\circ}\text{C}$ dans 214 g d'eau à $56\text{ }^{\circ}\text{C}$ déterminer la température finale de l'eau.

Capacité thermique massique en $\text{J/Kg}\cdot^{\circ}\text{C}$: $C_{\text{Glace}} = 2077$; $C_{\text{liq}} = 4184$

Chaleur latente de fusion de la glace $L_{\text{fusion}} = 333\text{ J/g}$



Application I.3

Calculez en calories ainsi qu'en joules la quantité d'énergie requise pour chauffer 100 g de glace à la température de $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ et la transformer en eau vapeur à $120\text{ }^{\circ}\text{C}$.

On donne aussi les capacités calorifiques molaires suivantes ainsi que la capacité calorifique de la glace :

- Fusion : $6\ 020\text{ J/mol}$; vaporisation : $40\ 400\text{ J/mol}$;

- Capacité calorifique de la glace : 2090 J/(kg · °C).

Réponse : 757,0 Kj

Lors d'une variation de la température sans changement d'état physique

$$Q = m C \Delta T$$

Q: quantité de chaleur en joule ; m kg ; Δq degré

C: capacité thermique massique (ou chaleur massique) $J kg^{-1} K^{-1}$

mC: capacité thermique $J K^{-1}$

pour élever de 1° la température de 1 kg de cuivre il faut fournir 385 J

pour élever de 1° la température de 1 kg d'eau il faut fournir 4180 J

Lors d'un changement d'état physique à température constante

$$Q = m.L$$

L : chaleur latente de changement d'état physique à température constante $J kg^{-1}$

à 0°, la fusion de 1 kg d'eau nécessite 335 kJ

à 100° la condensation de 1 kg de vapeur d'eau libère 2 262 kJ

Application I.4 / Four électrique

Cent tonnes de ferrailles sont chauffées dans un four électrique afin d'obtenir du fer liquide à 1535°C. La température initiale est 20°C. La durée de l'opération dure 5 heures et le rendement du four est de 70%. $C_{\text{fer}}=450 Jkg^{-1} K^{-1}$. $L_{\text{fusion fer}}= 270 kJ kg$

Quelle est l'énergie électrique nécessaire. En déduire la puissance du four.

Corrigé :

Calculons la quantité de chaleur **nécessaire pour** :

-porter le solide de 20 à 1535°C: $Q_1 = m.C.\Delta q = 10^5 . 450 . 1515 = 6,8 \cdot 10^{10} J$

-réaliser fusion du fer à 1535°C : $Q_2 = m.L = 10^5 . 270 = 2,7 \cdot 10^{10} J$

Au total : $Q = 9,5 \cdot 10^{10} J$ soit, en tenant compte du rendement, l'énergie électrique nécessaire est : $E = Q/r = 9,5 \cdot 10^{10} / 0,7 = 1,36 \cdot 10^{11} J$

$P(W) = E(J) / \Delta t(s)$ soit : $P = 1,36 \cdot 10^{11} / (5 \cdot 3600) = 7,5 \cdot 10^6 W$

Application I.5

Chaleurs latentes

Calculez en calories ainsi qu'en joules la quantité d'énergie requise pour chauffer 100 g de glace à la température de $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ et la transformer en eau vapeur à 120°C . La capacité calorifique de la glace entre -10 et 0°C est de $37,6\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ et celle de l'eau liquide est de $75,2\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

CORRIGÉ

Données

$$L_{\text{fus}} = 6,02\text{ J/mol}$$

$$L_{\text{vap}} = 40,4\text{ KJ/mol}$$

La capacité calorifique molaire à pression constante de l'eau est la suivante :

$$\overline{C_P} \quad (\text{vapeur d'eau entre } 300 \text{ et } 1500\text{ K}) = 30,54 + 10,29 T \text{ en } \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

On doit donc calculer la capacité qu'ont la glace et l'eau d'accumuler de l'énergie et d'y ajouter l'énergie requise pour effectuer les changements de phase.

Entre -10 et $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ on considérera que la capacité calorifique de la glace ne change pas avec la température, l'écart de température étant très petit. On fera demême avec l'eau liquide. Par contre, on doit intégrer la valeur de la capacité calorifique molaire pour chauffer la vapeur d'eau. Le nombre de moles de la substance concernée, n , est de $100/18 = 5,56$ moles.

$$E = n \left[\int_{-10}^0 C_p dT + L_{\text{fus}} + \int_0^{100} C_p dT + L_{\text{vap}} + \int_{100}^{120} C_p dT \right]$$

$$E = 5,56 \left[37,6 \cdot (0 - (-10)) + 6020 + 75,2 \cdot (100 - 0) + 40400 + \int_{100}^{120} (30,54 + 10,29 T) \right]$$

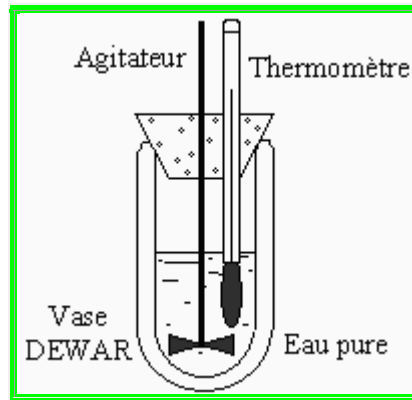
$$E = 5,56 \left[37,6 \cdot (0 - (-10)) + 6020 + 75,2 \cdot (100 - 0) + 40400 + \frac{10,29}{2} (393^2 + 373^2) \right]$$

$$E = 757044\text{ J} = 757,044\text{ KJ}$$

On voit que la quantité d'énergie à fournir pour chauffer l'eau de 100 à $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ représente 60% de l'énergie totale.

Application I.6 / Calorimétrie

On veut déterminer la capacité calorifique par gramme d'un composé métallique inconnu (58,963 g). On dispose pour cela d'un calorimètre (voir figure) et d'un morceau de cuivre (72,256 g) de capacité calorifique égale à $24,46 \text{ J} \cdot \text{C}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.



On procède à l'expérimentation de la manière suivante : on plonge chaque morceau solide dans de l'acétone à ébullition ($T_{\text{eb}} = 56,20 \text{ }^\circ\text{C}$) et l'on attend que l'équilibre thermique soit atteint. On plonge ensuite chaque morceau dans le calorimètre et l'on note la variation de température.

Calculer la valeur en eau du calorimètre ; Note: le réchauffement de l'eau du calorimètre s'accompagne du réchauffement de la paroi interne et des instruments (thermomètre, agitateur) du calorimètre. On appelle "valeur en eau du calorimètre" l'équivalent en eau de ces matériaux qui absorbent une partie de la chaleur.

Calculez la capacité calorifique par gramme du composé inconnu ;

Calculez l'incertitude sur la mesure de la valeur en eau du calorimètre ;

Calculez l'incertitude sur la mesure de la valeur de la capacité calorifique du solide ;

Si l'on veut améliorer la précision de la mesure, où doit-on améliorer les mesures ?

	Température initiale ($^\circ\text{C}$)	Température finale ($^\circ\text{C}$)
Exp. A (cas du cuivre)	22,32 (T_1)	24,01 (T_2)
Exp. B (composé inconnu)	24,50 (T_3)	26,41 (T_4)

CORRIGÉ

L'énergie libérée dans le calorimètre par le morceau de cuivre est :

$$\frac{24,46 \text{ J}\cdot\text{°C}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}}{63,55 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} \times \Delta T \text{ °C} \times 72,256 \text{ g} = 0,385 \times (56,20 - 24,01) \times 72,256 \text{ J}$$

L'énergie libérée par le morceau de cuivre est égale à $0,385 \times 32,19 \times 72,257 \text{ J} = 895,23 \text{ J}$

Cette diminution de l'énergie du morceau de cuivre a donc chauffé l'eau de $32,19 \text{ °C}$. Comme la capacité calorifique de l'eau est de $4,18 \text{ J}\cdot\text{°C}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$, l'énergie réellement utilisée par l'eau est de :

Masse de l'eau $\times \Delta T \times$ capacité calorifique de l'eau = énergie

$$100 \text{ g} \times (24,01 - 22,32) \text{ °C} \times 4,18 \text{ J}\cdot\text{°C}^{-1}\cdot\text{g}^{-1} = 706,42 \text{ J}.$$

Manifestement, le supplément a servi à réchauffer le thermomètre, l'agitateur, les parois internes du calorimètre, ce que l'on appelle la valeur en eau du calorimètre. Cet équivalent est donc,

$$(895,23 - 706,42) \text{ J} / 4,18 \text{ J}\cdot\text{°C}^{-1}\cdot\text{g}^{-1} / 1,69 \text{ °C} = 26,73 \text{ g}$$

La valeur en eau du calorimètre = $26,73$

On peut maintenant calculer la capacité calorifique du solide inconnu. L'énergie que le morceau métallique a apporté au calorimètre a servi à chauffer l'eau et le calorimètre (la valeur totale en eau du calorimètre est égale à la masse de l'eau contenue dans le calorimètre augmentée de la valeur en eau du calorimètre) :

$$\text{Masse}_{\text{cal} + \text{eau}} \times C_p(\text{eau}) \times \Delta T(\text{eau}) = \text{Masse}_{\text{inconnu}} \times C_p(\text{inconnu}) \times \Delta T(\text{inconnu})$$

$$126,73 \text{ g} \times 4,18 \text{ J}\cdot\text{°C}^{-1}\cdot\text{g}^{-1} \times 1,91 \text{ °C} = C_p (\text{J}\cdot\text{°C}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}) \times 58,963 \text{ g} \times (56,20 - 26,41) \text{ °C}$$

$$1011,79 \text{ J} = C_p (\text{J}\cdot\text{°C}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}) \times 1756,51 \text{ g}\cdot\text{°C}$$

$$C_p = 1011,79 / (1756,51) \text{ J}\cdot\text{°C}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$$

$$C_p = 0,576 \text{ J}\cdot\text{°C}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$$

Application I.7

Calculez la quantité de chaleur Q nécessaire pour commencer à faire bouillir 1 L d'eau initialement à 10°C . On donne la valeur moyenne de la capacité calorifique massique de l'eau : $C \approx 1 \text{ kcal/kg}$. Ket la masse volumique moyenne de l'eau $\rho \approx 1 \text{ kg/dm}^3$. Solution : $\rho \approx 1 \text{ kg/dm}^3 = 1 \text{ kg/L}$ meau= $\rho \cdot V = 1 \times 1 = 1 \text{ kg}$

$$Q = m \cdot C \cdot \Delta T = 1 \times 1 \times (100 - 10) = 90 \text{ kcal}$$

Application I.8

Une bouilloire électrique a pour puissance $P \approx 1 \text{ kW}$ lorsqu'elle est alimentée par la prise secteur (tension efficace de 230V). On y place 1 L d'eau à 10°C . En combien de temps l'eau va bouillir ? (on suppose que toute la chaleur émise par la résistance électrique sert à chauffer l'eau). On rappelle que l'énergie Q développée par tout système qui développe pendant Δt une puissance P constante vaut $Q = P \cdot \Delta t$. Solution : $m_{\text{eau}} = \rho \cdot V = 1 \times 1 = 1 \text{ kg}$ $Q = m \cdot C \cdot \Delta T = 1 \times 1 \times (100-10) = 1 \times 4,18 \times 90 = 376,2 \text{ kJ}$. $Q = P \cdot \Delta t$ $\Delta t = Q / P = 376,2 / 1 = 376,2 \text{ s} = 6,27 \text{ min}$.

Application I.9

Un ressort spiral est comprimé ("remonté") à l'aide d'une clé de jouet. De cette manière il emmagasine une énergie de 8000 J. Ce ressort sert à entraîner les pales d'une hélice qui remue 1 L d'eau liquide. Quel va être l'échauffement (augmentation de température) de l'eau après détente totale du ressort ?

Solution : $Q = m \cdot C \cdot \Delta T$ $\Delta T = (Q / m \cdot C) = (8000 / 1 \cdot 4,16 \cdot 10^3) = 1,92 \text{ K (ou } ^\circ\text{C)}$

Application I.10

On possède $M \approx 1 \text{ kg}$ de glace dans une enceinte calorifugée fermée par un couvercle coulissant. Cette glace est à -10°C . On nous donne les chaleurs latentes (massiques) de fusion et de vaporisation : $L_{\text{fusion}} \approx 333 \text{ kJ.kg}^{-1}$, $L_{\text{vaporisation}} \approx 2257 \text{ kJ.kg}^{-1}$. On donne les capacités calorifiques massiques (sous pression constante) : $C_{p_{\text{glace}}} \approx 2,06 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $C_{p_{\text{(eau liq)}}} \approx 4,18 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $C_{p_{\text{vapeur}}} \approx 1,85 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

1. Quelle est la chaleur totale Q_{tot} à apporter pour changer cette glace en de l'eau à 20°C ?
2. On veut obtenir de la vapeur à 150°C sous la pression atmosphérique (1 bar), quelle chaleur supplémentaire doit-on fournir ?
3. Combien de temps cela prendrait-il pour réaliser les 2 transformations précédentes si l'on disposait d'un dispositif de chauffage de 1 kW de puissance ? Combien de temps aurait pris la simple transformation réalisée en 1 ?
4. Que pouvez-vous conclure sur la puissance des machines industrielles devant réaliser quotidiennement de telles transformations ?

Solution :

1. $Q_{\text{tot}} = 1 \times 2,06 \cdot 10^3 \times (0 - (-10)) + 1 \times 333 \cdot 10^3 + 1 \times 4,16 \cdot 10^3 \times (20 - 0) = 20,6 \cdot 10^3 + 333 \cdot 10^3 + 83,2 \cdot 10^3 = 436,8 \cdot 10^3 \text{ J}$

2. $Q_{\text{tot}} = 1 \times 4,16 \cdot 10^3 \times (100 - 20) + 1 \times 2257 \cdot 10^3 + 1 \times 1,85 \cdot 10^3 \times (150 - 100) = 4,16 \cdot 10^3 \times 80 + 2257 \cdot 10^3 + 1,85 \cdot 10^3 \times 50 = 2682,3 \cdot 10^3 \text{ J}$

3. $Q_{\text{tot}} = 436,8 \cdot 10^3 + 2682,3 \cdot 10^3 = 3119,1 \cdot 10^3 \text{ J}$; $Q = P \cdot \Delta t$ $\Delta t = Q / P = 3119,1 \cdot 10^3 / 1 \cdot 10^3 = 3119,1 \text{ s} = 51,985 \text{ min.}$

Application I.11

Une certaine quantité de glace à $-5,00 \text{ °C}$ est mise en contact avec 100 g d'eau à $52,0 \text{ °C}$. La température finale du système est de $10,0 \text{ °C}$. Calculez la masse de glace introduite dans l'eau.

Solution : $Q_{\text{glace}} = m_{\text{glace}} \times 2,06 \cdot 10^3 \times (0 - (-5)) + m_{\text{glace}} \times 333 \cdot 10^3 + m_{\text{glace}} \times 4,16 \cdot 10^3 \times (10 - 0)$

$Q_{\text{eau}} = 100 \cdot 10^{-3} \times 4,18 \cdot 10^3 \times (10 - 52,0) = -17556 \text{ J}$

$Q_{\text{glace}} = -Q_{\text{eau}} / m_{\text{glace}} = 17556 / (2,06 \cdot 10^3 \times 5 + 333 \cdot 10^3 + 4,16 \cdot 10^3 \times 10) = 17,556 / 384,9 = 0,0456 \text{ kg} = 45,61 \text{ g}$

II. Modèle du gaz parfait

- Le gaz parfait est un modèle thermodynamique qui permet de décrire le comportement des gaz réels à basse pression.
- Ce modèle suppose une dilution infinie (les particules du gaz sont suffisamment éloignées les unes des autres) interactions électrostatiques entre les molécules sont négligeable.

II.1- Hypothèse du gaz parfait (théorie cinétique)

Les atomes ou molécules sont assimilés à des masses ponctuelles

Les molécules sont sans interactions entre elles

La pression est due aux nombreux chocs des molécules sur les parois de l'enceinte

Équation d'état d'un gaz parfait

Les variables d'état d'un gaz parfait sont :

- La température thermodynamique T qu'on exprime en Kelvin (K),

$$T (k) = \theta (^\circ C) + 273,15$$

- P en Pa (SI) ou en bar ou en atm ou en Torr (1 atm = 101325 Pa, 1 bar = 10^5 Pa, 1 Torr = 1/760 atm)
- V en m^3 (SI) ou en L (1 L = $1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} m^3$)
- n en mol/m^3 ou mol/l
- R = $8,31451 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ (dans le système MKSA) = $2 \text{ cal, K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$= 0,082 \text{ l}\cdot\text{atm}\cdot\text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

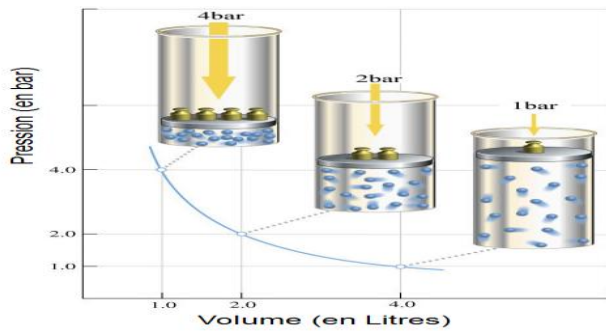
Énergie: en J ou kJ/mol ou kcal/mol ou l.atm ou eV ...

Ces variables sont reliées entre elle par une équation d'état qu'on appelle : «Loi des gaz parfait».

$$PV = n.R.T$$

II.3- Relations particulières entre variables d'état

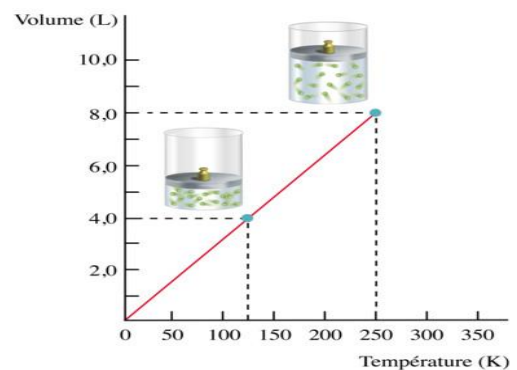
II.3.1- Loi de Boyle-Mariotte: $PV = Cte$



La loi de Boyle-Mariotte décrit la relation entre la pression et le volume d'un gaz : à température constante, le **volume** occupé par un nombre de mole de gaz constant est inversement

II.3.2 - Loi de Charles : $V/T = Ct$

La loi de Charles (illustrée à gauche) décrit la relation entre le volume et la température d'un gaz. Elle stipule qu'à pression constante, le volume occupé par une certaine quantité de gaz est directement proportionnel à sa température absolue ($V \propto T$).

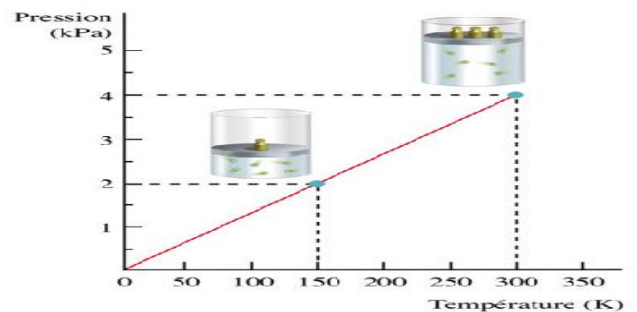


II.3.3 -Loi de Gay-Lussac :

$$P/T = Cte$$

Relation (P, T) Lorsque le nombre de mole est constant et à volume constant, la pression varie linéairement avec la température :

Loi de Gay-Lussac : décrit la relation entre la pression et la température d'un gaz. à volume constant, la pression d'une certaine quantité de gaz est directement proportionnelle à sa température absolue (T).



Remarque : L'équation d'état d'un gaz parfait est en quelque sorte la synthèse de toutes ces relations.

II.3- Diagramme de Clapeyron

Généralement, le diagramme de Clapeyron est utilisé pour représenter l'état d'un gaz. C'est une représentation graphique simple de la pression en fonction du volume $P = f(V)$.

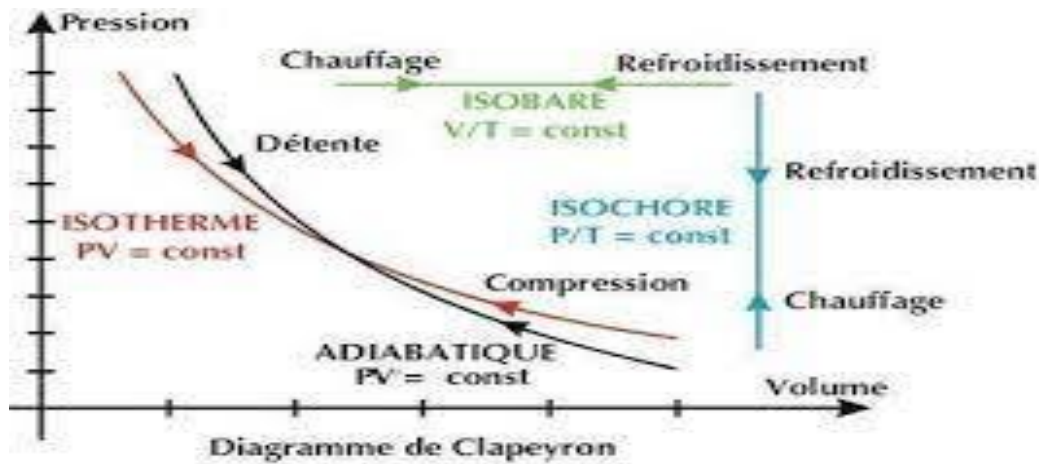


Diagramme de Clapeyron

Remarque : La transformation adiabatique est caractérisée par l'équation de Laplace

$$PV^\gamma = Cte$$

Avec γ = indice adiabatique.

Tableau 1.1. Différentes valeurs de l'indice adiabatique en fonction des gaz

Gaz	Exemples	Valeurs de γ
Mono atomique	He, Ar	$\gamma = 5/3$
Bi atomique	N_2, O_2, H_2	$\gamma = 7/5$
Tri atomique	CO_2, H_2O, CH_4	$\gamma = 4/3$

Application1: Les gaz parfaits obéissent à la loi de Mariotte : Donnez la dimension de la Constante des gaz parfaits R et déterminer sa valeur en

L.atm.mol⁻¹K⁻¹

J. mol⁻¹K⁻¹

Cal.mol⁻¹K⁻¹

L.mmHg.mol⁻¹K⁻¹

Solution :

En $L.atm.mol^{-1}K^{-1}$

$T = 273 K$; $n = 1 mol$, $V = 22,4 l$; et $P = 1 atm$

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{1 \times 22,4}{1 \times 273} = 0,082 L.atm.mol^{-1}.T^{-1}$$

$J.mol^{-1}K^{-1}$

$W = F.d$ $1J = N.m$

$1 atm = 1,013.10^5 Pa$ Avec $P = F / S$ $1 Pa = N / m^2$

$1L \times 1 atm = 10^{-3} m^3 \times 1,013 \times 10^5 Pa = 1,013 .10^{-2} J$

$m^3.N/m^2 = m.N = J$

Donc $R = (1,013. 10^{-2}) / (1. 273) = 8,31 J.mol^{-1}.K^{-1}$

$Cal.mol^{-1}.K^{-1}$

$1 cal = 1,18 J$ donc $R = 2 Cal.mol^{-1}.K^{-1}$

$L.mmHg.mol^{-1}.K^{-1}$

On a $1 atm = 760 mmHg$ alors $R = 62,32 L.mmHg.mol^{-1}.K^{-1}$

Application 2

On trouve qu'une masse de 0,896 g d'un composé gazeux ne contenant que de l'azote et de l'oxygène occupe un volume de 524 cm^3 à la pression de 730 mm d'Hg et à la température de 28°C. Quelles sont la masse molaire et la formule chimique de ce composé ?

Solution :

La masse molaire du composé gazeux est $M_i = m_i / n_i$; $M_i =$ masse du gaz et $n_i =$ nombre de moles

Soit $n_i = RT/PV$; $M = [mRT / PV]$; $M_i = M / n_i$;

$M = [0,896 . 62,36 . (273 + 28) / 730.0,524] = 43,97g/mol$;

Le composé a pour formule chimique N_xO_x avec $M = 14x + 16y$ x et y étant des entiers : Le couple qui convient est $x = 2$ et $y = 1$ La formule chimique est N_2O .

Application 3

Un mélange de gaz est constitué de 0,2 g de H_2 ; 0,21g de N_2 et 0,51g de NH_3 sous la pression d'une atmosphère et à une température de 27°C.

Calculer :

1. les fractions molaires.
2. la pression partielle de chaque gaz.

3. le volume total.

Données : $M(\text{H}) = 1 \text{ g mol}^{-1}$ et $M(\text{N}) = 14 \text{ g mol}^{-1}$.

Solution :

Soit la masse molaire du composé gazeux est $M_i = m_i / n_i$; M_i = masse du gaz et n_i = nombre de moles.

Nombre de mole de H_2 , $n(\text{H}_2) = 0,2/2 = 0,1 \text{ mol}$.

Nombre de mol de N_2 , $n(\text{N}_2) = 0,21/28 = 0,0075 \text{ mol}$

Nombre de mol de NH_3 , $n(\text{NH}_3) = 0,51/17 = 0,03 \text{ mol}$

$$X_i = n_i / \sum_i n_i =$$

$$\sum_i n_i = n(\text{H}_2) + n(\text{N}_2) + n(\text{NH}_3) = 0,1375 \text{ mol}$$

$$\sum X_i = 1$$

X_i : Fraction molaire de chaque gaz ; $\sum_i n_i$: Nombre de mol totales Fraction molaire de H_2 :

$$\chi(\text{H}_2) = 0,1 / 0,1375 = 0,727 \text{ Fraction molaire de } \text{N}_2 : \chi(\text{N}_2) = 0,0075 / 0,1375 = 0,055$$

$$\text{Fraction molaire de } \text{NH}_3 : \chi(\text{NH}_3) = 0,03 / 0,1375 = 0,218$$

La pression partielle de chaque gaz P_i est : $P_i = X_i P_T$ avec $P_T = \sum P_i = 1 \text{ atm}$

$$\text{La pression partielle de } \text{H}_2 = P(\text{H}_2) = \chi(\text{H}_2) \cdot P_T = 0,727 \text{ atm}$$

$$\text{La pression partielle de } \text{N}_2 = P(\text{N}_2) = \chi(\text{N}_2) \cdot P_T = 0,055 \text{ atm}$$

$$\text{La pression partielle de } \text{NH}_3 = P(\text{NH}_3) = \chi(\text{NH}_3) \cdot P_T = 0,218 \text{ atm}$$

En supposant que le mélange est un gaz parfait avec $PV = \sum_i n_i RT$;

$$V = [\sum_i n_i RT] / P = 3,38 \text{ litres}$$

Application 4

L'air ordinaire est un mélange gazeux qui contient des impuretés variables selon le lieu de prélèvement. On peut ainsi citer comme constituants toujours présents : N_2 (78%) ; O_2 (21%) ; Ar (0,94%) ; CO_2 (0,03%) ; H_2 (0,01%), Ne (0,0012%) et He (0,0004%)

Entre parenthèses sont indiqués les pourcentages volumiques approximatifs dans l'air sec (sans vapeur d'eau). La proportion de vapeur d'eau est très variable (ordre de grandeur de 1%).

Calculer les masses de O_2 et de CO_2 contenues dans un litre d'air sec à 300K sous une atmosphère, d'après les pourcentages indiqués ci-dessus et en supposant que les gaz sont parfaits.

Solution :

Calculons le nombre de mole de O_2 et de CO_2 contenu dans litre d'air. En générale le % volumique d'un gaz à pression et à températures constantes est égal au % molaire.

$$PV_i = n_i RT$$

$$PV_t = n_t RT$$

$$(V_i / V_t) \cdot 100 = (n_i / n_t) \cdot 100$$

$$n(O_2) = (V_i / V_t) / n_t = (V_i / V_t) \cdot [(P_t \cdot V_t) / RT]$$

$$n(O_2) = (21/100) \cdot n_t = (21/100) \cdot (1.1) / (0,082 \cdot 300) = 0,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m(O_2) = n(O_2) \cdot M(O_2) = 0,5 \cdot 10^{-3} \cdot 32 = 0,27 \text{ g}$$

$$m(CO_2) = (0,03 / 100) \cdot (1.1 / 0,0082 \cdot 300) \cdot 44 = 5,4 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$

Dans un litre d'air il y a 0,27 g d'oxygène et $5,4 \cdot 10^{-4}$ g de CO_2

Application 5 :

Soit une masse de 80g de mélange gazeux d'azote et de méthane, formée de 31,14% en poids d'azote et occupant un volume de 0,995 litres à 150°C.

1. Calculer la pression totale du mélange gazeux.
2. Calculer les pressions partielles de chacun des gaz

Solution :

On suppose que le mélange est un mélange parfait

$$P_t = (n_t R T) / V$$

$$n_t = n(N_2) + n(CH_4)$$

Dans une masse de 80g du mélange, nous avons 31,14 en poids d'azote ce qui correspond à 24,912 g de N_2 et $(80 - 24,912)$ g de CH_4 .

Avec $n_2 = 0,88$ mol et $n(CH_4) = 3,44$ mol donne $P_t = 151,049$ atm

$$2. P_{N_2} = \frac{n_{N_2} \cdot P_T}{n_t}$$

$$P_{N_2} = 31 \text{ atm.} \quad ; \quad P_{CH_4} = 120,06 \text{ atm.}$$

$$P(N_2) = [n(N_2) \cdot P_T] / n_t$$

$$P_{N_2} = 31 \text{ atm} \quad ; \quad P(CH_4) = 120,06 \text{ atm}$$

III - Le premier principe de la thermodynamique

III.1- Notion d'énergie interne

L'énergie totale E_t d'un système:

$$E_t = E_c + E_p + U$$

E_c représente l'énergie cinétique macroscopique,

E_p représente l'énergie potentielle associée aux forces extérieures (pesanteur)

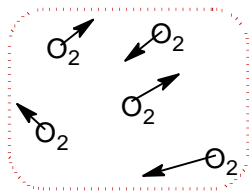
U représente l'énergie interne liée à la nature propre du système.

Au cours d'une transformation, l'énergie n'est ni créée ni détruite : elle peut être convertie d'une forme en une autre (travail, chaleur...)

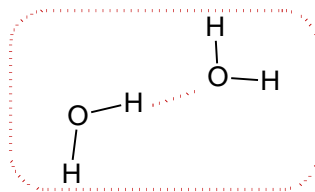
III.2 - La nature physique de l'énergie interne U ?

U regroupe deux formes énergétiques trouvant leur origine au sein du système (interne) :

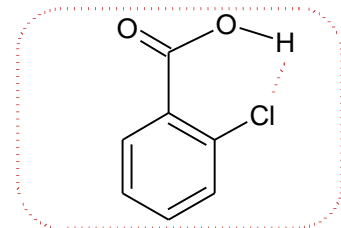
L'énergie cinétique microscopique (due à l'agitation thermique des particules) et interactions à titre d'exemple :



Agitation cinétique des molécules



Interaction intermoléculaire



Interaction intramoléculaire

U est une grandeur d'état extensive (proportionnelle à la quantité de matière). Elle s'exprime en Joule (J).

Cette énergie n'est pas mesurable, seule la variation d'énergie interne ΔU peut être évaluée.

III.3 - Expression de la variation d'énergie interne

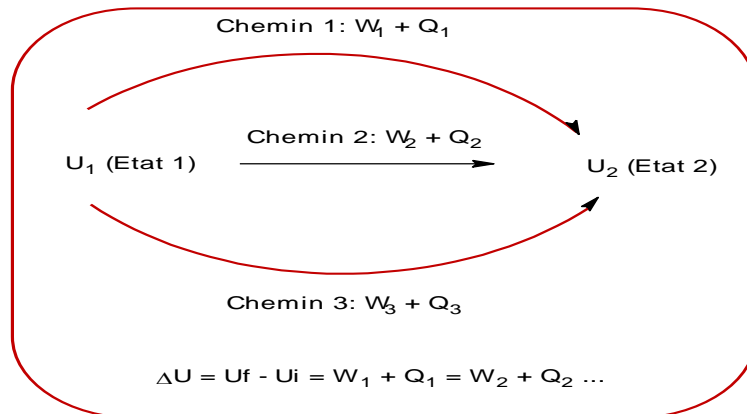
La variation d'énergie interne peut résulter de transferts de travail, de chaleur et de matière entre le système et le milieu extérieur.

Lorsqu'un système échange les transferts thermique Q et de travail W avec le milieu extérieur, son énergie interne varie de ΔU telle que :

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

(ou notation différentielle pour une transformation infinitésimale :

$$dU = \delta W + \delta q$$



L'énergie interne est une fonction d'état: sa variation dans une transformation est indépendante du chemin suivi pour aller d'un état 1 à un état 2.

Conséquences :

Pour un système isolé, E_c et E_p sont constantes et par conséquent l'énergie interne d'un système isolé est constante au cours de ses transformations :

$$\Delta U = 0$$

Pour un système quelconque en transformation chimique :

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

W' : énergie électrique, nucléaire, rayonnement...

Pour un système adiabatique :

$$\Delta U = W \quad \text{car} \quad Q = 0.$$

III.3.1 - W : Le travail

Il n'y a échange de travail entre le système et le milieu extérieur que si le volume du système varie $\Delta V \neq 0$. Ce travail est à prendre en considération dans le cas des gaz, il peut être négligé pour les solides ou les liquides.

Le travail est l'énergie produite par le déplacement d'une masse dans un champ de forces :

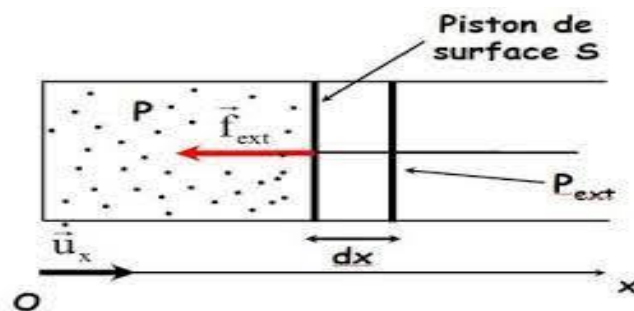
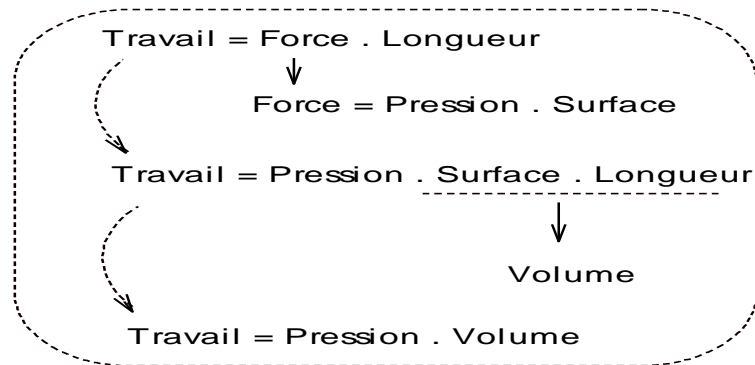


Schéma : Déplacement d'une masse dans un champ de forces



$$dW = F \cdot dx = P \cdot S \cdot dx = P \cdot dv$$

$$W = \int_1^2 P dV$$

III.3.2 - Q : Quantité de chaleur échangée lors de la transformation

Notion de **chaleur (Q)** : Lorsque le système échange de la chaleur (énergie calorifique) avec le milieu extérieur, cette chaleur provoque une variation de la température ou un changement de son état physique.

Remarque : parfois

C capacités calorifique molaire en $J.K^{-1}.mol^{-1}$ $dQ = n.C.dT,$

C capacités calorifique massique $J.K^{-1}.Kg^{-1}$ alors $dQ = m.C.dT$

Signe de Q (Chaleur)

$Q < 0$ le système libère de la chaleur ; la réaction est dite exothermique.

$Q > 0$ le système gagne de la chaleur ; la réaction est dite endothermique.

$Q = 0$ pas d'échange avec l'extérieur ; la réaction est dite athermique

Dans la nature, la pression est constante, les transformations se déroulent à pression constante notamment les réactions chimiques. La notion d'enthalpie est plus appropriée pour nous biologiste.

III.2- Enthalpie de la réaction

L'**enthalpie (H)** est l'énergie totale d'un système, soit la somme de tous les types d'énergie qu'il contient à **pression constante**. Elle est exprimée en joules (J) ou en kilojoules (kJ).

L'enthalpie est définie par :

$$H = U + PV$$

A l'énergie interne s'ajoute l'énergie PV dont les variations correspondent à l'énergie d'expansion ou de compression du système; **H** est toujours supérieure à **U**.

H : est une fonction d'état.

L'enthalpie s'exprime en **Joule**.

Exemple : Cas d'un gaz parfait

A volume constant : $dU = C_v dT$ où **C_v** est la capacité calorifique à volume constant.

A pression constante : $dH = C_p dT$ où **C_p** est la capacité calorifique à pression constante.

C_p et **C_v** s'expriment en **J.K⁻¹**.

La capacité calorifique d'un gaz est une grandeur d'état extensive.

Remarque: si C est la capacité calorifique molaire (J.K⁻¹.mol⁻¹) :

$$dU = nC_v dT ; \quad dH = nC_p dT ; \quad C_p - C_v = nR$$

III.2.3- Chaleurs de réaction à V ou P constantes

Relation entre Q_v et Q_p à température constante.

Lors d'une **Transformation chimique**, les grandeurs d'état **U** et **H** sont directement liées aux **Chaleur de la réaction**.

Significations chimiques des variations d'énergie interne **ΔU** et d'enthalpie **ΔH**.

L'Énergie **interne** et l'enthalpie sont des fonctions d'état dont la signification essentielle pour un chimiste est la suivante :

La variation d'énergie interne **ΔU** au cours d'une **Transformation chimique** correspond à la **chaleur de réaction mise en jeu à volume constant**. On la note **Q_v**.

La variation d'enthalpie de réaction **ΔH** pour la même transformation correspond à la **chaleur de réaction à pression constante Q_p**.

Si Q est positive la transformation est **endothermique**, sinon elle est **exothermique**

De la relation $\Delta H = \Delta U + \Delta(P.V)$ et des considérations faites au paragraphe précédent, on déduit :

$$Q_p = Q_v + \Delta(p.V)$$

III.4 - Transformation avec consommation ou formation de gaz :

Si la transformation s'accompagne d'une variation Δn du nombre de **moles** des composés gazeux et que l'on considère ces derniers comme parfaits, la loi des gaz parfaits **$P.V = n. R. T$** s'applique elle est :

$$\Delta (p.V) = \Delta (n. R. T) = (\Delta n). R. T$$

On a donc :

$$Q_p = Q_v + \Delta n . R. T$$

III.4.1 Transformation en phase condensée :

Si la transformation s'effectue exclusivement en phase condensée (réaction entre liquides et /ou solides, réactions en solution) alors $\Delta(p.V)$ est très faible et voisine de zéro. On peut alors considérer que :

$$Q_p \# Q_v$$

Pour la plupart des transformations chimiques, les ordres de grandeur des variations d'enthalpie ou d'énergie interne sont de quelques centaines de kJ.mol^{-1} , et l'ordre de grandeur de $(\Delta n). R. T$ de quelques kJ.mol^{-1} . Il y a donc peu d'écart entre Q_p et Q_v et souvent, lorsque la précision recherchée n'est pas trop grande, on peut faire l'approximation $Q_p \# Q_v$.

On vérifie facilement que par exemple si $\Delta n = 1 \text{ mol}$, alors :

$$Q_p - Q_v = 1. R. T = 1 . 8,31 . 298 = 2480 \text{ J} = 2,48 \text{ kJ}.$$

III.4.2- Variation de ΔU et ΔH avec la température.

Elles découlent de l'intégration des relations suivantes :

$$(\partial U/\partial T)_V = C_V \qquad (\partial H/\partial T)_P = C_p$$

C_V : Représente la quantité de chaleur à fournir à un système pour élever sa température de 1 degré à volume constant.

C_p : La quantité de chaleur à fournir à un système pour élever sa température de 1 degré à pression constante.

La capacité calorifique d'un système dépend de la taille de ce système. Elle est additive : c'est à dire que si un système comprend plusieurs constituants elle correspond à la somme des capacités calorifiques de chacun de ces constituants.

$$C_p = \sum C_{pi}$$

Capacité calorifique molaire :

La capacité calorifique molaire en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ correspond à un système défini comme une mole d'un composé, (on emploie parfois l'expression chaleur spécifique).

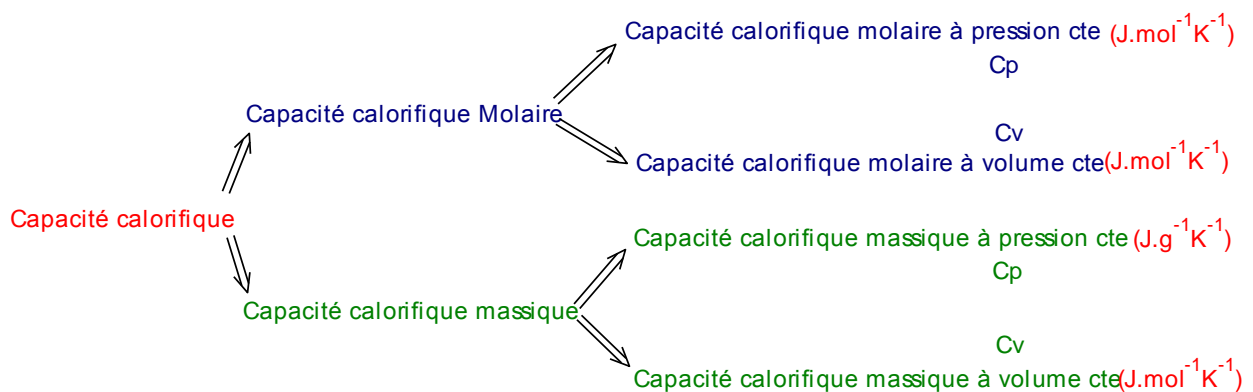
Exemple : Ainsi, la capacité calorifique molaire de l'eau liquide vaut $75,2 \text{ J/mol.K}$ à 25°C .

Capacité calorifique massique :

La capacité calorifique massique en $\text{J.kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ou $\text{J.g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ correspond à un système défini par l'unité de masse (kg ou g) d'un composé.

Toujours à 25°C , pour l'eau liquide, la capacité calorifique massique vaudra $4180 \text{ J.kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ou $4,18 \text{ J.g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Notez que l'ancienne unité d'énergie, la calorie, a été définie à partir de la capacité calorifique massique d'un gramme d'eau.



Exemple : de capacités thermiques massiques :

Pour l'eau : $c_m = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot ^\circ\text{k}^{-1}$

Pour l'air : $c_m = 1,0 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot ^\circ\text{k}^{-1}$

Pour le béton : $c_m = 0,88 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot ^\circ\text{k}^{-1}$

Tableau 1.2. Lois générales des énergies internes pour toutes les transformations

Application III.1: Calculer la variation d'enthalpie lorsqu'une mole d'iode passe de 300K à 500K sous la pression d'une atmosphère. On donne les chaleurs molaires des corps purs :

$$C_p (\text{I}_2, \text{solide}) = 5,4 \text{ cal. mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$C_p (\text{I}_2, \text{liquide}) = 19,5 \text{ cal. mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$C_p (\text{I}_2, \text{gaz}) = 9,0 \text{ cal. mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

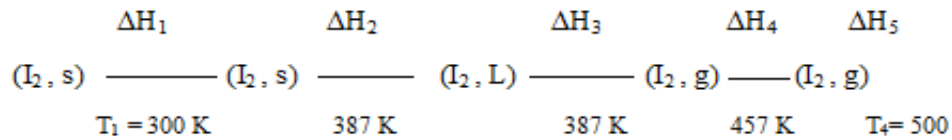
Les enthalpies molaires de changement de phases (chaleurs latentes) :

$$\Delta h^\circ_{\text{vaporisation}, 475\text{K}} = 6,10 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta h^\circ_{\text{fusion}, 387\text{K}} = 3,74 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Solution

La variation d'enthalpie lorsque une mole d'iode passe de 300K à 500K sous la pression d'une atmosphère.



L'enthalpie d'échauffement de l'iode solide est :

$$\Delta H_1^\circ = \int_{300}^{387} nC_p(I_2, s) dT = 5,4 (387 - 300) = 489,8 \text{ K Cal}$$

L'enthalpie de fusion est:

$$\Delta H_2^\circ = n\Delta h_{\text{fusion}}^\circ(I_2, s) = 3,74 \text{ Kcal}$$

L'enthalpie d'échauffement de l'iode liquide est :

$$\Delta H_3^\circ = \int_{387}^{457} nC_p(I_2, l) dT = 19,5 (457 - 387) = 1,365 \text{ Kcal}$$

L'enthalpie de vaporisation est :

$$\Delta H_4^\circ = n\Delta h_{\text{vaporisation}}^\circ(I_2, l) = 6,10 \text{ Kcal}$$

L'enthalpie d'échauffement de l'iode gazeux est :

$$\Delta H_5^\circ = \int_{457}^{500} nC_p(I_2, g) dT = 9 [500 - 457] = 0,387 \text{ K cal}$$

La variation de l'enthalpie de transformation entre l'iode de l'état initial et l'état final :

$$\Delta H^\circ = \sum \Delta H^\circ = 12,062 \text{ Kcal}$$

Application III.2 :

Calculer la variation d'enthalpie et de l'énergie interne de 10g de glace dont la température varie de -20 °C à 100 °C sous la pression d'une atmosphère.

On donne les chaleurs massiques des corps purs :

$$C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{solide}) = 0,5 \text{ cal. g}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad V(\text{H}_2\text{O}, \text{solide}) = 19,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{liquide}) = 1 \text{ cal. g}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad V(\text{H}_2\text{O}, \text{liquide}) = 18 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Les enthalpies massiques de changement de phases :

$$\Delta H^\circ \text{ fusion, } 273\text{K} (\text{H}_2\text{O}, s) = 80 \text{ cal. g}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ \text{ vaporisation, } 373\text{K} (\text{H}_2\text{O}, \text{liquide}) = 539 \text{ cal. g}^{-1}$$

Solution

	ΔH_1°	$, \Delta U_1^\circ \Delta H_2^\circ$	$, \Delta U_2^\circ \Delta H_3^\circ$	$, \Delta U_3^\circ \Delta H_4^\circ$	$, \Delta U_4^\circ$
(H ₂ O, s)	(H ₂ O, s)	(H ₂ O, l)	(H ₂ O, l)	(H ₂ O, g)	
253 K	273 K	273 K	373 K	373 K	

L'enthalpie d'échauffement de la glace est :

$$\Delta H_1^\circ = \int_{253}^{273} m C_p (H_2O, s) dT$$

On note que les chaleurs spécifiques à pression constante sont massiques

$$\Delta H_1^\circ = 10,0,5(273 - 253) = 100 \text{ Kcal}$$

L'enthalpie de fusion de la glace est : $\Delta H_2^\circ = m \cdot \Delta H_{fusion}^\circ = 10,80 = 800 \text{ cal}$

L'enthalpie échauffement l'eau liquide est :

$$\Delta H_1^\circ = \int_{273}^{373} m C_p (H_2O, s) dT = 10,1 (373 - 273) = 1000 \text{ cal}$$

L'enthalpie de la vaporisation de l'eau est :

$$\Delta H_4^\circ = m \Delta H_{vapeur}^\circ = 5390 \text{ cal}$$

La variation d'enthalpie de transformation de l'eau est :

$$\Delta H^\circ = \sum \Delta H_i^\circ = 7290 \text{ cal}$$

$$\Delta H^\circ = \Delta U^\circ + \Delta(PV)$$

$$\Delta U^\circ = \Delta H^\circ - \Delta(PV)$$

À pression constante $\Delta(PV) = P\Delta V = 0$ car $(V_s, 273 - V_s, 253) = 0$

$$\Delta H_1^\circ = \Delta U_1^\circ = 100 \text{ cal}$$

$$\Delta U_2^\circ = \Delta H_2^\circ - P[V(l, 273) - V(s, 273)]$$

$$V(l, 273) - V(s, 273) = 18 - 19,6 = -1,6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta U_2^\circ = 800 - \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot -1,6 \cdot 10^{-6}}{4,18 \cdot 18} = 800 - 2,15 \cdot 10^{-3} = \Delta H_2^\circ$$

$$\Delta U_2^\circ = 800 \text{ cal}$$

$$\Delta U_3^\circ = \Delta H_3^\circ = 1000 \text{ cal}$$

On néglige $\Delta(PV)$ pour les phases condensées (liquide et solides)

$$\Delta U_4^\circ = \Delta H_4^\circ - P(Vg - Vl)$$

$$Vg = nRT/P = (10/18) \cdot 0,082 \cdot 33 = 16,99 \text{ l}$$

$$Vg - Vl = Vg = 16,99 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$\Delta U_4^\circ = \Delta H_4^\circ - P(Vg)$$

$$\Delta U_4^\circ = 5390 - [(1,013 \cdot 10^5 \cdot 16,99 \cdot 10^{-3})] \frac{1}{4,18} = 4979 \text{ cal}$$

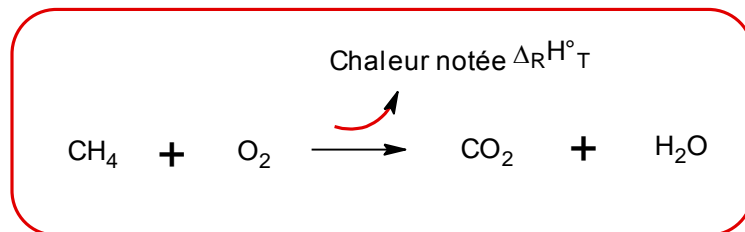
La variation d'énergie interne de transformation de l'eau

$$\Delta U^\circ = \sum \Delta U_i^\circ = 6879 \text{ cal}$$

IV. Loi de Hess

IV.1- Conventions d'écriture.

Dans une Transformation mettant en jeu un échange de chaleur : exemple une réaction chimique.



Les grandeurs thermodynamiques sont le plus souvent précédées de la lettre grec Δ (delta) et souvent suivies d'informations reportées en indice ou en exposant. Cette notation a une signification très précise et il est important de bien maîtriser les conventions d'écriture.

L'opérateur Δ signifie « **différence entre l'état final et l'état initial** ». Il s'applique à toute grandeur thermodynamique Z dans un système préalablement défini et il se lit "**delta**" (ainsi, ΔZ se lit "**delta Z**").

Par exemple :

$\Delta C_p = C_p$ du système à l'état final - C_p du système initial

C_p étant la capacité calorifique à pression constante des produits et réactifs

L'opérateur Δ_r appliqué à la grandeur Z signifie que $\Delta_r Z =$ variation de Z au cours de la réaction (r) pour un avancement de réaction x de 1 mol. ($\Delta_r Z$ se lit "delta, R, Z")

On remarque que les unités de $\Delta_r Z$ et celle de ΔZ sont différentes ;

Par exemple $\Delta_r H$ s'exprimera en J mol^{-1} et ΔH en J puisque $\Delta H = \Delta_r H$.

Le premier est une grandeur intensive,

La seconde une grandeur extensive.

Nota : La définition mathématique rigoureuse de $\Delta_r Z$ est :

$$\Delta_r Z = \left(\frac{\delta Z}{\delta x} \right)_{T,p}$$

Pour certaines réactions particulières, le symbole r est remplacé par un ensemble de lettres plus explicite caractérisant la réaction, par exemple :

f pour **formation**, $\Delta_f H$; Enthalpie de formation

fus pour **fusion**, $\Delta_{fus} H$; Enthalpie de fusion

eb pour **ébullition** $\Delta_{eb} H$ Enthalpie d'ébullition

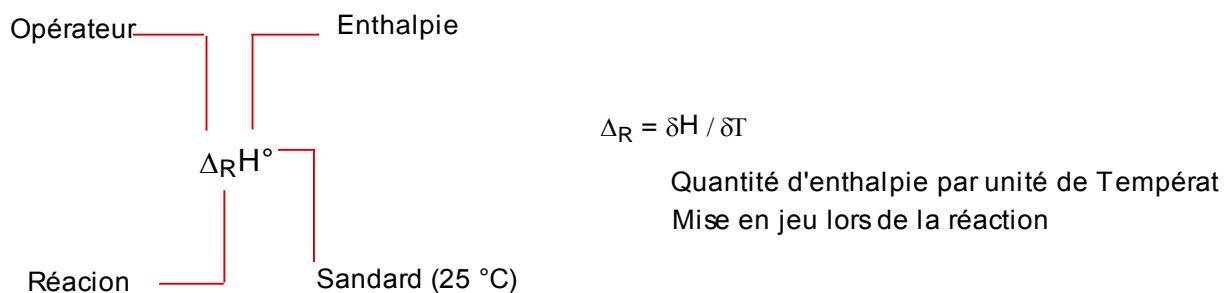
Il est conseillé d'appeler $\Delta_r Z$ **grandeur** de réaction, par exemple :

$\Delta_r H$ = enthalpie de réaction.

L'exposant (°) placé après le symbole de la grandeur thermodynamique **Z** signifie que la grandeur **Z** est attribuée à un constituant ou à un ensemble de constituants dans leur état **standard** : ($\Delta_r Z^\circ$ se lit "delta, R, Z, zéro ")

Ainsi, $\Delta_r H^\circ$ correspond à l'enthalpie de réaction standard, c'est à dire lorsque les réactifs et les **Produits** de la réaction se trouvent dans leur état standard.

On a l'habitude de préciser la température à laquelle se produit la réaction en la plaçant en indice après le symbole de la grandeur thermodynamique, par exemple : $\Delta_r H^\circ_{298}$ se lit "delta, R, H, zéro, 298 " et signifie : "enthalpie standard de réaction à 298 K.



IV.2- Énoncé de la Loi de Hess

La loi de Hess est une loi de la **thermochimie**, élaborée par le **chimiste** suisse **Germain Henri Hess**. Elle est basée sur la propriété de l'**enthalpie** d'être une **fonction d'état** et donc sa variation ne dépend que de l'état final et de l'état initial, au cours d'une transformation. Elle s'énonce ainsi :

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 initial), en tenant compte de la stœchiométrie de la réaction.

Dans les conditions standards à la température T , on obtient :

$$\Delta H_r^\circ = \sum \nu_i \Delta H_f^\circ (\text{produits}) - \sum \nu_j \Delta H_f^\circ (\text{réactifs})$$

Remarque : Cette loi permet, en particulier, de calculer une enthalpie de transformation impossible à obtenir directement en décomposant cette transformation en une suite de transformations dont les valeurs des enthalpies sont connues.

Application IV.1:

Enthalpie standard de changement d'état :

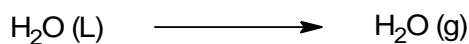
Transformations physiques :

Fusion /solidification:

Vaporisation / Solidification

Sublimation / Condensation

Exemple : Chaleur latente de vaporisation



$$\Delta_{vap} H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) = \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O g}) - \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O l})$$

$$\Delta_{vap} H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -241,83 - 285,85 = 44 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta_{vap} H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -\Delta_{liq} H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})$$

$$\Delta_{fus} H_f^\circ = -\Delta_{sol} H_f^\circ$$

$$\Delta_{sub} H_f^\circ = -\Delta_{cond} H_f^\circ$$

Exemple d'application : Changement allotropique :

Changement de structure cristalline C(graphite) en C(diamant)

Application IV.2:

Combustion de l'acétylène C_2H_2

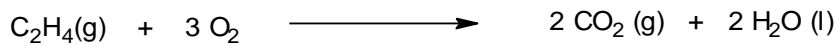
Composés

$$\Delta_f H_{298K}^\circ (\text{Kcal/mol})$$

$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$

12,50

CO ₂ (g)	94,05
H ₂ O(L)	68,32



$$\Delta_r H_{298k}^\circ = [2 \cdot \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}}^\circ + 2 \cdot \Delta_f H_{\text{CO}_2}^\circ] - [\Delta_f H_{\text{C}_2\text{H}_4}^\circ + 3 \cdot \Delta_f H_{\text{O}_2}^\circ]$$

$$\Delta_f H_{\text{O}_2}^\circ = 0$$

$$\Delta_r H_{298k}^\circ = [2 \cdot \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}}^\circ + 2 \cdot \Delta_f H_{\text{CO}_2}^\circ] - [\Delta_f H_{\text{C}_2\text{H}_4}^\circ]$$

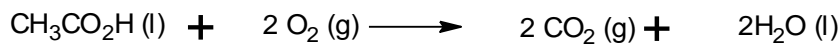
$$\Delta_r H_{298k}^\circ = [2 \cdot (-94,05) - 2(-68,32)] - 12,50$$

$$\Delta_r H_{298k}^\circ = -337,24 \text{ Kcal}$$

Application IV.3:

Considérons la réaction de **combustion** de l'acide éthanoïque dans les conditions standards.

Combustion de l'acide éthanoïque :



Calcul de l'enthalpie de la réaction : ΔH_r°

$$\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{Produits}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{Réactifs})$$

$$\Delta H_r^\circ = [2 \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 2 \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})] - [\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}) + 2 \Delta H_f^\circ(\text{O}_2)]$$

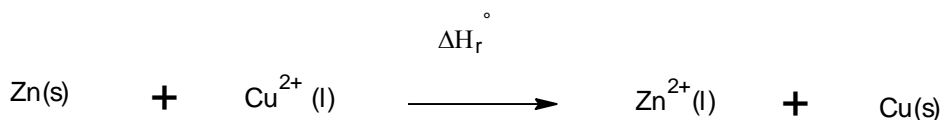
Avec $\Delta H_f^\circ(\text{O}_2) = 0$: **O₂ Corps Pur**

$$\Delta H_r^\circ = -871,6 \text{ KJ/mol}$$

Application IV.4:

Considérons la réaction d'oxydo-réduction et calcul de l'enthalpie de formation de **Cu²⁺**.

Donnée : $\Delta H_r^\circ = -217 \text{ kJ/mol}$



$$\Delta H_r^\circ = [\Delta H_f^\circ(\text{Zn}^{2+} \text{l}) + \Delta H_f^\circ(\text{Cu s})] - [\Delta H_f^\circ(\text{Zn s}) + \Delta H_f^\circ(\text{Cu}^{2+} \text{s})]$$

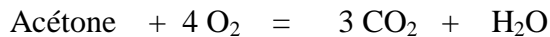
$$\Delta H_r^\circ = [\Delta H_f^\circ(\text{Zn}^{2+} \text{l}) - \Delta H_f^\circ(\text{Cu}^{2+} \text{s})]$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{Cu}^{2+} \text{s}) = -\Delta H_r^\circ + [\Delta H_f^\circ(\text{Zn}^{2+} \text{l})]$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{Cu}^{2+} \text{s}) = -152 + 217 = +65 \text{ kJ/mol}$$

Application IV.5: Combustion de l'acétone

Cette réaction est t elle exothermique.



$$\Delta H^\circ(\text{Acétone}) = -248,0 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ(\text{CO}_2) = -393,5 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -285,8 \text{ KJ/mol}$$

Calculons l'enthalpie de la réaction

$$\Delta H_r^\circ = \sum v_i \Delta H_f^\circ(\text{produits}) - \sum v_j \Delta H_f^\circ(\text{réactifs})$$

$$\Delta H_r^\circ = [3 \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})] - [\Delta H_f^\circ(\text{Acétone}) + 4 (\Delta H_f^\circ(\text{O}_2))]$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{O}_2) = 0 \text{ corps simple}$$

$$\Delta H_r^\circ = 3 \cdot (-393,5) + (-285,8) - (248,0)$$

$$\Delta H_r^\circ = -1218 \text{ KJ/mol}$$

IV.3- Généralisation de la loi de Hess

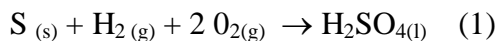
Si une réaction peut être écrite sous forme de plusieurs réactions, L'enthalpie de cette réaction s'obtient à partir de ces réactions bilan

Application IV.6:

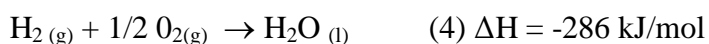
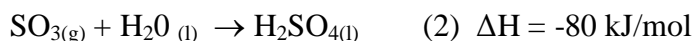
À pression constante, la chaleur d'une réaction est toujours la même, que la réaction se fasse directement ou par étapes.

Cette chaleur est égale à la somme des chaleurs des étapes individuelles qui constituent la réaction globale.

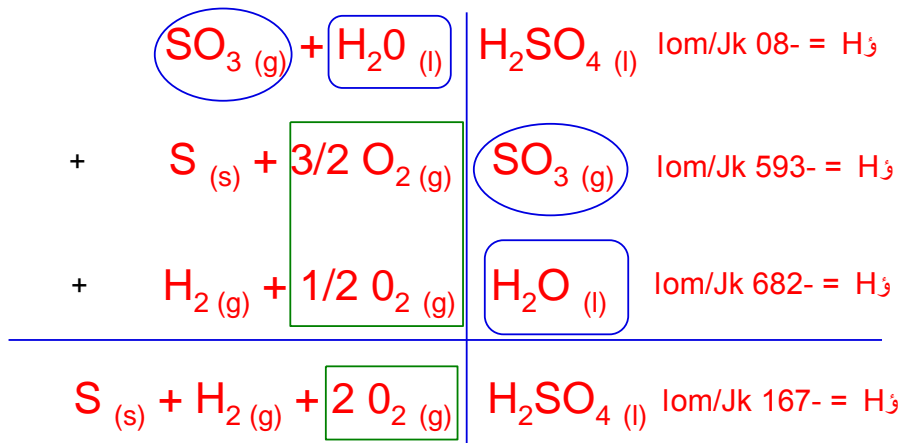
Trouver la chaleur molaire (ΔH) de formation de $\text{H}_2\text{SO}_4(l)$ selon l'équation suivante:



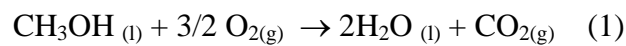
À partir des trois équations connues suivantes:



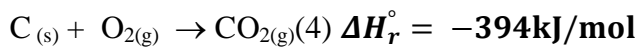
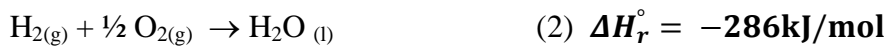
Solution:



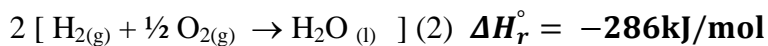
Trouver la chaleur molaire (ΔH_r) de combustion de l'alcool méthylique selon l'équation suivante:



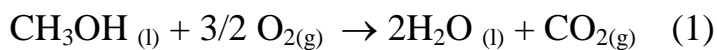
À partir des trois équations connues suivantes: ΔH_r°



Inversions l'équation (3)



$$\Delta H_r^\circ = -239 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_r^\circ = 2 \cdot (-286) \text{ kJ/mol} + 239 \text{ kJ/mol} - 394 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_r^\circ = -727 \text{ kJ/mol}$$

IV.4 Les cycles de Hess

Méthode de cycle ou méthode algébrique (combinaison de réactions) Pour illustrer l'utilisation de la loi de Hess,

Considérez que A réagit pour donner C sous 1 bar et à 298 K (25 °C).

$$\Delta_r H(AC)^\circ = \Delta_r H^\circ(AB) + \Delta_r H^\circ(BC)$$

Réaction directe

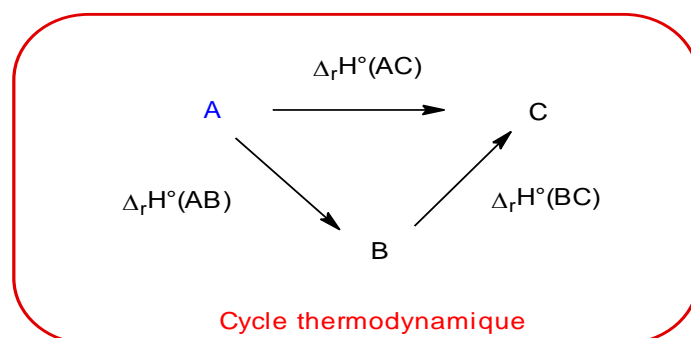


Figure IV.1 : Cycle de Hess (thermodynamique) de la réaction chimique

Réaction directe

L'intérêt de l'enthalpie de formation ($\Delta_f H^\circ(T)$) permet de calculer l'**enthalpie standard de réaction** ($\Delta_r H^\circ(T)$).

Celle-ci correspond à la différence des enthalpies de formation entre les produits de la réaction et les réactifs :

$$\Delta_r H^\circ_{298} = \sum n_i \Delta_f H^\circ_{298, \text{ produits finaux}} - \sum n_j \Delta_f H^\circ_{298, \text{ réactifs initiaux}}$$

Exemple d'application : Combustion du graphite



Schéma : Voie directe : combustion du graphite

Calcul de la variation d'enthalpie de la réaction de combustion de à 298,15

Méthode 1 : Sans décomposition de la réaction

Les $\Delta_f H^\circ$ des molécules prenant part à cette réaction sont données dans les Tableaux des enthalpies standards.

$$\Delta_r H^\circ = -393,51 - 0,00 - 0,00$$

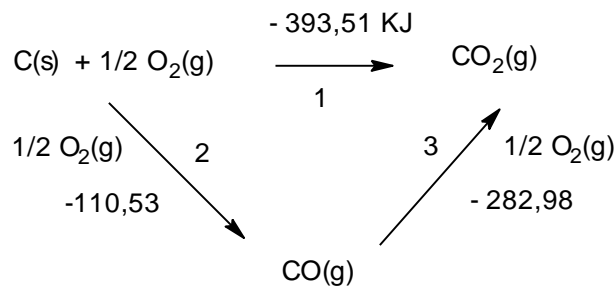
$$\Delta_r H^\circ = -393,51 \text{ kJ}$$

La valeur est négative de $\Delta_r H^\circ$,

La réaction libère de l'énergie sous forme de chaleur.

La réaction est exothermique

Méthode 2 : Décomposition de la réaction : **Cycle de Hess**



Voie cyclique : Combustion du graphite

L'enthalpie standard de réaction d'un système est indépendante du chemin suivi (application de la loi de Hess) :

$$\Delta_r H_1^\circ = \Delta_r H_2^\circ + \Delta_r H_3^\circ$$

$$\Delta_r H_1^\circ = -110,52 - 282,98 = -393,5 \text{ kJ pour une mole}$$

Remarque :

La transformation s'effectue soit à volume constant, soit à pression constante, dans les deux cas l'enthalpie de la réaction, ne dépend pas du chemin parcouru pour aller de l'état initial à l'état final.

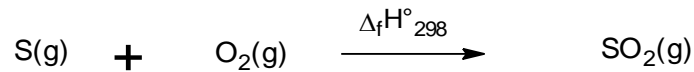
La loi de Hess découle donc directement de l'application du premier principe de la thermodynamique. C'est en fait l'application de ce premier principe à une

Exemples : Enthalpie standard de formation notée $\Delta_f H^\circ_{298}$.

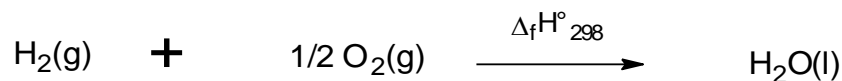
Il s'agit de la variation d'Enthalpie correspondante à la réaction de formation d'un corps à 298 °K à partir des Corps simple sous leur forme moléculaire la plus stable à 298 °K. Réactifs et produits se trouvent à l'état Standard

Ainsi :

$\Delta_f H^\circ_{298}, (\text{SO}_2)(\text{g})$ correspond à la chaleur mise en jeu lors de la réaction



$\Delta_f H^\circ_{298}, (\text{H}_2\text{O})(\text{g})$ correspond chaleur mise en jeu lors de à la réaction

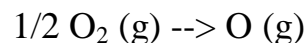


$\Delta_f H^\circ_{298}, (\text{O}_2)(\text{g}) = 0$ correspond à la chaleur mise en jeu lors de réaction $\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{O}_2(\text{g})$;

« L'enthalpie de formation des corps simples est donc nulle »

Remarque :

$\Delta_f H^\circ_{298}, (\text{O})(\text{g})$ correspond à la chaleur mise en jeu lors de réaction



Pour laquelle la variation d'enthalpie n'est pas nulle.

Les valeurs des $\Delta_f H^\circ_{298}, \text{X}$ pour la formation d'une mole d'un composé X sont regroupées dans des tables.

Ces tables sont particulièrement utiles pour calculer les enthalpies standards de réaction $\Delta_r H^\circ$.

L'expression $\Delta_f H^\circ_{298}, \text{X}$ se lit "delta, F, H, zéro, 298, X " et elle signifie "enthalpie standard de formation de X à 298 K".

Comment calculer $\Delta_r H^\circ_{298}$.

Soit une transformation $a \text{ AB} + b \text{ CD} = c \text{ AC} + d \text{ BD}$.

Recherchons la valeur de l'enthalpie de réaction standard associée à cette transformation

Chimique (réaction chimique):

$$\Delta_r H^\circ_{298} = \sum n_i \Delta_f H^\circ_{298, \text{ produits finaux}} - \sum n_j \Delta_f H^\circ_{298, \text{ réactifs initiaux}}$$

n_i : Coefficients stœchiométrique

$$\Delta_r H^\circ_{298} = [c \Delta_f H^\circ_{298}(\text{AC}) + d \Delta_f H^\circ_{298}(\text{BD})] - [a \Delta_f H^\circ_{298}(\text{AB}) + b$$

$$\Delta_f H^\circ_{298}(\text{CD})]$$

Il suffit donc de disposer des **tables d'enthalpie** de formation à 298K pour calculer la variation d'Enthalpie associée à n'importe quelle réaction chimique à cette même température.

IV.3 Grandeurs thermodynamiques de quelques composés à 298 °K

Les enthalpies standard de formation et entropie standard à 298 °K sont tirées des tables publiées.

En toute rigueur, ces enthalpies de formation ne sont plus standard car elles ne sont pas données à $P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$, mais à $P = 1 \text{ atm} = 1,013 25 \times 10^5 \text{ Pa}$, qui constituait la Pression standard.

Lors de leur rédaction, étant donnée la variation minimale de pression, les valeurs reportées dans ce tableau sont proches des valeurs réelles en première approximation.

Composés	Composé chimique	Masse molaire (g/mol)	S°_{298}
JJCO ₂	44,010	- 393,5	213,75
CO	28,011	-110,58	197,6
NO	30,008	90,32	210,7
NH ₃	17,031	-45,91	192,66
CH ₄	16,043	-74,91	86,17
C ₂ H ₆	30,068	-84,7	229,57
H ₂	2,016	0	130,46
H	1,008	218,06	114,65
N ₂	28,016	0	191,32
N	14,008	472,96	153,23
O	16,000	249,28	161,02
O ₂	32,000	0	204,82
O ₃	48,000	142,12	237,42

C _{graphite}	12,011	0	5,68
C _{diamant}	12,011	1,92	2,45
H ₂ O _{Liquide}	18,01528	-285,10	69,96
H ₂ O _{Gaz}	18,01528	-241,81	188,74

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

L'état standard étant l'état le plus stable (P = 1 atm et T = 25°C = 298 K). Elle est désignée par le symbole : ΔH_f°

Exemple :

$$\Delta_f H_{298}^\circ (\text{H}_2 (\text{g})) = 0,$$

$$\Delta_f H_{298}^\circ (\text{O}_2 (\text{g})) = 0$$

$$\text{et } \Delta_f H_{298}^\circ (\text{C}(\text{graphite})) = 0$$

Application IV.7:

Calculer la variation d'enthalpie standard correspondant à la réaction suivante à 25°C.

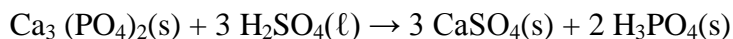


Tableau des données

Cops	Ca ₃ (PO ₄) ₂ (s)	H ₂ SO ₄ (ℓ)	CaSO ₄ (s)	H ₃ PO ₄ (s)
$\Delta_f H_{298}^\circ (\text{kcal mol}^{-1})$	-986,2	-342,42	-193,91	-306,20

Solution

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \sum \nu_i \Delta_f H_i^\circ (\text{Produits}) + \sum \nu_j \Delta_f H_j^\circ (\text{Réactifs})$$

$$\Delta_r H_{298}^\circ = 3 \Delta_f H_i^\circ (\text{CaSO}_4)\text{s} + 2 \Delta_f H_i^\circ (\text{H}_3\text{PO}_4)\text{s} - \Delta_f H_i^\circ (\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)\text{s} - 3 \Delta_f H_i^\circ (\text{H}_2\text{SO}_4)\text{l}$$

$$\Delta_r H_{298}^\circ = -71,73 \text{ kcal}$$

La réaction est exothermique

Application IV.8:

La voie directe (1) est difficile à mesurer, nous utiliserons la voie du cycle pour déduire $\Delta_r H^\circ_1$

Exemple : Combustion du Graphite

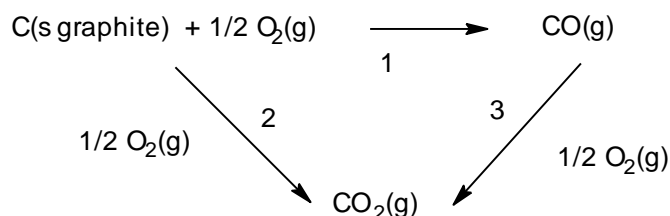
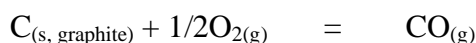


Figure IV.2 : Combustion du graphite

Sur ce diagramme, la réaction 1 représente la voie difficile à mesurer directement pour la réaction souhaitée. La voie directe peut être obtenue indirectement en passant par la réaction 2, puis en suivant le sens inverse de la réaction 3.

Nous pouvons ensuite ajouter des valeurs de variation d'enthalpie à ces processus, comme dans le diagramme ci-dessous. En termes d'énergie, la réaction 2 est la somme de la réaction 1 et de la réaction 3

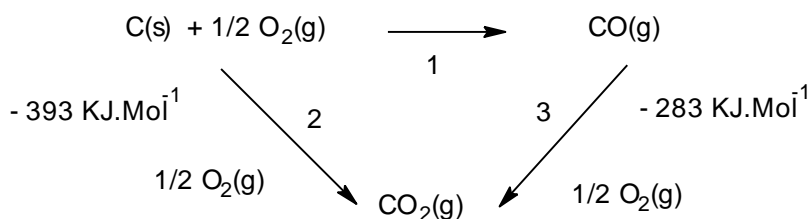


Figure IV.3 : Combustion du graphite

La réaction 1 est inconnue et nous la noterons comme x . En substituant par les valeurs de chacune des réactions, nous pouvons voir que :

$$-393 \text{ kJmol} = x + -283 \text{ kJmol}$$

$$x = -110 \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

Nous avons donc déterminé que la variation d'enthalpie de la réaction 1 est de -110 kJ/mol .

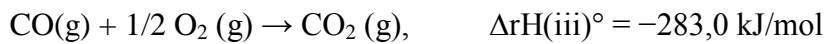
En complétant ce cycle d'énergie, nous avons utilisé le concept de la loi de Hess.

Exercice d'application

Calculer la variation d'enthalpie standard de l'oxydation du carbone à 25°C



Connaissant les équations thermiques



$$\Delta_r\text{H}^\circ(\text{i}) = -110,5 + (-283,0) \Rightarrow \Delta_r\text{H}^\circ(\text{i}) = -393,5 \text{ kJ/mol}$$

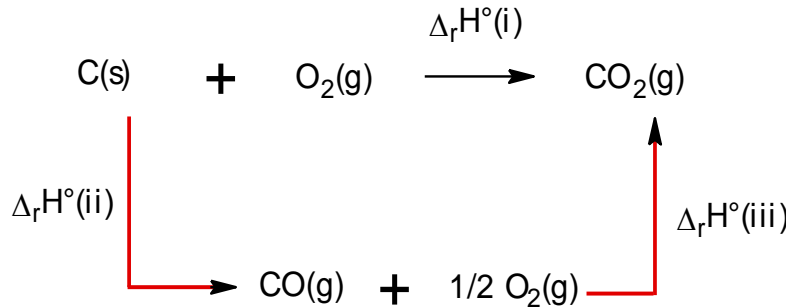
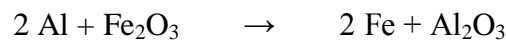


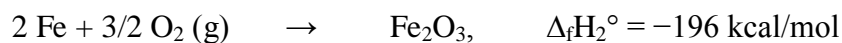
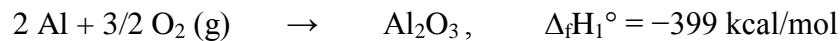
Figure IV. 4: Combustion du graphite

Application IV.9:

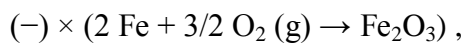
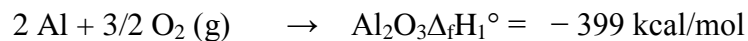
Calculer la variation d'enthalpie standard de cette réaction thermique à 25°C



Sachant que



Solution



$$(-) \times (\Delta_f\text{H}_2^\circ) = (-) \times (-196) \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta_r\text{H}_{298}^\circ = \Delta_f\text{H}_1^\circ - \Delta_f\text{H}_2^\circ$$

$$\Delta_r\text{H}_{298}^\circ = -203 \text{ kcal/mol}$$

IV.5 Enthalpie d'atomisation ou enthalpie de dissociation de liaison

L'enthalpie de dissociation de liaison, $\Delta(\text{A-B})$, correspond à la variation d'enthalpie par mole quand une liaison chimique A-B est cassée dans les conditions standard, en phase gazeuse.

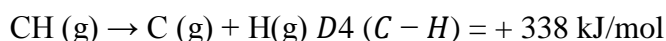
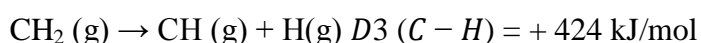
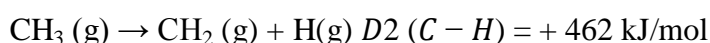
Les valeurs sont toujours positives, la rupture de liaison étant un processus endothermique.

$$\Delta\text{H}_{diss} = D$$

On appelle l'énergie de liaison (ΔH_{diss}) la variation d'enthalpie accompagnant la cassure d'une liaison particulière dans une mole de molécules, à l'état gazeux, à une température de 273,15K et à une pression de 101,325 kPa

Pour évaluer la stabilité d'une molécule, on mesure l'énergie de dissociation de la liaison (ou énergie de liaison), c'est-à-dire la variation d'enthalpie requise pour rompre une liaison particulière dans une mole de molécules à l'état gazeux (les enthalpies dans les solides et les liquides dépendent des molécules voisines).

Exemple



$$\bar{D} = (D1 + D2 + D3 + D4)/4 \Rightarrow \bar{D} = +416 \text{ kJ/mol}$$

\bar{D} : énergie moyenne de liaison

D'une façon générale, l'énergie de liaison entre deux atomes donnés varie quelque peu selon son environnement, tout comme la longueur peut varier d'une molécule à l'autre. Elles sont cependant suffisamment proches pour que l'on puisse en dresser une liste de valeurs moyennes très représentatives des énergies de liaison (ou enthalpies de liaison) moyennes d'un certain nombre de liaison qui existent dans des molécules polyatomiques, ainsi que les énergies de liaison de plusieurs molécules diatomiques (Tableau III.3). Comme nous l'avons déjà dit, on remarque dans ce tableau que les liaisons triples sont plus fortes que les liaisons doubles, elles-mêmes plus fortes que les liaisons simples.

Tableau IV.1 : énergies de liaison de plusieurs molécules diatomiques

Liaison \bar{D}	(kJ/mol)	Liaison \bar{D}	kJ/mol)	(Liaison \bar{D}	(kJ/mol)
H-H	+ 436,4	H-C \equiv C-	+ 838	-N=N-	+ 418
H-N-	+ 393	-C-N-	+ 286	-N \equiv N-	941,4

H-O-	+ 464	-C=N-	+ 615	-N-O-	+ 176
H-S-	+ 368 -	C≡N	+ 891	N=O	+ 607
H-P-	+ 326	-C-O	358 -	O-O-	+ 144

L'énergie de liaison est l'énergie libérée (donc < 0) lors de la formation d'un produit gazeux à partir d'atomes eux mêmes pris à l'état gazeux.

Application IV.10: Enthalpie de liaison

Utilisez les valeurs des enthalpies moyennes de liaison pour estimer l'enthalpie Standard de la réaction en phase gazeuse du Combustion du graphite,



Correction Supposez que la réaction peut avoir lieu en cassant toutes les liaisons dans le réactif pour donner les atomes qui le constituent, en phase gazeuse. Ces atomes s'arrangent alors et forment de nouvelles liaisons, pour donner le produit.

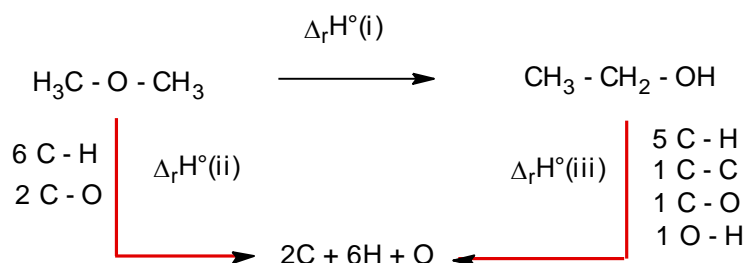


Figure IV.5 : Le cycle thermodynamique combustion C₂H₆O

ΔH_1 est la somme des enthalpies moyennes de liaison pour les liaisons dans CH₃-OCH₃. C'est la variation d'enthalpie correspondant à la cassure de toutes les liaisons dans le réactif. ΔH_2 est la somme des enthalpies moyennes de liaison pour les liaisons dans CH₃-CH₂-OH. C'est la variation d'enthalpie correspondant à la cassure de toutes les liaisons dans le produit. De ce fait, la variation d'enthalpie correspondant à la formation de toutes les liaisons dans le produit à partir des atomes en phases gazeuse est - ΔH_2 .

$$\Delta_{\text{isomérisation}} = \Delta H_1 - \Delta H_2$$

$$\Delta H_1 = 6 \times 412 + 2 \times 358 = + 3188 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_2 = 5 \times 412 + 347 + 358 + 464 = + 3229 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_{\text{isomérisation}} \text{H} = 3188 - 3229 = -41 \text{ kJ/mol}$$

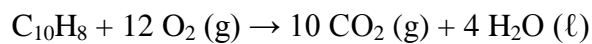
IV.6 Enthalpies de combustion

L'enthalpie standard de combustion, ΔH_{298}° , mesure la chaleur libérée quand une substance brûle à pression constante. On l'appelle aussi chaleur de combustion. Les enthalpies de combustion sont toujours négatives. Toutefois, ce signe est quelquefois sous-entendu, et n'est pas noté. Prenez malgré tout l'habitude d'inclure le signe négatif.

$$\Delta_r H_{298}^\circ = (\sum n_i \Delta_f H_{i,298}^\circ (\text{réactifs})) - (\sum n_i \Delta_f H_{i,298}^\circ (\text{produits}))$$

Application IV.11:

Calculer l'enthalpie standard de la combustion du naphthalène par l'oxygène. On donne les enthalpies de formation à 25°C.



Données :

$$\Delta H_r^\circ = \sum \nu_i \Delta H_f^\circ (\text{produits}) - \sum \nu_j \Delta H_f^\circ (\text{réactifs})$$

$$\Delta H_r^\circ = [10 \cdot \Delta H_f^\circ (\text{CO}_2)(\ell) + 4 \cdot \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O})(\ell)] - [\Delta H_f^\circ (\text{C}_{10}\text{H}_8)(\ell) + 12 (\Delta H_f^\circ (\text{O}_2)(\text{g}))]$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{O}_2)(\text{g}) \quad \text{O}_2 \text{ corps simple}$$

$$\Delta_r H_{298}^\circ = - 5157 - 10(-393,5) - 4(-285,8)$$

$$\Delta_r H_{298}^\circ = - 78,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Réaction exothermique

V. Loi de Kirchhoff : Calcul de $\Delta_r H_T^\circ$

Pour calculer la variation d'enthalpie de réaction à une température T quelconque, il faut connaître l'enthalpie de réaction à 298 K (ou à une autre température), puis utiliser la relation suivante :

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta_r C_p dT$$

Si T n'est pas trop éloignée de 298K, on pourra, en première approximation **considérer les Cp comme indépendants de la température;**

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \Delta_r C_p \int_{298}^T dT$$

Sinon, il faudra tenir compte de l'expression empirique des Cp trouvée dans les tables

$$C_p = \alpha + \beta \cdot T + \gamma T^2 + ..$$

Les tables d'enthalpie standard de formation ne sont pas les seules sources d'information pour calculer des enthalpies de réaction. Il existe également des tables d'énergies de liaison.

V.1 Influence de la température sur l'enthalpie standard de la réaction

Les variations d'enthalpies sont généralement données à $T_1 = 298K$ et on peut avoir besoin de connaître la valeur d'enthalpie à une température T_2 . La loi de Kirchhoff le permet.

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{T_0}^T \Delta C_p(T) dT$$

Cp est indépendante de la température

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \Delta C_p \int_{T_0}^T dT$$

$$\Delta C_p = (\sum_{n_P} C_p(\text{produits})) - (\sum_{n_R} C_p(\text{réactifs}))$$

Cp est en fonction de la température

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{T_0}^T \Delta C_p dT$$

$$\Delta C_p = (\sum_{n_P} C_p(T)(\text{produits})) - (\sum_{n_R} C_p(T)(\text{réactifs}))$$

$$\Delta C_p(T) = a + b T + c T^2$$

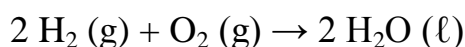
$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^T (a + bT + cT^2) dT$$

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + a \int_{298}^T dT + b \int_{298}^T T dT + c \int_{298}^T T^2 dT$$

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + a [T]_{298}^T + b \left[\frac{T^2}{2} \right]_{298}^T + c \left[\frac{T^3}{3} \right]_{298}^T$$

V.2 - Exercice d'application

V.2 - Calculer la variation d'enthalpie de la réaction à 100 °C



Donnée : Enthalpie standard de formation de l'eau liquide à 298 K :

Corps	Corps	O ₂ (g)	H ₂ O (ℓ)
C _p (J/ K mol)	27,3 + 3,3 10 ⁻³ T	29,9 + 4,2 10 ⁻³ T	75,2

$$\Delta_f H_{298}^\circ (\text{H}_2\text{O} (\ell)) = -286,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Solution

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{T_0}^T \Delta C_p(T) dT$$

Selon la loi de Hess :

$$\Delta_r H_{298}^\circ = (\sum n_i \Delta_f H_{298}^\circ (\text{produits})) - (\sum n_i \Delta_f H_{298}^\circ (\text{réactifs}))$$

$$\Delta_r H_{298}^\circ = 2 \Delta_f H_{298}^\circ (\text{H}_2\text{O} (\ell)) - \Delta_f H_{298}^\circ (\text{O}_2 (\text{g})) - 2 \Delta_f H_{298}^\circ (\text{H}_2 (\text{g}))$$

$$\Delta_f H_{298}^\circ (\text{O}_2 (\text{g})) = 0, \quad (\text{O}_2 \text{ et H}_2) \text{ corps simples}$$

$$\Delta_r H_{298}^\circ = 2 \Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{O} (\ell))$$

$$\Delta_r H_{298}^\circ = -572 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta C_p(T) = (\sum n C_p(\text{produits})) - (\sum n C_p(\text{réactifs}))$$

$$\Delta C_p(T) = 2 C_p(\text{H}_2\text{O}(\ell)) - 2 C_p(\text{H}_2(\text{g})) - C_p(\text{O}_2(\text{g}))$$

$$\Delta C_p(T) = 2 \times 75,2 - 2(27,3 + 3,3 \times 10^{-3} T) - (29,9 + 4,2 \times 10^{-3} T)$$

$$\Delta C_p(T) = 65,9 - 10,8 \times 10^{-3} T$$

$$\Delta_r H_{373}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{T_0}^T (65,9 - 10,8 \cdot 10^{-3} T) dT$$

$$\Delta_r H_{373}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + 65,9 \int_{298}^{373} dT - 10,810^{-3} \int_{298}^{373} T dT$$

$$\Delta_r H_{373}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + 65,9 [T]_{298}^{373} - 10,810^{-3} [T^2]_{298}^{373}$$

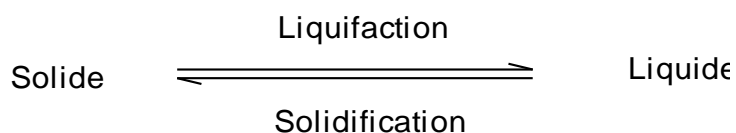
$$\begin{aligned} \Delta_r H_{373}^\circ &= -572,10^3 + 65,9(373 - 298) - 10,810^{-3} \frac{1}{2}(373^2 - 298^2) \\ &= -567,33 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Enthalpie de changement de phase : Les trois états de la matière sont appelés des phases.

La transition d'une phase à l'autre est appelée changement de phase ou transition de phase.

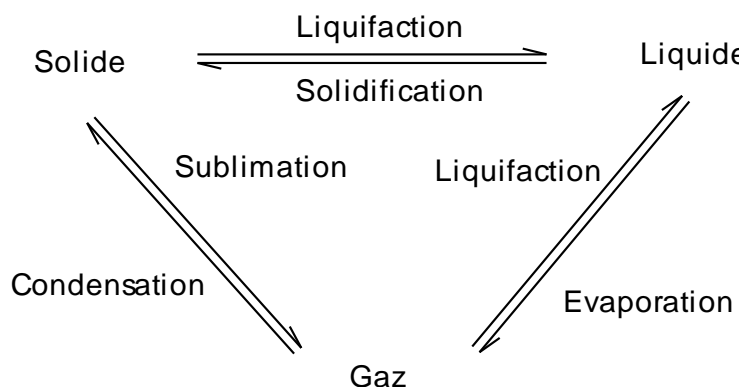
La variation d'enthalpie de fusion relative à une mole de composé est appelée variation d'enthalpie de fusion, $\Delta_{\text{fus}}H^\circ$. Elle est toujours positive.

La variation d'enthalpie associée à la réaction inverse, la solidification, est appelée variation d'enthalpie de solidification, $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$, et est toujours négative. $\Delta_{\text{fus}}H^\circ$ et $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$ sont de même valeur mais de signe opposé.

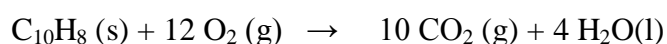


La variation d'enthalpie relative à une mole de composé est appelée variation d'enthalpie de vaporisation, $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$. Elle est toujours positive. La variation d'enthalpie associée à la réaction inverse, la solidification, est appelée variation d'enthalpie de liquéfaction,

$\Delta_{\text{liqu}}H^\circ$, et est toujours négative. $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$ et $\Delta_{\text{liqu}}H^\circ$ sont de même valeur mais de signe opposé



La variation d'énergie interne pour la combustion du naphthalène a été trouvée égale - 5142 kJ mol⁻¹. Calculer la variation d'enthalpie pour la combustion du naphthalène à 298 K

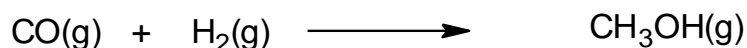


$$\Delta n (\text{g}) = n \text{ gaz (produit)} - n \text{ gaz (réactif)} \Rightarrow \Delta n (\text{g}) = 10 - 12 = -2$$

$$\Delta n (\text{g}) = -2 \text{ mol}$$

Exercices d'application

Synthèse du méthanol



Données :

Température standard 298° ; en KJ.mol ⁻¹	CO	CH ₃ OH
$\Delta H_{f,298}^\circ$	110,5	201,2

$$\Delta H_{r,298}^\circ = \sum \Delta H_{f,298}^\circ(\text{produits}) - \sum \Delta H_{f,298}^\circ(\text{réactifs})$$

$$\sum \Delta H_{f,298}^\circ(\text{produits}) = \Delta H_{f,298}^\circ(\text{CO})_g + \Delta H_{f,298}^\circ(\text{H}_2)_g = -110,5 + 0 = -110,5 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

Avec $\Delta H_{f,298}^\circ(\text{H}_2)_g = 0$ H₂ Composé simple

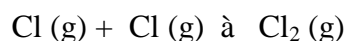
$$\sum \Delta H_{f,298}^\circ(\text{réactifs}) = \Delta H_{f,298}^\circ(\text{CH}_3\text{OH})_g = -201,2 \text{ KJ mol}^{-1}$$

L'enthalpie de la réaction standard $\Delta H_{r,298}^{\circ} = -201,2 - (-110,5) =$

V.3- Calculer la variation d'enthalpie Énergie de liaison.

L'énergie de liaison correspond à la variation d'enthalpie correspondant à la formation d'une liaison.

Par exemple, l'énergie de la liaison Cl-Cl correspond à l'enthalpie de la réaction :



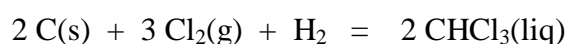
Les énergies de liaison sont compilées dans des tables.

Calcul d'un $\Delta_r H_{298}^{\circ}$ à partir des énergies de liaison.

$$\Delta_r H_{298}^{\circ} = \sum E_{L, 298, \text{ liaisons des produits finaux}} - \sum E_{L, 298, \text{ liaisons des réactifs initiaux}}$$

Application

Considérons la réaction de synthèse de CHCl_3



Construire un diagramme thermodynamique du cycle de Hess de formation des composants mis en jeu:

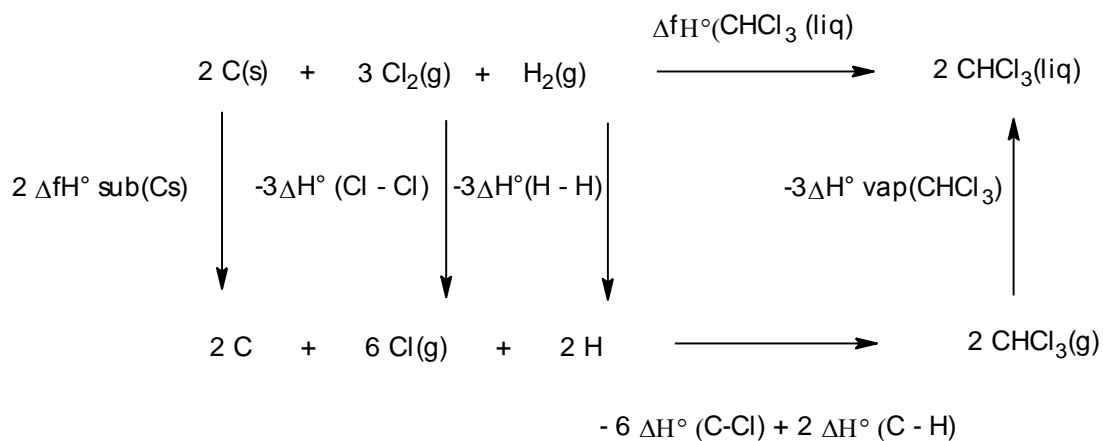
les enthalpies $\Delta H^{\circ}_{\text{sub}}(\text{C(s)})$ et $\Delta H^{\circ}_{\text{vap}}(\text{CHCl}_3 \text{ (l)})$,

les enthalpies de formation de liaison : $\Delta H^{\circ}_{\text{Cl-Cl}}$, $\Delta H^{\circ}_{\text{H-H}}$, $\Delta H^{\circ}_{\text{C-H}}$ et $\Delta H^{\circ}_{\text{C-Cl}}$.

En utilisant le diagramme précédent, calculer l'enthalpie standard de formation du $\text{Hf}^{\circ}(\text{CHCl}_3 \text{ (l)})$. Δ chloroforme CHCl_3 (liquide) :

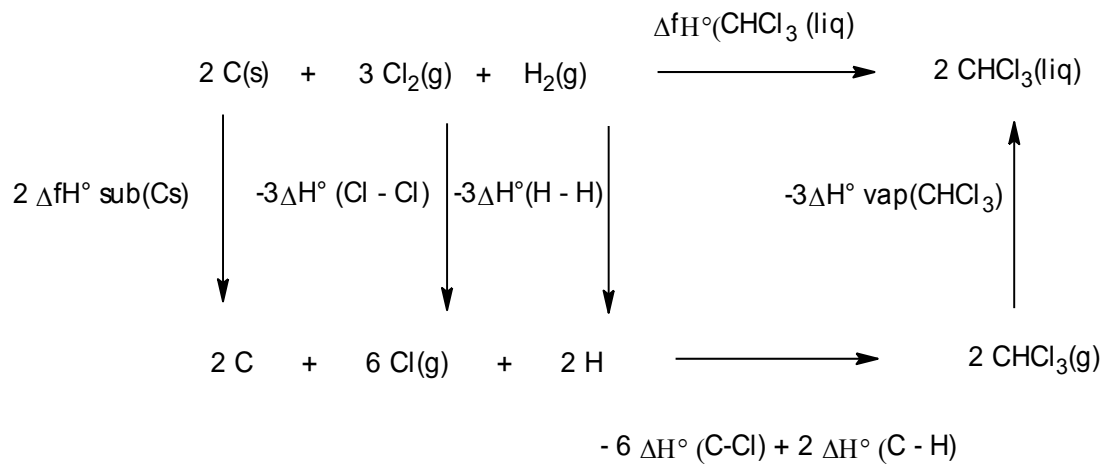
Cette réaction est-elle endothermique, exothermique ou athermique ? Justifier votre réponse.

Données : $\Delta H^{\circ}_{\text{sub}}(\text{Cs}) = 716,7 \text{ kJ. mol}^{-1}$; $\Delta H^{\circ}(\text{Cl-Cl}) = -242,7 \text{ kJ. mol}^{-1}$; $\Delta H^{\circ}(\text{H-H}) = -434,7 \text{ kJ. mol}^{-1}$; $\Delta H^{\circ}(\text{C-H}) = -413,8 \text{ kJ. mol}^{-1}$; $\Delta H^{\circ}(\text{C-Cl}) = -328,4 \text{ kJ. mol}^{-1}$; $\Delta H^{\circ}_{\text{vap}}(\text{CHCl}_3 \text{ (l)}) = 30,4 \text{ kJ. mol}^{-1}$.



Solution

Le cycle de Hess



Calcul de l'enthalpie de formation standard du CHCl₃ Liquide

$$\Delta H^\circ (\text{CHCl}_3) (\text{Liq}) = 2 \Delta H^\circ_{\text{sub}} (\text{Cs}) - 3 \Delta H^\circ (\text{Cl-Cl}) - \Delta H^\circ (\text{H-H}) + 6 \Delta H^\circ (\text{C-Cl}) + 2 \Delta H^\circ (\text{C-H}) + 2 \Delta H^\circ \text{ vap}(\text{CHCl}_3\text{(l)})$$

$$\Delta H^\circ (\text{CHCl}_3\text{(l)}) = -131,30 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

$\Delta H^\circ (\text{CHCl}_3\text{(l)}) < 0$ donc Cette réaction est exothermique

VI. Exercices d'application thermodynamique chimique

[© Pearson Education Australia (a division of Pearson Australia Group Pty Ltd) 2008. This page from the Chemistry: For use with the IB Diploma Programme SL Teacher's Resource may be reproduced for classroom use.]

La loi de Hess peut être exprimé ainsi : «la quantité d'énergie libérée ou absorbée dans un processus chimique est la même peu importe s'il se passe en une ou plusieurs étapes».

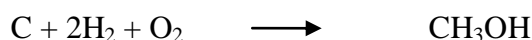
La loi de Hess permet donc de calculer des variations d'enthalpie en manipulant des équations thermochimiques connues qui pourraient mener à la réaction voulue.

Les questions 1 à 5 vous guider pas à pas à l'utilisation de la loi de Hess pour trouver ΔH et les questions 6 à 10 sont des exercices pour mettre en pratique la loi de Hess.

Les questions 1 à 5 font référence à cette question.

Application V.1

Calcule la variation d'enthalpie de la réaction suivante :



À partir des équations thermochimiques suivantes:



1. Donne les réactifs, ainsi que leur coefficient, de la réaction pour laquelle on cherche ΔH .
2. Donne le produit pour laquelle on cherche ΔH .

Réponse

1 **C**, **2H₂** et **O₂**

2 **CH₃OH**

2. a Pour chaque réactif listé en 1, nomme l'équation dans laquelle il apparaît ainsi que le côté de l'équation où il apparaît : côté gauche (CG) ou côté droit (CD)

b Dans quelle équation et de quel côté apparaît le produit ?

a : C : équation (2) sur le CG.

H₂ : équation (3) sur le CG.

O₂ : équations (1), (2) et (3), tous sur le CG.

B : CH₃OH : équation(1) sur le CG.

3. Pour pouvoir utiliser les équations (1) à (3) pour calculer la variation d'enthalpie de la réaction, les réactifs et le produit doivent avoir le même coefficient et doit être du même côté de l'équation que la réaction. Considère chaque réactif et le produit listés en 2 et mentionne si cela correspond aux réponses en 1.

Réponse

C : bon coefficient et bon côté

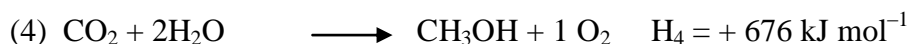
H₂ : doit être multiplié par 2 et bon côté

O₂ : doit être multiplié par 2 et il est 2 côtés

CH₃OH : bon coefficient, mauvais côté

4. Réécris les équations (1) à (3), identifie les (4) à (6) et change les équations en fonction de tes réponses en 3. N'oublie pas de changer le signe de H si tu inverses l'équation et de multiplier le H par le nombre par lequel tu as multiplié l'équation.

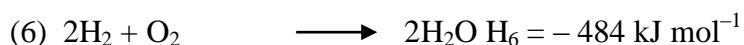
Équation (1) contient CH₃OH et doit être inversée:



Équation (2) contient C, pas de changement:



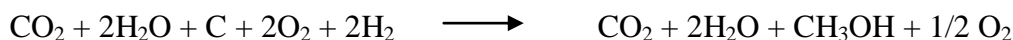
Équation (3) contient H₂ et est ×2:



5. Maintenant que les 3 équations ont les réactifs et les produits du bon côté, additionne les réactifs ensemble, les produits ensemble et les valeurs de H ensemble. Simplifie les substances qui apparaissent des 2 côtés. Ceci devrait vous donner l'équation voulue et la valeur de H finale.



$$H = H_4 + H_5 + H_6$$



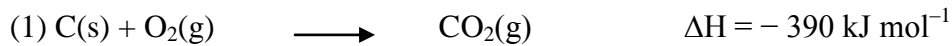
$$H = -394 + -484 + 676 \text{ C}$$



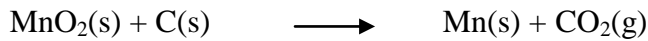
$$H = -202 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La loi de Hess application

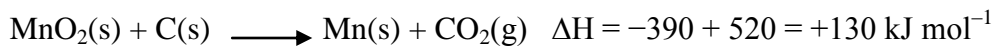
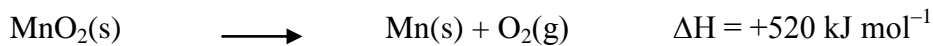
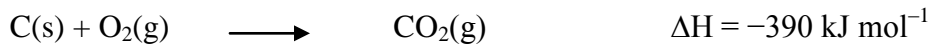
6. Soit les équations suivantes :



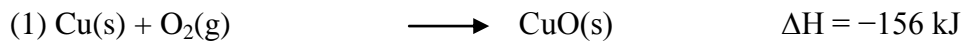
Calculez ΔH (kJ mol^{-1}) pour la réaction suivante :



Réponse



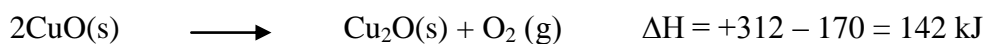
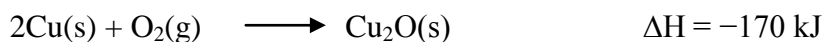
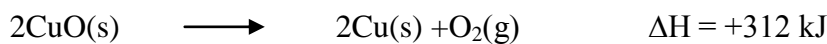
7. Soit les équations suivantes :



Calculez ΔH (in kJ mol^{-1}) pour la réaction suivante :



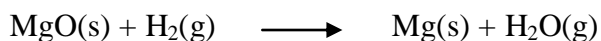
Réponse



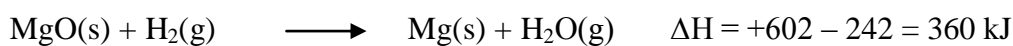
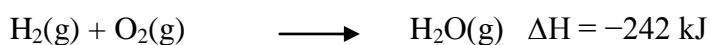
8. Soit les équations suivantes :



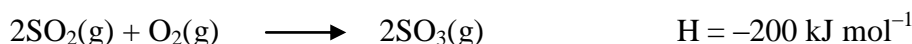
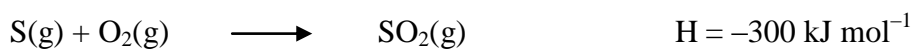
Calcule ΔH (in kJ mol^{-1}) pour la réaction suivante :



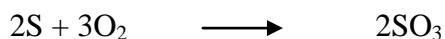
Réponse



9. Soit les équations suivantes :



Calcule ΔH (in kJ mol^{-1}) pour la réaction suivante :



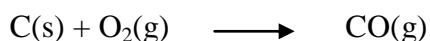
Response



10. Les équations suivantes montrent l'oxydation du carbone et du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone.



Calcule la variation d'enthalpie de l'oxydation du carbone en monoxyde de carbone.

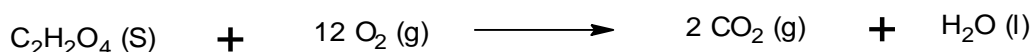


Response



Application V.2

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



Données

$$\Delta H_f^\circ \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4\text{(s)} = -1822,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ \text{CO}_2\text{(g)} = -393 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O(l)} = -285,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Solution

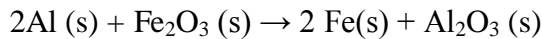
$$\Delta_r H^\circ = \sum \Delta_f H^\circ (\text{Produits}) - \sum \Delta_f H^\circ \text{réactifs}$$

$$\Delta_r H^\circ = [2\Delta_f H^\circ \text{CO}_2\text{(g)} + \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O})] - [2 \Delta_f H^\circ \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4\text{(s)} + \frac{1}{2} \Delta_f H^\circ \text{O}_2]$$

$$\Delta_r H^\circ = -2 \times -392,9 - 284,2 - (-1822,2) = 752,2 \text{ KJ}$$

Application V.3

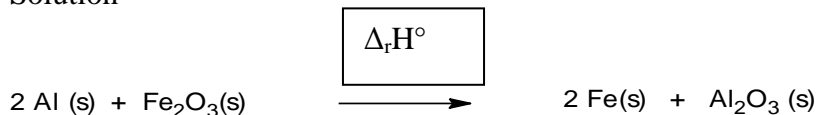
Calculer l'enthalpie standard de réduction de l'oxyde de fer (III) par l'aluminium à 25°C.



Données : $\Delta H_f^\circ \text{ Fe}_2\text{O}_3 \text{ (s)} = -196,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$

$\Delta H_f^\circ \text{ Al}_2\text{O}_3 \text{ (s)} = -399,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$

Solution



L'enthalpie standard de réduction de l'oxyde de fer est

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

$$\Delta_r H^\circ = [\Delta_f H^\circ \text{ Fe(s)} + \Delta_f H^\circ (\text{Al}_2\text{O}_3)] - [2 \Delta_f H^\circ \text{ Al(s)} + \Delta_f H^\circ \text{ Fe}_2\text{O}_3]$$

L'enthalpie standard de formation d'un corps pur est nulle

$$\Delta_f H^\circ \text{ Fe(s)} = 0 ; \quad \Delta_f H^\circ \text{ Al(s)}$$

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ (\text{Al}_2\text{O}_3) - \Delta_f H^\circ \text{ Fe}_2\text{O}_3 = -399,1 - 196,5 = - 202,6 \text{ Kcal}$$

Application V.5

On donne la réaction suivante à la température T = 298 k et sous 1 Atm :



Selon quelle loi peut – on calculer l'enthalpie standard de formation de COCl₂ ?

Calculer ΔH_r° ; ΔU_r° ; ΔS_r° ; ΔG_r° de la réaction à à 298 k sachant que :

Composés	CO(g)	Cl ₂ (g)	COCl ₂ (g)
$\Delta H_r^\circ (\text{kJM}^{-1})$	-110,3	0	- 223
$\Delta S_f^\circ (\text{JM}^{-1}\text{k}^{-1})$	197,7	223	289

La réaction est elle spontanée dans ces conditions

Calculer l'enthalpie de la réaction à la température de 600 K sachant que les capacités calorifiques sont indépendantes de la température

Composés	CO(g)	Cl ₂ (g)	COCl ₂ (g)
$C_p (\text{JMol}^{-1}\text{K}^{-1})$	29,13	34,02	57,70

Données : $R = 8,31 \text{ J Mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Réponse :

Loi de HESS

Calculer ΔH_r° ; ΔU_r° ; ΔS_r° ; ΔG_r° de la réaction à 298 k

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{COCl}_2)g - \Delta H_f^\circ(\text{CO})g - \Delta H_f^\circ(\text{Cl}_2)g$$

$$\Delta H_r^\circ = (-223) - (-110,3 + 0) = -112,7 \text{ (kJ Mol}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta S_r^\circ = \Delta S_f^\circ(\text{COCl}_2)g - \Delta S_f^\circ(\text{CO})g - \Delta S_f^\circ(\text{Cl}_2)g$$

$$\Delta S_r^\circ = -289 - (197,7 + 223) = -131,7 \text{ jmol}^{-1} \text{ k}^{-1}$$

$$\Delta U_r^\circ = \Delta H_r^\circ - \Delta n RT$$

$$\Delta n = \sum n_i (\text{produits}) - \sum n_i (\text{Réactifs}) = 1 - 2 = -1$$

$$\Delta U_r^\circ = -112,7 - ((-1) \cdot 0,008314 \cdot 298) = -110,22 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \Delta S_r^\circ = -112,7 - 298 (131,7 \cdot 10^{-3})$$

$$\Delta G_r^\circ = -73,453 \text{ kJmol}^{-1}$$

3) $\Delta G_r^\circ < 0$ La réaction est spontanée

4) L'enthalpie de la réaction à 600 °K Selon la loi de Kirchoff

$$\Delta H_{600K} = \Delta H_{298K} + \Delta Cp (600 - 298)$$

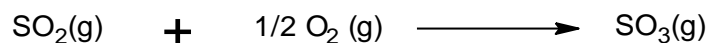
Avec $\Delta Cp = \sum X_i Cp (\text{produits}) - \sum X_i Cp (\text{réactifs})$

$$\Delta Cp = (57,7) - 29,13 + 34,02 = 5,45 \text{ jmol}^{-1} \text{ k}^{-1}$$

$$\Delta H_{600K} = -112,7 + (5,45 \cdot 10^{-3})(600 - 298) = -114,346 \text{ kJmol}^{-1}$$

Application V.2

Soit la réaction suivante :



Calculer l'enthalpie standard $\Delta H_r^\circ(25^\circ)$ de la réaction de transformation de SO_2 en SO_3 .

La réaction est-elle endothermique, exothermique ou bien athermique ? Justifiez votre réponse.

Calculez l'entropie standard $\Delta S_r^\circ(25^\circ)$ de cette réaction

Déduire la valeur de l'enthalpie libre $\Delta G_r^\circ(25^\circ)$

À 25 °C la réaction est en équilibre, calculer la valeur de la constante d'équilibre K_p

Calculer la valeur de l'enthalpie libre $\Delta G_r^\circ(650^\circ K)$

Déduire la valeur de la constante K_p à 650K

Calcul de l'enthalpie standard $\Delta H_r^\circ(25^\circ C) = \Delta H_r^\circ(298\text{ k})$ de la réaction de transformation de SO_2 en SO_3 :

Selon la loi de Hess :

$$\Delta H_r^\circ(298,15\text{ k}) = \sum \Delta H_f^\circ(\text{produits}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{réactifs})$$

$$\sum \Delta H_f^\circ(\text{produits}) = \Delta H_f^\circ(SO_3)$$

$$\sum \Delta H_f^\circ(\text{réactifs}) = \frac{1}{2}\Delta H_f^\circ O_2(g) + \Delta H_f^\circ SO_2(g)$$

$$\Delta H_r^\circ(298,15\text{ k}) = \Delta H_f^\circ(SO_3) - \left[\frac{1}{2}\Delta H_f^\circ O_2(g) + \Delta H_f^\circ SO_2(g) \right]$$

$$\Delta H_r^\circ(298,15\text{ k}) = -396 + 297 = -99\text{ kJmol}^{-1}$$

2) **Cette réaction est exothermique $\Delta H_r^\circ(298, 15\text{ k}) < 0$**

3) Calcul de l'entropie standard : $\Delta S_r^\circ(298, 15\text{ k})$ de la réaction

$$\Delta H_r^\circ(298,15\text{ k}) = \sum \Delta S_f^\circ(\text{produits}) - \sum \Delta S_f^\circ(\text{réactifs})$$

$$\Delta S_r^\circ(298,15\text{ k}) = \Delta S_f^\circ(SO_3) - \left[\frac{1}{2}\Delta S_f^\circ O_2(g) + \Delta S_f^\circ SO_2(g) \right]$$

$$\Delta S_r^\circ(298,15\text{ k}) = 256,2 - \frac{1}{2}(205) - 248,5 = -94,8\text{ } 10^{-3}\text{ kJmol}^{-1}$$

4) Détermination de la valeur de l'enthalpie libre $\Delta G_r^\circ(298, 15\text{ k})$:

$$\Delta G_r^\circ(298,15\text{ k}) = \Delta H_r^\circ(298,15\text{ k}) - T\Delta S_r^\circ(298,15\text{ k})$$

$$\Delta G_r^\circ(298,15\text{ k}) = (-99) + [298,15 \cdot 94,8 \cdot 10^{-3}] = -70,73\text{ kJmol}^{-1}$$

5) Calcul de la valeur de la constante K_p :

$$\Delta G_r^\circ(298,15\text{ k}) = -RT \ln K_p(298,15)$$

$$\ln K_p(298,15) = \frac{\Delta G_r^\circ(298,15\text{ k})}{-RT}$$

$$K_p(298,15) = \exp \frac{\Delta G_r^\circ(298,15 \text{ k})}{-RT}$$

$$K_p(298,15) = \exp \frac{70,73}{298,15 \cdot 8,31 \cdot 10^{-3}}$$

$$K_p(298,15) = 2,50 \cdot 10^{12}$$

6) Calcul de la valeur de l'enthalpie libre $\Delta G_r^\circ(298, 15 \text{ k})$ de la réaction à 650k :

$$\Delta G_r^\circ(650 \text{ k}) = \Delta H_r^\circ(650 \text{ k}) + T = \Delta S_r^\circ(650 \text{ k})$$

6.1) Calcul de $\Delta H_r^\circ(650 \text{ k})$

Selon la loi de Kirchhoff

$$\Delta G_r^\circ(650 \text{ k}) = \Delta H_r^\circ(650 \text{ k}) + \int_{298,5}^{650} \Delta C_p \, dT$$

$$\Delta C_p^\circ = \Delta C_p^\circ(\text{Produits}) - \Delta C_p^\circ(\text{réactifs}) = C_p^\circ(\text{SO}_3) - \frac{1}{2} C_p^\circ \text{O}_2 - C_p^\circ \text{SO}_2$$

$$\Delta C_p^\circ = 50,7 - \frac{1}{2}(29,4) - 39,9 = -3,9 \cdot 10^{-3} \text{ kJk}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_r^\circ(650 \text{ k}) = \Delta H_r^\circ(298,5 \text{ k}) + \int_{298,5}^{650} \Delta C_p \, dT$$

$$\Delta H_r^\circ(650 \text{ k}) = -99 - (-3,9 \cdot 10^{-3} (650 - 298,15))$$

$$\Delta H_r^\circ(650 \text{ k}) = -100,3 \text{ kJmol}^{-1}$$

6.2) Calcul de $\Delta S_r^\circ(650 \text{ k})$

Selon la loi de Kirchhoff

$$\Delta S_r^\circ(650 \text{ k}) = \Delta S_r^\circ(298,5 \text{ k}) + \int_{298,5}^{650} \Delta C_p \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_r^\circ(650 \text{ k}) = -94,8 \cdot 10^{-3} - 3,9 \cdot 10^{-3} \int_{298,5}^{650} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_r^\circ(650 \text{ k}) = -94,8 \cdot 10^{-3} - 3,9 \cdot 10^{-3} \ln T$$

$$\Delta S_r^\circ(650 \text{ k}) = -94,8 \cdot 10^{-3} - 3,9 \cdot 10^{-3} (\ln 650 - \ln 298,15)$$

$$\Delta S_r^\circ(650 \text{ k}) = -97,84 \cdot 10^{-3} \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta G_r^\circ(650 \text{ k}) = \Delta H_r^\circ(650 \text{ k}) - T \Delta S_r^\circ(650 \text{ k})$$

$$\Delta G_r^\circ(650 \text{ k}) = -100,37 - (650 \cdot (-94,83 \cdot 10^{-3}))$$

$$\Delta G_r^\circ(650 \text{ k}) = -36,77 \text{ kJmol}^{-1}$$

Détermination de la nouvelle valeur de K_p

$$\Delta G_r^\circ(650 \text{ k}) = -RT \ln K_p(650\text{k})$$

$$K_p(650) = \exp \frac{\Delta G_r^\circ(650 \text{ k})}{RT} = \exp \frac{36.78}{650 \cdot 8,31 \cdot 10^{-3}} = 906,16$$

VII - Deuxième principe de la thermodynamique

VII.1 Notion d'entropie

Principe : Un système isolé qui a subi une évolution, ne peut plus revenir à son état initial.

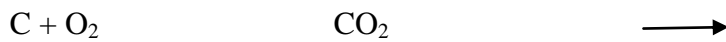
Exemples

Considérons les transformations suivantes : Un corps chaud est mis en contact avec un corps froid. De la chaleur passe du corps chaud au corps froid jusqu'à l'équilibre de la température.

Corps chaud + Corps froid donne 2 Corps à la même température

La transformation inverse n'est pas interdite dans le premier principe et pourtant on ne l'observe jamais.

Le mélange à 100 °C, de C et O₂ conduit au dioxyde de carbone sous forte pression.



La réaction inverse ne redonne jamais à 100 °C, C et O₂. Pourtant cette réaction inverse est parfaitement concevable d'après le premier principe.

Tout système est caractérisé par une **fonction d'état S** appelée **entropie**.

Cette fonction «**entropie**» ne peut qu'augmenter dans un système isolé et fermé.

S est une fonction d'état extensive qui dépend de T et de P.

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$$

Où ΔS est le changement d'entropie dans le système lors d'un transfert de chaleur Q, à une température T.

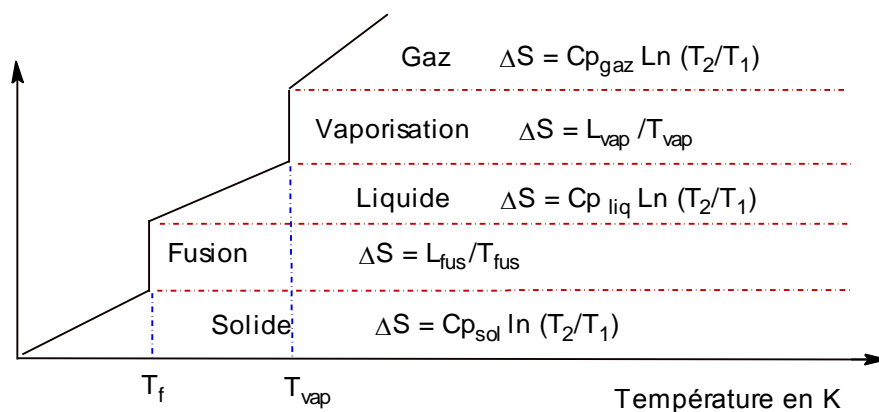
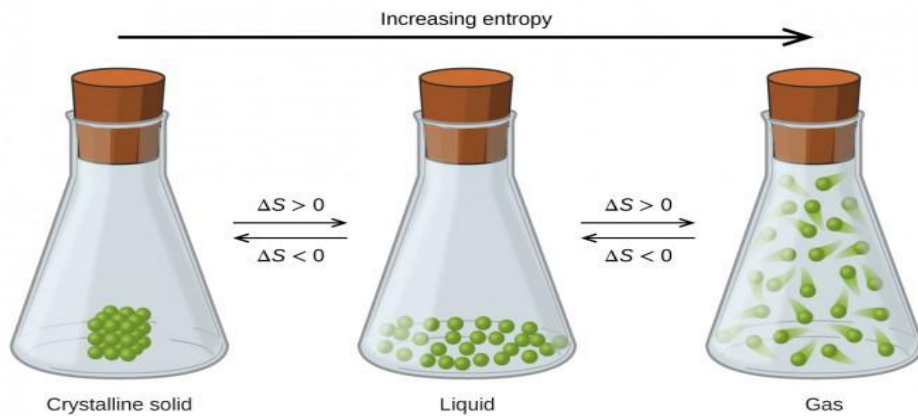
Les unités pour l'entropie sont J/K

Un glaçon dans un verre.

État Solide : système cristallin ordonné

État Liquide : molécules en mouvement désordonné

État gazeux : molécules en mouvement agité aléatoire



Variation de l'entropie molaire en fonction de la température

Le terme « **entropie** », n'a été énoncé qu'en 1864 par **Clausius** qui établit aussi que la chaleur est un phénomène mécanique dû au mouvement des molécules et la température une mesure de leur agitation.

Boltzmann démontre en 1877 que plus les particules d'un système sont dispersées, en positions et en vitesses, plus l'**entropie** de ce système est grande et sa capacité à fournir du travail est limitée.

Résumé: Plus la température est élevée plus l'agitation des molécules est importante et plus l'entropie est grande.

L'entropie est une **grandeur extensive** qui se mesure en $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ elle correspond à la quantité de chaleur produite par l'agitation thermique.

Entropie d'un solide

Pour une mole de solide pur dans son état standard sans changement d'état

$$S_{sol,T} = \int_0^T \frac{C_{psol}}{T} dT$$

Si la mole change d'état : Il passe de l'état fusion à l'état ébullition

$$S_T = \int_0^T \frac{C_{psol}}{T} dT + \Delta S_{T,fus} + \int_{T,fus}^{T,eb} \frac{C_{pLiq}}{T} dT + \Delta_{Teb} S_{Teb} + \int_{Teb}^T \frac{C_{pgaz}}{T} dT$$

$$\Delta S_{T,fus} \text{Entropie defusion} = \frac{\Delta_{fus} H_{T,fus}}{T_{fus}}$$

$$\Delta S_{T,fus} \text{Entropied' ébullition} = \frac{\Delta_{tebs} H_{Teb}}{T_{Teb}}$$

Entropie d'un liquide

Pour la phase solide $0 < T < T_{fus}$

$$S_{sol}(p, T) = n \cdot \int_0^T \frac{C_{p,sol}}{T} dT$$

Pour la phase liquide $T_{fus} < T < T_{eb}$

$$S_{liq}(p, T) = n \cdot \int_0^{T,fus} \frac{C_{p,sol}}{T} dT + \frac{L_{fus}}{T_{fus}} + n \cdot \int_{T,fus}^{T,eb} \frac{C_{p,Liq}}{T} dT$$

Pour la phase gaz avec $T > T_{vap}$

$$S_{gaz}(p, T) = n \cdot \int_0^{T,fus} \frac{C_{p,sol}}{T} dT + \frac{L_{fus}}{T_{fus}} + n \cdot \int_{T,fus}^{T,eb} \frac{C_{p,Liq}}{T} dT + \frac{L_{vap}}{T_{vap}} + n \cdot \int_{T,vap}^T \frac{C_{p,gaz}}{T} dT$$

Entropie d'un gaz parfait

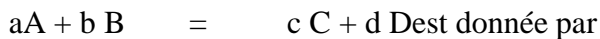
$$\delta U = \delta Q + \delta W$$

$$\delta Q = T \cdot \delta S$$

$$\delta U = T \cdot \delta S - P \delta V$$

Le calcul de ΔS réaction

Sous les conditions standards, la variation d'entropie standard pour la réaction:



$$\Delta_r S^\circ = c \Delta S^\circ(C) + d \Delta S^\circ(D) - [a \Delta S^\circ(A) + b \Delta S^\circ(B)]$$

En général

$$\Delta_r S^\circ = \sum n \Delta S^\circ \text{Produits} + \sum m \Delta S^\circ \text{Réactifs}$$

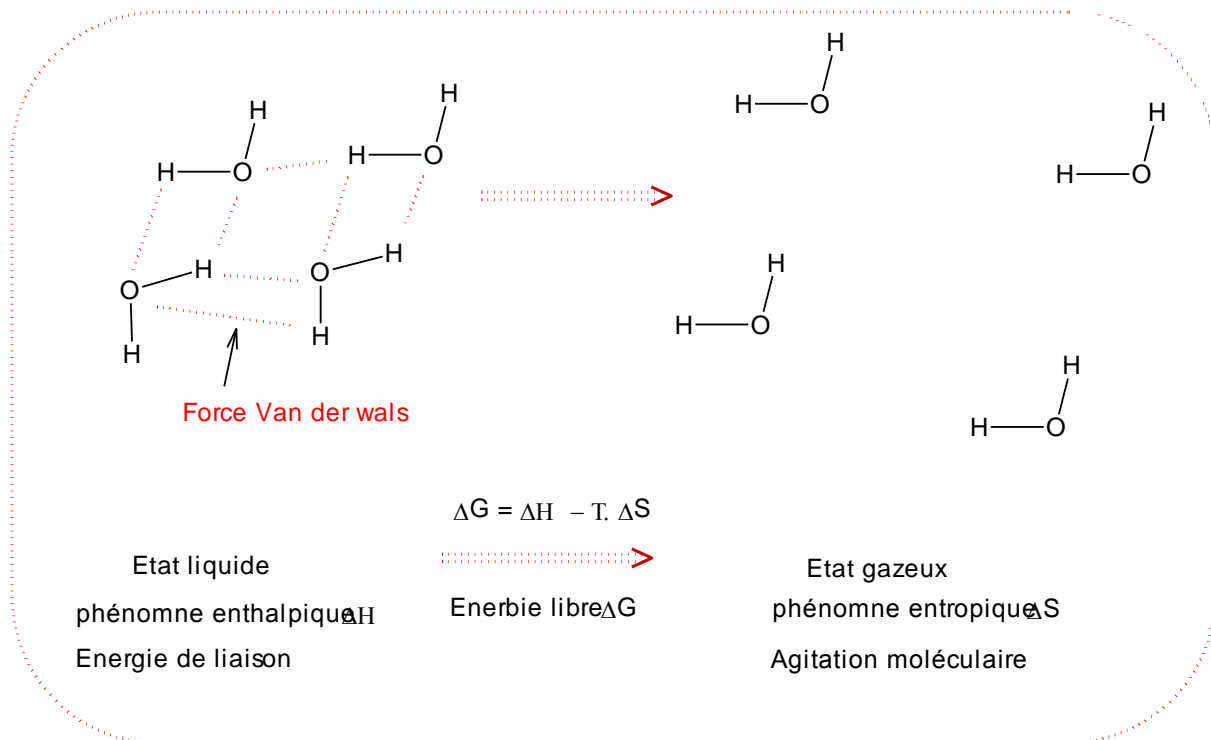
où m et n sont les coefficient stœchiométriques de la réaction

VII.2 LA FONCTION DE GIBBS (L'ENTHALPIE LIBRE)

L'enthalpie libre (ou énergie libre de Gibbs, ou simplement énergie de Gibbs) est une fonction d'état introduite par (**Josiah Willard Gibbs** : 1839-1903), et généralement notée G.

Elle est associée au deuxième principe de la thermodynamique, principe d'évolution des systèmes physico-chimiques.

L'enthalpie libre G se comporte en effet comme une fonction potentielle et intègre le comportement du milieu extérieur.



De plus, c'est la fonction d'état la plus appropriée pour étudier les équilibres chimiques réalisés à température T et à pression P constantes, ce qui est le lot de nombreuses réactions effectuées à l'air libre, à la pression atmosphérique.

$$G = H - T.S$$

$$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S$$

Si $\Delta G < 0$ La réaction est spontanée

Si $\Delta G > 0$ La réaction est Impossible

Si $\Delta G = 0$ La réaction est en équilibre

L'enthalpie libre est appelée également « potentiel thermodynamique ».

Pour déterminer si une réaction se produira spontanément, Gibbs a fourni une fonction appelée **fonction de Gibbs (G)**.

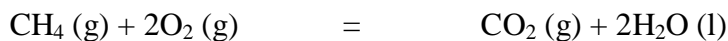
$$G = H - T.S$$

G est une énergie (H et S sont liés au système) qui détermine si un processus est favorable ou non.

$G = H - T.S$: G est une nouvelle fonction d'état (enthalpie libre caractéristique du système (A température constante)

Exemple :

Calculer $\Delta_r G^\circ$ pour la réaction :



$$\Delta_r G^\circ = [(\Delta G^\circ \text{CO}_2)_g + 2 (\text{H}_2\text{O})_L] - [\Delta G^\circ (\text{CH}_4)_g + 2 (\text{O}_2)_g]$$

$$\Delta_r G^\circ = - 394.4 + 2(-237.2 \text{ KJ}) - (1(-50.8) + 2 \times 0)$$

$$\Delta_r G^\circ = - 818 \text{ KJ} < 0: \text{ La réaction est spontanée}$$

VII.3 : ENTHALPIE LIBRE POUR UNE RÉACTION CHIMIQUE

$$\Delta G_r^\circ = \sum n_i \Delta G_f^\circ (\text{Produits}) - \sum n_i \Delta G_f^\circ (\text{réactifs})$$

Relation avec L'avancement de la réaction

G détermine le sens dans lequel une réaction se déroule.

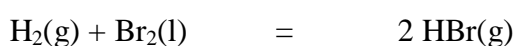
l'enthalpie libre standard de formation, ΔG_f° , d'un composé est la variation d'enthalpie libre qui se produit quand une mole d'un composé est synthétisée à partir de ses éléments à leur état standard.

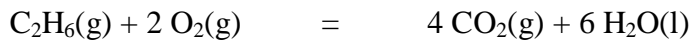
Par définition, un élément dans son état standard ΔG_f° est égal à zéro

ex.; la valeur de $\Delta G_f^\circ (\text{CO}_2, \text{g})$ est la valeur de ΔG_f° pour la réaction



Exemple: Calculez les variations d'enthalpie libre standard des réactions suivantes, à 25 °C:





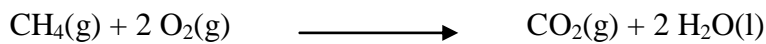
$$\begin{array}{llll} \Delta G_f^\circ(\text{O}_2)g = 0 & \Delta G_f^\circ(\text{CO}_2)g & \Delta G_f^\circ(\text{H}_2)g = 0 & \Delta G_f^\circ(\text{Br}_2)g = 0 \\ & = -394,4 \text{ KJ} & & \\ \Delta G_f^\circ(\text{HBr})g & \Delta G_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_6)g & \Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O})g & \\ = -53,2 \text{ KJ} & = -32,9 \text{ KJ} & = -237,2 & \end{array}$$

Solution:

$$\Delta G^\circ = [(2)(-53.2) - (1)(0) - (1)(0)] \text{ kJ} = -106.4 \text{ kJ}$$

$$\Delta G^\circ = [(4)(-394.4) + (6)(-237.2) - (1)(-32.9) - (1)(0)] \text{ kJ} = -2967.9 \text{ kJ}$$

Pour la combustion d'une mole de méthane dans un système fermé sous une pression constante de 1.00 atm et à une température de 25 °C.



Calculez les valeurs de : Q, W, ΔU° , ΔS° , ΔG° , $\Delta S_{\text{environnement}}$, $\Delta S_{\text{Univers}}$,

$$\Delta H_f^\circ(\text{CH}_4, g) = -74,8 \text{ KJ}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2, g) = -393,5 \text{ KJ}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, g) = -285,8 \text{ KJ}$$

$$\Delta G_f^\circ(\text{CH}_4, g) = -50,7 \text{ KJ}$$

$$\Delta G_f^\circ(\text{CO}_2, g) = -394,4 \text{ KJ}$$

$$\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, g) = -237,1 \text{ KJ}$$

Avec les valeurs exactes de ΔH° et ΔS° , on peut prédire la température où ΔG change de signe, i.e., la température où la réaction devient spontanée (ou non - spontanée) sous les conditions standards.

Exemple : pour la réaction



$$\Delta H^\circ = [\Delta H_f^\circ (\text{CaO,s}) + \Delta H_f^\circ (\text{CO}_2,\text{g})] - [\Delta H_f^\circ (\text{CaCO}_3,\text{s})] = [(-635.6)+(-393.5)] \text{ kJ} - [-1206.9] \text{ kJ} = +177.8 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^\circ = [\Delta S^\circ (\text{CaO,s}) + \Delta S^\circ (\text{CO}_2,\text{g})] - [\Delta S^\circ (\text{CaCO}_3,\text{s})] = [39.8+213.6] \text{ J/K} - [92.9] \text{ J/K} = +160.5 \text{ J/K}$$

Pour notre exemple, à 25 °C,

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = +177800 \text{ J} - 298,15 \text{ K} \times 160,5 \text{ J/K} = 130000 \text{ J} = 130 \text{ KJ}$$

La réaction n'est pas spontanée à 25 °C on veut trouver la température où ΔG° devient égal à zéro.

$$\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 0 \quad T = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ \quad T = 177800 / 160,5$$

$$T = 1108 \text{ K } 835 \text{ }^\circ\text{C}$$

Dans notre exemple:

A réaction est spontanée ($\Delta G^\circ < 0$) sous les conditions standards au - dessus de 835 °C.

La réaction est non - spontanée ($\Delta G^\circ > 0$) sous les conditions standards en dessous de 835 °C.

N.B. on parle ci - haut seulement de la spontanéité sous les conditions standards, i.e., lorsque le $\text{CO}_2(\text{g})$ est présent à une pression de 1 atm

Les changements de phase

Lors d'une transition de phase, on a un équilibre entre les deux phases, donc

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

Ex : Pour la fusion de l'eau $\Delta H = 6,01 \text{ KJ/mol}$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{6010}{273,15} = 22.0 \text{ JKmol}$$

Pour l'ébullition de l'eau : $\Delta H = 40,79 \text{ kJ/mol}$ $\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{40790}{373,15} = 109,3 \text{ JKmol}$

Pour la congélation et la condensation : $\Delta S = -22,0 \frac{\text{J}}{\text{K.mol}}$ et $\Delta H = -109,3 \text{ J/Kmol}$

VII.4 Enthalpie libre et équilibre chimique

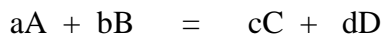
ΔG° est la variation d'enthalpie libre standard

Quand les conditions ne sont pas standard, on utilise ΔG

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K$$

R : Cte des gaz parfait

K : quotient d'équilibre de la réaction



$$K_r = \frac{C^c D^d}{A^a B^b} \quad \text{Constante de la réaction}$$

À l'équilibre : $K_e = K_r$

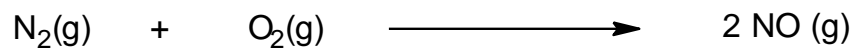
$$\Delta G = 0 \quad \Delta G^\circ + RT \ln K_r = 0 \quad \Delta G^\circ = -RT \ln K_r$$

Si $K_r > 1$ $\Delta G^\circ < 0$ Les produits dominent à l'équilibre

Si $K_r < 1$ $\Delta G^\circ > 0$ Les réactifs dominent à l'équilibre

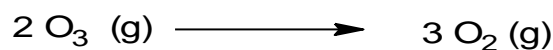
À l'équilibre $K_r = K_e$ constante d'équilibre

Exemple :



$K = 4.0 \times 10^{-31}$ à 25 °C, et il n'est donc pas pratique de mesurer pression $P(NO)$ dans une telle situation (car elle est très petite) donc on utilise ΔG° pour déterminer K_e , et ensuite, P_{NO}

Exemple: Calculez la constante d'équilibre de la réaction suivante, à 25 °C

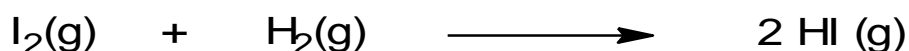


$$\Delta G_f^\circ(O_3)(g) = 163,4 \text{ KJ}$$

$$\Delta G^\circ = 3 \cdot (0) - 2 \cdot 163,4 = 326,8 \text{ kJ}$$

$$\text{À l'équilibre } \Delta G^\circ + RT \ln K_e = 0 \quad K_e = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}} = 1,79 \times 10^{57}$$

La valeur de ΔG° pour la réaction



Est de 2.60 kJ à 250 °C. Au cours d'une expérience, les pressions initiales sont $P(\text{H}_2) = 4.26$ atm, $P(\text{I}_2) = 0.024$ atm, et $P(\text{HI}) = 0.23$ atm. Calculez ΔG pour la réaction et prédisez le sens de la réaction.

Solution:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K_e = 0$$

$$\Delta G = 2600 + 8,3145 \times 298,15 \ln (0,23)^2 / (4,23)(0,024) + 970 \text{ J}$$

Donc HI(g) se décompose spontanément pour donner H₂(g) et I₂(g)

L'équation de Van'tHoff

On peut déterminer les valeurs de ΔH° et ΔS° à partir des constantes d'équilibre (K_1 et K_2) à deux différentes températures (T_1 et T_2 , respectivement).

$$\Delta H^\circ - T_1 \Delta S^\circ = RT_1 \ln K_1$$

$$\Delta H^\circ - T_2 \Delta S^\circ = RT_2 \ln K_2$$

$$\ln K_1 = \frac{\Delta H^\circ}{RT_1} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

$$\ln K_2 = \frac{\Delta H^\circ}{RT_2} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{\Delta H^\circ}{RT_2} - \frac{\Delta H^\circ}{RT_1}$$

$$\ln(K_2/K_1) = -\Delta H^\circ \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln(K_2/K_1) = -\Delta H^\circ \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Équation de Van'tHoff

L'équation de **van'tHoff** prenant la différence, l'équation ci-dessus est l'équation de Van'tHoff

Une fois qu'on connaît ΔH° (à partir de l'équation de Van'tHoff) et ΔG° (à partir de $\Delta G^\circ = -RT \ln K$), on peut calculer ΔS° (où T est la température qui correspond à la valeur de ΔG° qu'on utilise)

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad \Delta S^\circ = (\Delta G^\circ - \Delta H^\circ) / T$$

Application VII.1

On considère la réaction :



Dans quel sens cette réaction se produit – elle ?

A quelle température ces composés coexistent à la pression atmosphérique ?

Données :

On suppose que ΔH_f° et ΔS_f° ne varient pas avec la température

	ΔH_f° (K cal/mol)	ΔS_f° (cal/mol)
CuBr ₂ (S)	33,20	30,10
CuBr(S)	25,10	21,90
Br ₂ (L) à Br (g)	7,34	58,64

Calculons ΔG_r°

$$\Delta G_R^\circ = \Delta H_R^\circ - T \cdot \Delta S_R^\circ$$

$$\Delta H_R^\circ = \left[\frac{1}{2} \Delta H_f^\circ(\text{Br}_2), g + \Delta H_f^\circ(\text{CuBr}), s \right] - [\Delta H_f^\circ(\text{CuBr}_2), s]$$

$$\Delta H_R^\circ = [3,67 - 25,10] - [-33,20] = 11,77 \text{ KCAL}$$

$$\Delta S_R^\circ = \left[\frac{1}{2} \Delta S_f^\circ(\text{Br}_2), g + \Delta S_f^\circ(\text{CuBr}), s \right] - [\Delta S_f^\circ(\text{CuBr}_2), s]$$

$$\Delta S_R^\circ = [29,32 + 21,90] - [30,10] = 21,12 \text{ cal}$$

$$\Delta G_R^\circ = 11770 - 298 \cdot 21,1 = 5482,2 \text{ cal} = 5,48 \text{ kcal}$$

$\Delta G_R^\circ > 0$ La réaction n'est pas spontanée

La réaction se déplace dans le sens de CuBr₂

État d'équilibre : à l'équilibre $\Delta G_R^\circ = 0$

$$\Delta G_R^\circ = \Delta H_R^\circ - T \cdot \Delta S_R^\circ = 0$$

$$\Delta H_R^\circ = T \cdot \Delta S_R^\circ$$

$$T = \frac{\Delta H_R^\circ}{\Delta S_R^\circ} = \frac{11770}{21,12} = 557,81 \text{ K} = 284,81 \text{ }^\circ\text{C}$$

VII.5 Calcul de l'enthalpie libre standard de réaction

Une constante d'équilibre k est associée à toute transformation chimique. Si k est très grande par rapport à un, cette transformation est quasi complète. Si au contraire k est très petit par rapport à un, cette transformation ne se fait pratiquement pas.

k est une grandeur sans dimension qui ne dépend que de la température (et donc pas de la pression)

Le calcul de k à une température T passe soit par celui de ΔG_r° , (la valeur de k se déduisant alors de la relation : $\Delta G_r^\circ = -RT \ln(k_T)$), soit par celui de k à 298 K et l'exploitation de la loi de **Van t'Hoff**.

Ce paragraphe montre comment calculer ΔG_r° , le paragraphe suivant la loi de Van t'Hoff et son exploitation.

Calcul de la variation d'enthalpie libre standard $\Delta G_{r,T}^\circ$ associée à une réaction chimique.

Le calcul de $\Delta G_{r,T}^\circ$ à une température T quelconque peut s'effectuer de plusieurs façons :

la plus évidente consiste à exploiter la relation de définition de G , appliquée à la transformation soit :

$$\Delta G_{r,T}^\circ = \Delta H_{r,T}^\circ - T \cdot \Delta S_{r,T}^\circ$$

dans laquelle $\Delta H_{r,T}^\circ$ peut être obtenu à partir de $\Delta H_{r,298}^\circ$ et de l'application de la loi de Kirchhoff et $\Delta S_{r,T}^\circ$ se déduit de $\Delta S_{r,298}^\circ$ et de l'intégration de la loi de variation de l'entropie en fonction de T .

Ainsi, nous pourrions calculer :

$$\Delta H_{r,T}^\circ = \Delta H_{r,298}^\circ + \int_{298}^T \Delta_r C_p dT$$

$$\Delta H_{r,298}^\circ = \sum v_i H_{f,298}^\circ$$

$$\Delta S_{r,T}^\circ = \Delta S_{r,298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT$$

$$\Delta S_{r,298}^\circ = \sum v_i \Delta S_{f,298}^\circ$$

$\Delta_r C_p = \sum v_i C_{p,i}$ Ou v_i représente le coefficient stœchiométrique associé au composé dans la réaction, v_i étant positif pour les produits formés et négatif pour les réactifs) et $C_{p,i}$ la capacité calorifique molaire à pression constante du composé i .

$\Delta_f H_{i,298}^\circ$ est l'enthalpie standard de formation du composé i à 298 K et $\Delta_f S_{i,298}^\circ$ est l'entropie standard du composé i à 298 K. Toutes ces grandeurs se trouvent assez facilement dans les tables de thermodynamique.

$\Delta_r C_{pi}^\circ$ Pouvant varier de façon assez complexe avec la température, le calcul d'une enthalpie libre standard de réaction à une température quelconque peut être assez long voire laborieux. De ce fait, on peut espérer faire toute une série d'approximations dans le but de simplifier les calculs ci-dessus ; on pourra supposer par exemple que les capacités calorifiques molaires C_{pi} varient linéairement avec la température ou même qu'elles restent constantes quand T varie.

VII.6 : Le potentiel chimique μ_i :

c'est l'enthalpie libre molaire partielle du composé i

$$\mu_i = \left(\frac{\delta G}{\delta n_i} \right)_{T,P,n_j \neq n_i}$$

Cette expression permet de calculer l'enthalpie libre G d'un système à n constituants, le nombre de constituants étant n_i .

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

Le potentiel chimique d'un composé i de l'activité a_i du composé suivant la relation:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(a_i)$$

Lorsqu'un système est à l'état d'équilibre, les potentiels chimiques de tous les constituants du système sont égaux.

La variation de G avec T et P

$$\delta G = V \cdot dP - S \cdot dT + \sum_i \mu_i dn_i$$

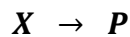
G représente l'enthalpie libre d'un système de volume V, d'entropie S et contenant n_i .

$$\frac{dG}{dP} = V \text{ et qu'à pression et nombre de moles constants } \frac{dG}{dT} = -S$$

VII.7 : Variation de G d'un système en cours d'évolution

Mise en équation générale de la variation de G dans un système dans lequel la transformation X à P peut se produire

Imaginons un système contenant initialement une mole d'un composé X sous la pression $P = P^\circ = 1 \text{ bar}$ système dans lequel peut se produire la transformation



Soient G l'enthalpie libre du système μ_P et μ_X les potentiels chimiques respectifs des composés P et X et enfin ξ : l'avancement de réaction. L'enthalpie libre du système se calcule en fonction de l'avancement de réaction:

$$G = \sum n_i \cdot \mu_i \text{ Soit } G = n_p \cdot \mu_p + n_x \cdot \mu_x$$

n_p et n_x Représentent les quantités de matière de P et X : elles s'expriment facilement en fonction de ξ .

	X	à	P
État initial (mol)	1		0
Pour avancement ξ (mol)	$1 - \xi$		ξ

Ayant $n_p = \xi$ et $n_x = 1 - \xi$ on peut exprimer les potentiels chimiques en fonction des activités :

$$\text{et donc : } G = (1 - \xi) \cdot (\mu_x^\circ + R \cdot T \ln(a_x)) + \xi \cdot (\mu_p^\circ + RT \ln(a_p))$$

Suivant l'état physique de X et P, les expressions des activités a_p et a_x seront des fonctions différentes de ξ .

Dans les paragraphes suivants, nous vous proposons d'examiner la variation de G en fonction de ξ suivant l'état physique de X et P et d'en tirer les conséquences quand à l'évolution du système.

Bibliographie

1. Pierre Grécias, Agrégé des universités, Descriptive organique - minérale, Math sup et Spé P.P Deug A. (Lavoisier) 1988, Paris. ISBN 2-85206-480-4.
2. J.Fisher et J.R.P Arnold, Chimie pour biologistes, Ecole de chimie et Ecole de biologie, university of Leeds, Leeds, UK. Berti éditions, ISBN : 2-911808-16-9.
3. N. LUMBROSO – BRADER, J.FICINI, J.C. DEPEZAY ; Elément de physique – chimie, Premier cycle médicales, Hermann collection 1977 Paris. ISBN 2 7056 5875 0.
4. Carol Mc.Quarrie. Donald McQuarrie. Peter A.Rock; Chimie générale, University of California,Davis, de Boeck Université, ISBN 2-8041- 3703-1.172
5. J. Mathieu, R. Panico, J.WELL-Raynal ; Introduction à la synthèse organique; Hermann, Paris 1985, ISBN 2 7056 5966 8.
6. Mourad AMARA ; Chimie générale et organique ; Office des publications universitaires ; Edition 1.03.5773; ISBN 978.99610.2032.6, 2017.
7. G. Ouahes ; Sciences Biomédicales; Sciences de la nature, codification 1.03.268, OPU Alger.
8. Vollhardt .Schore ; Traité de chimie organique ; de Boeck Université, 2-8041 3153 X.
9. Michel et J. Bénard ; Chimie minérale; cours de chimie, Licence es sciences; Masson et Cie éditeur 1964.
10. J. Wiemann, Y.Pascal, J.Chuche; Relation entre la structure et les relations physiques; 1965, Masson et Cie, 1965 Paris VI. G.M-L. Dumas, M.Gros, L. Shrever, Chimie générale TD, Etude mediales et pharmaceutiques, 196 Hermann, 75015 Paris ISBN 1986 2 7056 6020 8.
11. J.Mathieu, R. Panico, J. weill-raynal ; Introduction à la chimie organique, 1985 Hermann, 75015 Paris ISBN 2 7056 5966 8.
12. Etienne Lévy-Lambert; Techniques de base pour le laboratoire médical, Organisation Mondiale de la santé; 1973 Genève.
13. Nadia Boulekras ; Atomistique ; Recueil d'exercices corrigés ; Office des publications universitaires ; Edition n° 5023 ; ISBN 978- 9961.0.1244.4 Dépôt légal 3705/2009.

Table des matières

I - Introduction générales en thermodynamique chimique.....	1
I.1- Notion de système thermodynamique	1
I.2 –Notion de Variables d'état	3
I.3 –Notion de grandeur d'état	4
I.4- Notion de transformation (Processus):	4
I.5- Équation d'état :.....	5
I.6- Cycles :.....	5
I.7- Équilibre thermodynamique :	6
I.8- La réaction chimique	6
I.8.1- Équation-bilan	6
I.8.2- État Avancement d'une réaction.....	6
I.8.3- Taux d'avancement.....	7
I.8.4- Aspects énergétiques d'une réaction chimique.....	7
I.8.4.1- Effets physiques de la chaleur	7
I.8.4.2- Expression des quantités de chaleur	7
I.8.4.2- Signe de la chaleur Q mise en jeu.....	7
I.9- Unités de mesure SI:.....	8
I.10- Notion de Capacité calorifique :	9
I.10.1 - Changement d'état	9
I.10.2 - Définition Capacité calorifique :	9
II. Modèle du gaz parfait	18
II.1- Hypothèse du gaz parfait (théorie cinétique)	18
II.3- Relations particulières entre variables d'état.....	19
II.3.1- Loi de Boyle-Mariotte: $PV = Cte$	19
II.3.2 - Loi de Charles : $V/T = Ct$	19
II.3- Diagramme de Clapeyron.....	20

III - Le premier principe de la thermodynamique	24
III.1- Notion d'énergie interne	24
III.2 - La nature physique de l'énergie interne U ?	24
III.3 - Expression de la variation d'énergie interne	24
III.3.1 - W : Le travail	25
III.3.2 - Q : Quantité de chaleur échangée lors de la transformation	26
III.2- Enthalpie de la réaction.....	26
III.2.3- Chaleurs de réaction à V ou P constantes	27
III.4.1 Transformation en phase condensée :	28
III.4.2- Variation de ΔU et ΔH avec la température.....	28
IV. Loi de Hess.....	33
IV.1- Conventions d'écriture.	33
IV.2- Énoncé de la Loi de Hess.....	34
IV.3- Généralisation de la loi de Hess.....	37
IV.4 Les cycles de Hess	39
IV.3 Grandeurs thermodynamiques de quelques composés à 298 °K	42
IV.5 Enthalpie d'atomisation ou enthalpie de dissociation de liaison	45
IV.6 Enthalpies de combustion	48
V. Loi de Kirchhoff : Calcul de $\Delta_r H T^\circ$	49
V.2 - Exercice d'application.....	50
V.2 - Calculer la variation d'enthalpie de la réaction à 100 °C.....	50
V.3- Calculer la variation d'enthalpie Énergie de liaison.	53
VI. Exercices d'application thermodynamique chimique	55
VII - Deuxième principe de la thermodynamique.....	64
VII.1 Notion d'entropie.....	64
VII.2 LA FONCTION DE GIBBS (L'ENTHALPIE LIBRE).....	67
VII.3 : ENTHALPIE LIBRE POUR UNE RÉACTION CHIMIQUE.....	68

VII.3 Enthalpie libre et équilibre chimique.....	71
VII.4 Calcul de l'enthalpie libre standard de réaction	74
VII.5 : Le potentiel chimique μ_i :.....	75
VII.6 : Variation de G d'un système en cours d'évolution.....	76