

## Application du premier principe sur les réactions chimiques

### La chaleur de réaction :

C'est la quantité de chaleur absorbée ou émise lors d'une réaction chimique à une température donnée. La chaleur de réaction dépend de nombre de moles des produits et des réactifs et de la température de la réaction, de la pression et de l'état physique des réactifs et des produits.



Réactifs

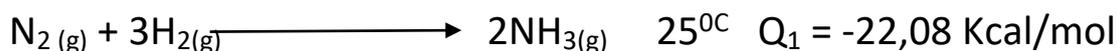
Produits

a,b,c,d : nombre de moles

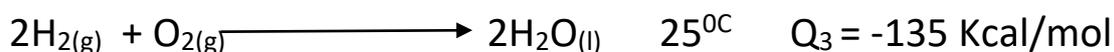
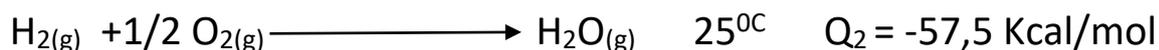
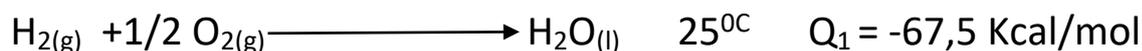
Q **néгатif** la réaction émet de la chaleur

Q **positif** la réaction absorbe de la chaleur.

Exemples :



$$125^{0C} \quad Q_2 = 23,05 \text{ Kcal/mol}$$



**Les réactions à volume constant:**

La réaction chimique à volume constant se fait dans les cas suivant :

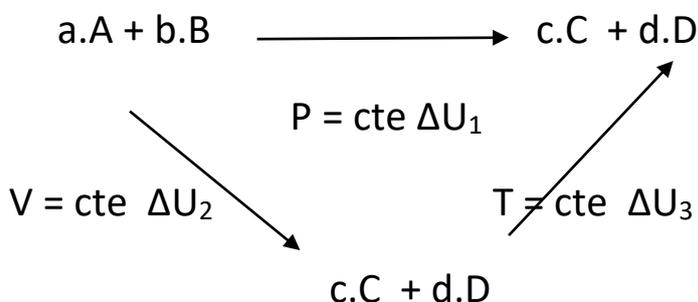
- Entre matière solide et liquide
- Entre les gaz quand  $\Delta n = 0$ . Et  $\Delta U = Q_V$

**Les réactions à pression constante :**

- La chaleur de la réaction est notée  $Q_P$  tel que  $\Delta H = Q_P$

**Relation entre  $Q_P$  et  $Q_V$  :**

**1) Les réactifs et les produits contiennent des gaz et  $\Delta n \neq 0$ .**



$\Delta U_1 = Q_p - P(V_2 - V_1)$  Réaction à Pression constante

$\Delta U_2 = Q_V$  Réaction à volume constant.

$\Delta U_3 = 0$  Réaction à température constante.

L'énergie interne est une fonction d'état : elle ne dépend pas du chemin parcouru.

$\Delta U_1 = \Delta U_2 + \Delta U_3 \quad Q_p - P(V_2 - V_1) = Q_V \quad Q_p - Q_V = P(v_2-v_1)$

$Q_p - Q_V = P.V_2 - P.V_1$

Les gaz sont parfaits :

$$P_1 V_1 = (a+b).RT \quad P_2 V_2 = (c+d).RT$$

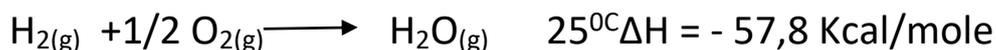
$$Q_p - Q_v = (c+d).RT - (a+b).RT \quad Q_p - Q_v = \Delta n.RT \quad \Delta H = \Delta U + \Delta n.RT$$

## 2) Réactifs et produits ne contiennent pas de gaz ou bien $\Delta n = 0$

$$\Delta H = \Delta U$$

EXEMPLE :

Calculer la chaleur de la réaction à volume constant de la réaction suivante.



$$\Delta H = \Delta U + \Delta n.RT \quad \Delta n = -1/2 \quad \Delta U = -57,8 - (-0,5.2.10^{-3}.298)$$

$$\Delta U = -57,5 \text{ Kcal/mole}$$

### Loi de KIRCHOFF:

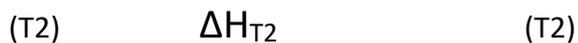
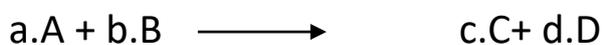
-Variation de l'enthalpie de la réaction en fonction de la température à Pression constante:

Soit la réaction gazeuse :



Chauffage

$$\Delta H3$$



refroidissement

$$\Delta H4$$



$\Delta H_{T1}$  : chaleur de la réaction à T1.

$\Delta H_{T2}$  : chaleur de la réaction à T2

$$T2 > T1$$

$\Delta H3$  : chauffage des réactifs de T1 à T2.

$\Delta H4$  : refroidissement des produits de T2 à T1

$$\Delta H_3 = \int (a.Cp_A + b.Cp_B).dT \text{ de } T_1 \text{ à } T_2.$$

$$\Delta H_4 = \int (c.Cp_C + d.Cp_D).dT \text{ de } T_2 \text{ à } T_1$$

$$\Delta H_4 = - \int (c.Cp_C + d.Cp_D).dT \text{ de } T_1 \text{ à } T_2$$

$$\Delta H_{T_1} = \Delta H_3 + \Delta H_{T_2} + \Delta H_4 \quad \Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} - \Delta H_4 - \Delta H_3$$

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1} (c.Cp_C + d.Cp_D).dT - \int^{T_2} (a.Cp_A + b.Cp_B).dT$$

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int [(c.Cp_C + d.Cp_D) - (a.Cp_A + b.Cp_B)].dT \text{ de } T_1 \text{ à } T_2.$$

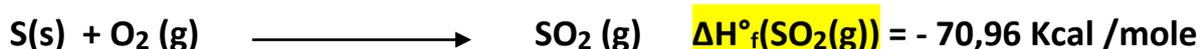
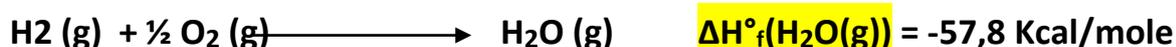
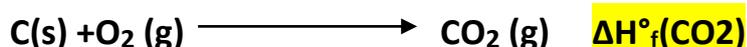
$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int \Delta Cp.dT \text{ de } T_1 \text{ à } T_2.$$

### Enthalpie standard de formation : $\Delta H_f^\circ$

L'enthalpie standard de formation d'un corps pur dans son état physique donné, c'est la variation d'enthalpie correspondante à la réaction de formation d'une mole de ce corps pur à partir de ses constituants simples pris dans les conditions standards ( $t=25^\circ$ ,  $P=1$  atm).

Elle est **nulle** pour les **éléments simples**.

$$\Delta H_f^\circ(\text{H}_2) = \Delta H_f^\circ(\text{O}_2) = \Delta H_f^\circ(\text{N}_2) = \Delta H_f^\circ(\text{C}_{(s)}) = \dots = 0$$

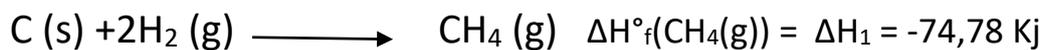


### Loi de HESS:

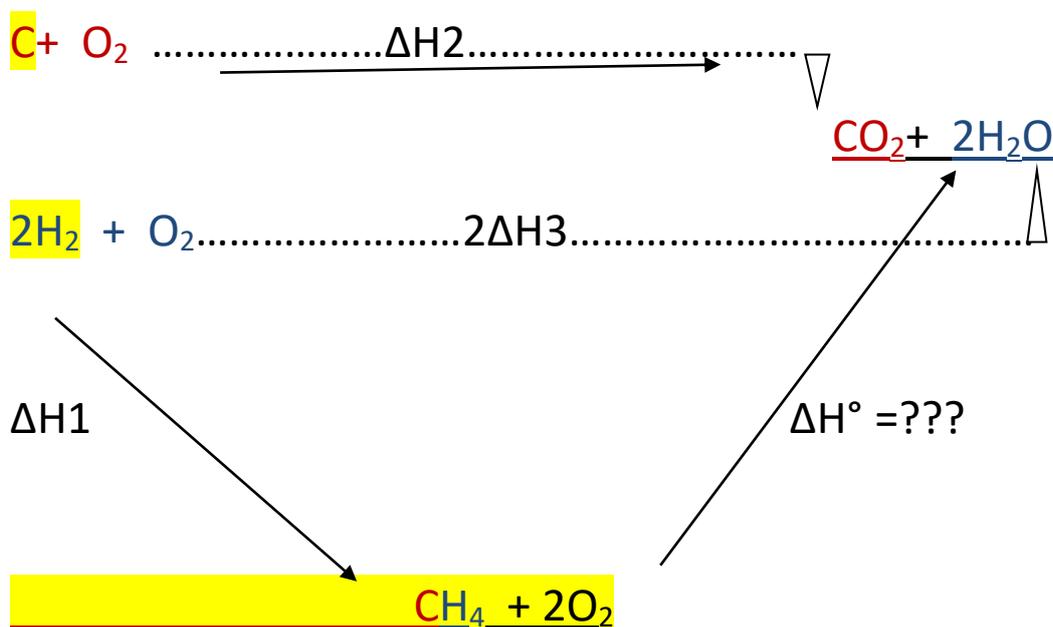
**Exemple:** La combustion du méthane



$\Delta H^\circ$ : c'est l'enthalpie de la réaction, on essaye de trouver sa valeur en utilisant les enthalpies de formations (on les trouve dans des tableaux universels).



On applique le principe de l'état initial et de l'état final, on suppose que les produits obtenus par la combustion du méthane ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ) on peut les avoir à partir des éléments simples.



$$\Delta H_2 + 2 \Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H^\circ \quad \Delta H^\circ = \Delta H_2 + 2 \Delta H_3 - \Delta H_1$$

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_f (\text{CO}_2) + 2 \Delta H^\circ_f (\text{H}_2\text{O}) - \Delta H^\circ_f (\text{CH}_4)$$

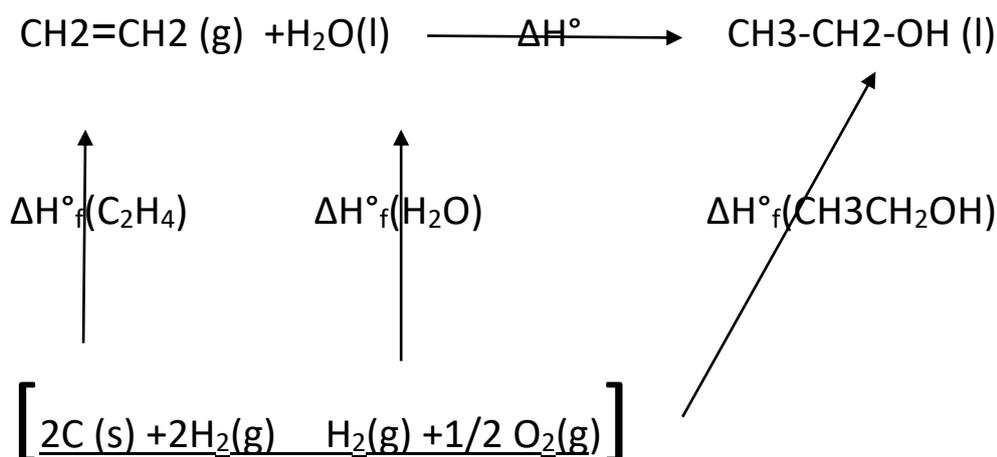
$$\Delta H^\circ = \sum \Delta H^\circ_f(\text{ produits}) - \sum \Delta H^\circ_f(\text{ réactifs})$$

Exp : à 298°K on a la reaction:



$$\Delta H^\circ_f (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OH}) = -66,35 \text{ Kcal/mole} \quad \Delta H^\circ_f (\text{C}_2\text{H}_4) = +12,5 \text{ Kcal/mole}$$

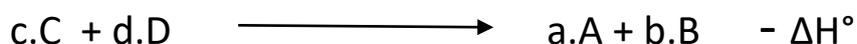
$$\Delta H^\circ_f (\text{H}_2\text{O}) = -68,22 \text{ Kcal/mole.}$$



$$\Delta H^\circ_f(\text{C}_2\text{H}_4) + \Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}) + \Delta H^\circ = \Delta H^\circ_f(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})$$

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_f(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) - [\Delta H^\circ_f(\text{C}_2\text{H}_4) + \Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O})] = -10,53 \text{ Kcal/mole}$$

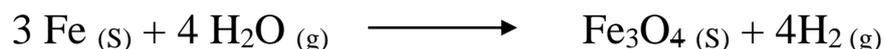
**Remarque:**



## APPLICATION

### Exercice 1

La réaction suivante s'effectue à 25°C:

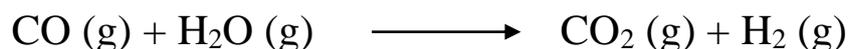


Déterminer la variation d'énergie interne de cette réaction à 25°C. Les enthalpies standards de formation :

$$\Delta H_{f \text{H}_2\text{O(G)}}^{\circ} = -241,8 \text{ kJ/mol} \qquad \Delta H_{f \text{Fe}_3\text{O}_4 \text{(S)}}^{\circ} = -1117,1 \text{ kJ/mol}$$

### **Exercice 02 :**

On étudie la réaction en phase gazeuse d'équation :



1. Calculer l'enthalpie de la réaction à  $T = 298 \text{ }^{\circ}\text{K}$ .
2. Calculer l'enthalpie de réaction à  $T = 500\text{K}$

	CO(g)	H <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> O (g)	CO <sub>2</sub> (g)
$\Delta H_f^{\circ} (298)$ KJ.Mol <sup>-1</sup>	- 110,5	0	-241,8	-393,5
C <sub>p</sub> J.mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	28,9	27,8	33,6	46,7

