

Chapitre THERMOCHIMIE

1-APPLICATION DU 1^{ER} PRINCIPE AU SYSTEME CHIMIQUE

Interprétation mathématique

La réaction chimique est un système qui évolue d'un état initial à un état final avec absorption ou émission de la chaleur (les réactions qui n'échangent pas de chaleur sont athermiques).

L'évolution se poursuit soit à volume constant soit à pression constante. Le plus souvent on considère les transformations chimiques comme des systèmes thermodynamiques qui évoluent à pression constante.

L'expression analytique du 1^{er} principe est la suivante :

$$\Delta U = Q + W$$

$$\Delta U = Q - P(V_2 - V_1)$$

$$U_2 - U_1 = Q_p - P(V_2 - V_1)$$

En rassemblant les termes qui correspondent à l'état initial et à l'état final on obtient

$$(U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = Q_p$$

Où le terme $U + PV$ indique à l'état du système qu'on représente par H , la fonction enthalpie, fonction d'état étant donné qu'elle est fonction de U , P et V relatifs à l'état du système.

$\Delta H = Q_p$, la variation de l'enthalpie.

$$H_2 - H_1 = Q_p$$

Cette fonction sert à décrire les effets thermiques qui apparaissent dans les réactions chimiques qui se déroulent à pression constante. L'unité de l'enthalpie est celle de l'unité d'énergie symbolisée par « ue »

$$1 \text{ ue} = 1 \text{ cal}$$

D'autres unités telles que le joule et les multiples sont utilisées de temps à autre

$$(1 \text{ J} = 10^{-3} \text{ KJ}, 1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}).$$

Dans les cas de la consommation ou de la production des gaz, la transformation est suivie d'une variation importante de volume. En phase liquide ou solide et contrairement à la phase gaz, la variation du volume est négligeable.

Réaction en phase liquide ou solide, $\Delta V \approx 0$

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \Rightarrow \Delta H = \Delta U$$

Réaction en phase gaz, $\Delta V \neq 0$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n (RT), \text{ les gaz pris comme parfaits.}$$

Quand $\Delta H < 0$, la réaction absorbe de la chaleur. Dans ce cas, elle est exothermique.

Dans le cas contraire, $\Delta H > 0$, la réaction dégage cependant de la chaleur et donc elle est endothermique.

Exemple1 :

Le passage d'une mole de glace à l'état liquide à 0°C et à 1 atm s'effectue avec une absorption de chaleur égale à 1440 cal. Les volumes molaires de la glace et de l'eau liquide sont respectivement 0,0196 et 0,0180 litre.

Solution :

La pression est constante et égale à 1 atm. La chaleur qui accompagne le passage d'une mole d'eau à l'état de vapeur, $Q_p = \Delta H$

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

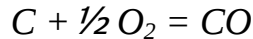
Le travail enregistré dans ce cas,

$$\begin{aligned} P\Delta V &= P(V_2 - V_1) = 1.(0,0180 - 0,0196) \\ &= -1,6.10^{-3} \text{ l.atm} = -0,039 \text{ cal} \end{aligned}$$

Cette variation est négligeable et donc $\Delta H \approx \Delta U$

Exemple2

L'oxydation du carbone en monoxyde de carbone à 298K et 1atm est de -26,416 cal.



Discuter les valeurs de ΔH et ΔU

Solution :

$$Q_p = \Delta H = -26,416 \text{ cal}$$

$$P\Delta V = \Delta nRT = \frac{1}{2} .1, 987.298 = 296,063 \text{ cal}$$

$$\begin{aligned} \Delta U &= \Delta H - \Delta nRT \\ &= -26,416 - 296,063 = -322,479 \text{ cal.} \end{aligned}$$

I- L'EFFET THERMIQUE

1) température constante - loi de Hess

Les réactions chimiques se déroulent généralement à pression constante, la quantité de chaleur mise en jeu.

$$Q_p = \Delta H$$

Au cours d'une réaction chimique la somme des variations de l'enthalpie des différents constituants représente la variation de l'enthalpie de cette réaction entre les 2 états initial et final.

$$\Delta H = \sum \nu_i H_i, \quad \begin{array}{l} \nu \text{ est le coefficient stoechiométrique du constituant } i \\ H_i \text{ est l'enthalpie du constituant } i \end{array}$$

$$\left. \begin{array}{l} \nu_i > 0 \text{ pour les produits} \\ \nu_i < 0 \text{ pour les réactifs} \end{array} \right\} \text{réactions de formation}$$

$\nu_i < 0$ pour les produits
 $\nu_i > 0$ pour les réactifs
 } réactions de combustion

La relation explicite pour ces types de réactions

$$\Delta H_r = \sum \nu_i H_{f,i}(\text{produits}) - \sum \nu_i H_{f,i}(\text{réactifs})$$

$$\Delta H_r = - \sum \nu_i H_{f,i}(\text{produits}) + \sum \nu_i H_{f,i}(\text{réactifs})$$

Pour une réaction de type



l'état standard (T=298 K)

la variation de l'enthalpie des réactions à l'état standard prend en considération uniquement les enthalpies de formation des différents constituants à T=298K

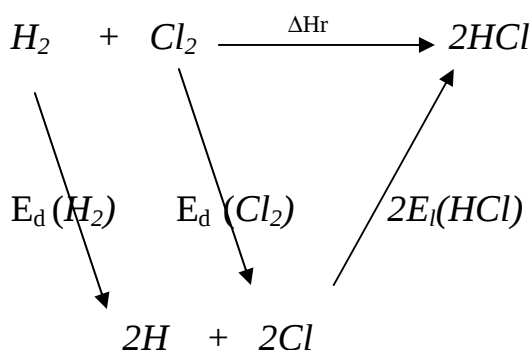
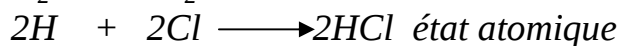
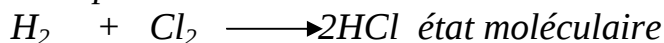
2) cycle de Hess

Le cycle de Hess se base sur la loi de Hess

$$\Delta H = \sum \nu_i H_{f,i}$$

Etant donné que l'enthalpie est une fonction d'état et qu'elle ne dépend pas du chemin suivi mais uniquement de l'état final et initial de la réaction, le cycle propose un chemin différent qui aboutit au même état final à partir du même état initial.

Exemple



L'énergie de dissociation E_d est l'inverse de l'énergie de liaison E_l

$$E_d(H_2) = - E_l(H_2)$$

$$\Delta H = E_d(H_2) + E_d(Cl_2) + 2E_l(HCl)$$

$$\Delta H = - E_l(H_2) - E_l(Cl_2) + 2E_l(HCl)$$

I- L'EFFET DE LA TEMPERATURE- loi de Kirchhoff

1) C_p est indépendante de la température

$$\Delta H = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

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

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^{\circ} + \Delta C_p (T - 298)$$

$$\Delta C_p = \sum \nu_i C_{p,i}(\text{produits}) - \sum \nu_i C_{p,i}(\text{réactifs})$$

3) c_p est fonction de la température

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

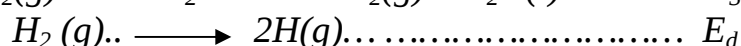
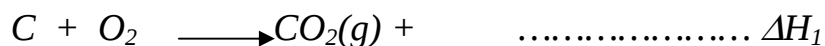
$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^T (a + bT + cT^{-2}) dT + L \quad \text{où } L \text{ est la chaleur latente de transition}$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^T (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^{-2}) dT + (\sum L_{\text{produits}} - \sum L_{\text{réactifs}}) \quad \text{une réaction}$$

chimique, où L est la chaleur latente de fusion, sublimation ou vaporisation.

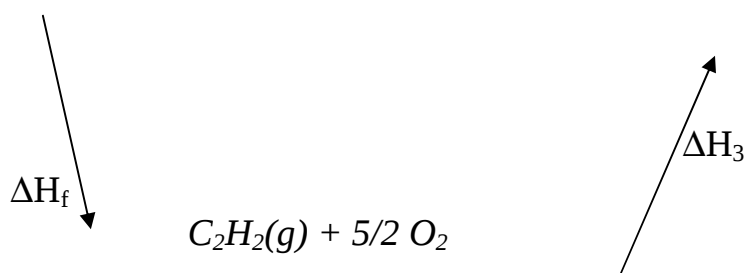
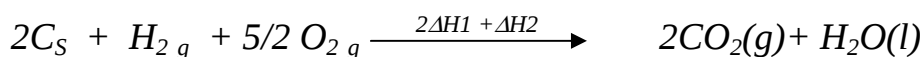
♣ Formation de C_2H_2

La chaleur de formation de C_2H_2 peut être déterminé à partir des réactions suivantes :



$$\Delta H_1 = -312,5 \text{ KJ/mole}, \quad \Delta H_2 = -295,8 \text{ KJ/mole} \quad \Delta H_3 = -1300 \text{ KJ/mole}$$

Envisageons le cycle de Hess



$$2\Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H_f + \Delta H_3$$

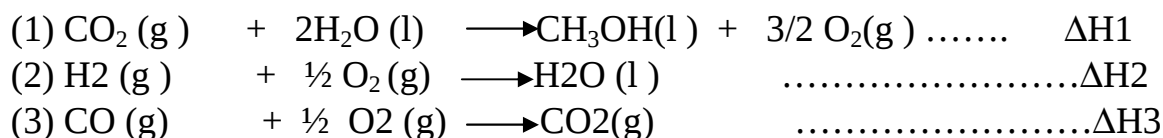
$$\Delta H_f = 2\Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3$$

$$\Delta H_f = 2(-312,5) + (-295,8) + 1300$$

$$\Delta H_f = + 379,2 \text{ KJ}$$

Combinaison algébrique

A partir de plusieurs réactions d'enthalpie connues on arrive à retrouver une équation dont l'enthalpie est recherchée.



La réaction recherchée est celle de la formation du méthanol à partir de CO et H₂ c'est à dire la réaction de Fisher trop.

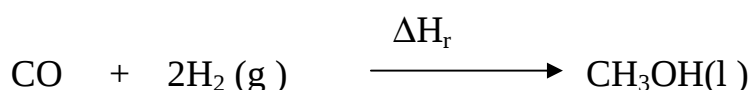
Trouvons l'enthalpie de formation de la réaction de Fisher trop en partant des réactions ci dessus sachant que les enthalpies de leurs réactions sont :

$$\Delta H_1 = -638 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta H_2 = -285,8 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta H_3 = -283 \text{ KJ/mol}$$

Solution



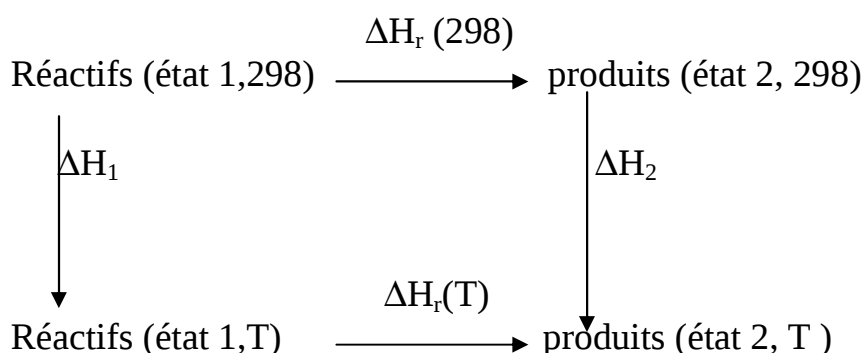
$$2(2) + (1) + (3) = \Delta H_r$$

$$2(\Delta H_2) + (\Delta H_1) + (\Delta H_3) = \Delta H_r$$

$$\Delta H_r = - 216,6 \text{ KJ}$$

Effet de la température- loi de Kirchhoff

La loi de Kirchhoff consiste à déterminer l'enthalpie de réaction à une température T différente de celle de l'état standard. Autrement dit, sachant les enthalpies des différents constituants à l'état standard (298K) on arrive à retrouver la variation de l'enthalpie de la réaction à une température supérieure de l'état standard.

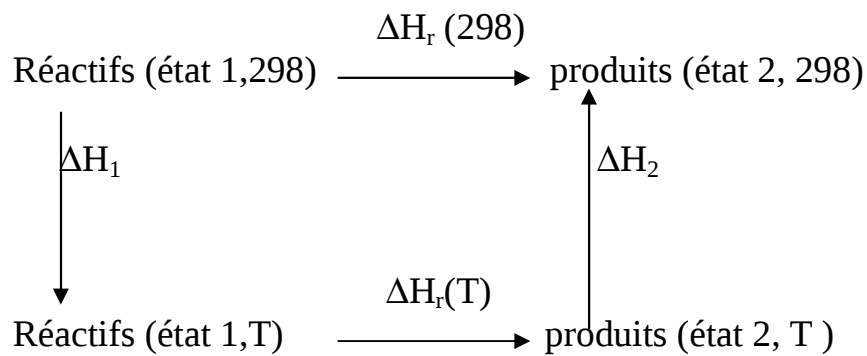


$$\Delta H_r(T) = \Delta H_r(298) + \Delta H_2 - \Delta H_1$$

ΔH_1 - variation d'enthalpie des réactifs (298 K. $\longrightarrow$ T)

ΔH_2 - variation d'enthalpie des produits (298 K. $\longrightarrow$ T)

Cette équation se retrouve en établissant un cycle



$$\Delta H_{r298} = \Delta H_1 + \Delta H_r(T) + \Delta H_2$$

$$\Delta H_r(T) = \Delta H_r(298) - \Delta H_1 - \Delta H_2^*$$

ΔH_1 - variation d'enthalpie des réactifs (298 K. $\longrightarrow$ T)

ΔH_2^* - variation d'enthalpie des produits (T $\longrightarrow$ 298 K)

$$\Delta H_2^* = - \Delta H_2$$

$$\Delta H_r(T) = \Delta H_r(298) - \Delta H_1 + \Delta H_2$$

$$\Delta H_1 = \int_{298}^T \Delta c_p dT$$

$$\Delta H_2 = \int_{298}^T \Delta c_p dT = - \int_T^{298} \Delta c_p dT$$

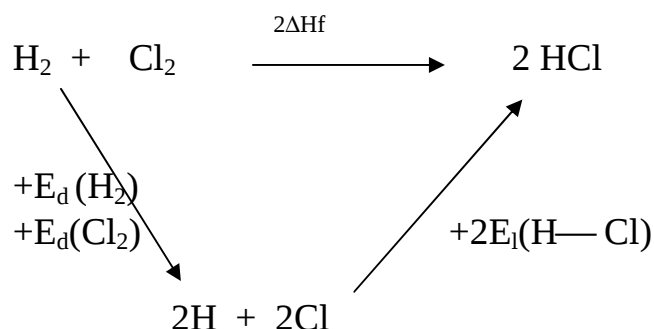
Energie de liaison

Soit la molécule de HCl dont la formation est basée sur la liaison H — Cl ayant comme valeur énergétique E_l

En effet, on considère deux voies de sa formation :

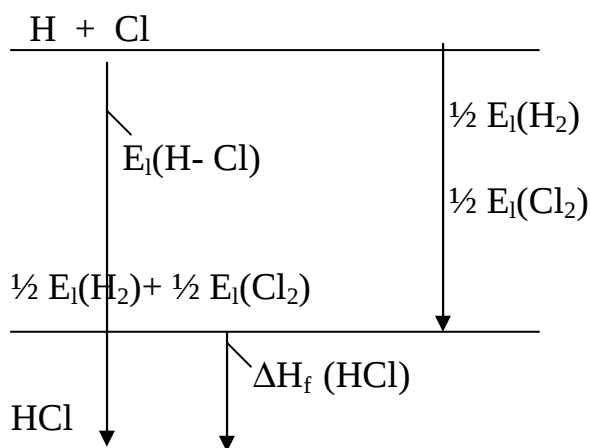
-voie à partir des purs

- voie atomique

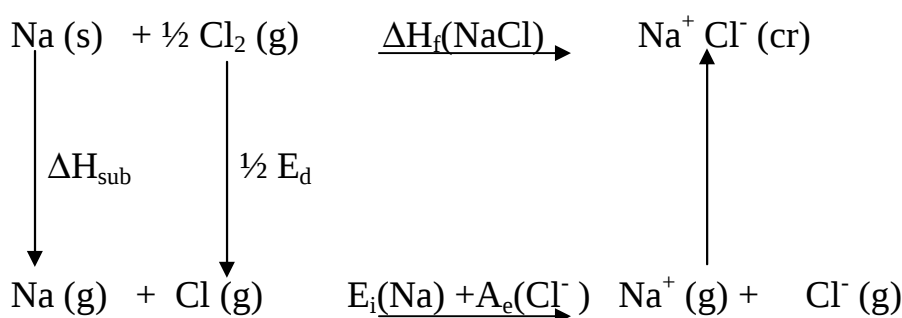


$$\begin{aligned}
+E_d(\text{H}_2) &= -E_1(\text{H}_2) \\
+E_d(\text{Cl}_2) &= -E_1(\text{Cl}_2) \\
\Delta H_f(\text{HCl}) &= -92,3 \text{ KJ/mol} \\
E_1(\text{H}_2) &= -436 \text{ KJ/mol} \\
E_1(\text{Cl}_2) &= -242 \text{ KJ/mol}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Delta H_f(\text{HCl}) &= E_d(\text{H}_2) + E_d(\text{Cl}_2) + 2E_1(\text{H-Cl}) \\
\Delta H_f(\text{HCl}) &= -E_1(\text{H}_2) - E_1(\text{Cl}_2) + 2E_1(\text{H-Cl}) \\
E_1(\text{H-Cl}) &= \frac{1}{2} [\Delta H_f(\text{HCl}) + E_1(\text{H}_2) + E_1(\text{Cl}_2)] \\
E_1(\text{H-Cl}) &= \frac{1}{2} [(-92,3) + (-436) + (-242)] \\
E_1(\text{H-Cl}) &= -431,4 \text{ KJ/mol}
\end{aligned}$$



Energie réticulaire



$$\begin{aligned}
E_d &= +243 \text{ KJ/mol} \\
\Delta H_f(\text{NaCl}) &= -411 \text{ KJ/mol} \\
\Delta H_{\text{sub}} &= +108 \text{ KJ/mol} \\
E_i(\text{Na}) &= +496 \text{ KJ/mol} \\
A_e(\text{Cl}^-) &= -350 \text{ KJ/mol} \\
\Delta H_f(\text{NaCl}) &= \Delta H_{\text{sub}} + \frac{1}{2} E_d(\text{Cl}_2) + E_i(\text{Na}) + A_e(\text{Cl}^-) + E_{\text{ret}}(\text{NaCl}) \\
E_{\text{ret}}(\text{NaCl}) &= -787 \text{ KJ/mol}
\end{aligned}$$