

Université des frères Mentouri – Constantine
Institut des sciences vétérinaires

*Partie III : La thermochimie /
Chapitre V : Notions
fondamentales et premier principe*

2020-2021

La thermodynamique est l'étude des relations entre les différentes formes d'énergie et les transformations de ces énergies.

La thermochimie n'étant que son application aux systèmes chimiques.

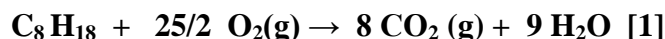
1°- Système thermodynamique :

Objectifs :

1-Etudier les énergies mise en jeu lors d'une réaction chimique

2-Prédire la spontanéité ou non d'une réaction chimique

Considérons la réaction suivante :



Deux questions se posent :

- est-ce que cette réaction peut libérer de l'énergie ?
- Dans quel sens se produit préférentiellement la réaction ?

Pour répondre à ces questions → **2 fonctions d'état** importantes :

- le 1^{er} principe de la thermodynamique (on définit l'enthalpie H)
- le 2^{eme} principe de la thermodynamique (on définit l'entropie S)

Donc La thermodynamique repose sur deux notions, **l'énergie et l'entropie**, introduites à l'aide de deux principes qui sont des affirmations déduites de l'expérience.

2°) Notion de système en thermodynamique :

C'est un corps ou ensemble de corps que l'on étudie (partie de l'univers ou se déroule la réaction) on le sépare de l'extérieur par une paroi imaginaire à travers laquelle se produisent les échanges entre le système et l'extérieur

(matière et énergie sous forme de travail et de chaleur).

UNIVERS = le système + le milieu extérieur

le système : c'est le milieu étudié , il peut être soit :

- une quantité de matière dans un ballon : ex un gaz
- un milieu réactionnel
- un organisme vivant ... etc

le milieu extérieur :le reste de l'Univers

- système isolé : système pour lequel il n'y a **aucun échange** avec l'extérieur ni énergie (sous forme de travail ou de chaleur) ni de matière.
- système fermé : système n'échangeant pas de matière avec l'extérieur, mais qui échange de l'énergie.
- Système ouvert : système pour lequel il y a échange de matière et de l'énergie avec l'extérieur.

| Système | énergie | matière |
|----------------|----------------|----------------|
| Ouvert | Oui | Oui |
| Fermé | Oui | Non |
| Isolé | Non | non |

d) **Système à l'équilibre**: système *isolé* dont les variables d'état ne subissent aucune modification au cours du temps. (thermique [T°], mécanique [P], chimique [concentration])
 Etat d'équilibre thermodynamique, les variables d'état sont invariables (Constantes) en tout point du système.

3°- Variabed'état:

Grandeurs thermodynamiques mesurables permettant de définir avec précision l'état du système.
 Un système est caractérisé par des variables d'état : **P, V, T, nombre de moles n, densité d, etc...**

I-Variabes extensives proportionnelles à la quantité de matière

- Elles sont additives
- Elles dépendent de la quantité de matière mise en jeu. Ex : masse, volume

II-Variabes intensives indépendantes de la quantité de matière.

- Elles ont la même valeur dans l'ensemble d'une phase en équilibre.
- Elles ne sont pas additives.
- Elles sont indépendantes de la quantité de matière.

Ex : (P, T, d, V (volume molaire) ...)

4° Description de l'état d'un système :

- système homogène s'il ne comporte qu'une seule phase
- système hétérogène s'il y a au moins deux phases.

5° Equation d'état:

En thermodynamique il y a toujours une relation entre les variables T, V, et P :

$$f(P, V, T) = 0$$

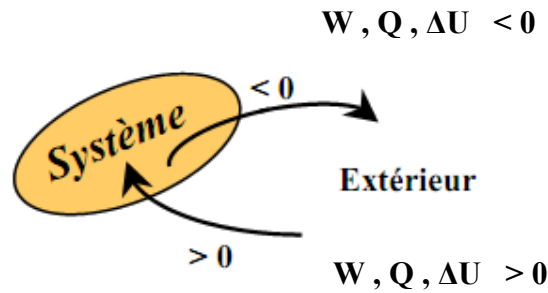
Ex : cas des gaz parfaits

$$\boxed{PV=nRT}$$

avec n = nombre de moles et R = constante universelle R = 8,3144 J/mole.K,

R = 0,082 l.atm/K.mol

Convention de signe.



Le système peut échanger de l'énergie avec son environnement :

Dans la réaction [1] les réactifs et les produits constituent un système thermodynamique.

* s'il en **gagne** : il est **endothermique** (Absorption de la chaleur)

* s'il en **perd** : il est **exothermique** (dégagement de la chaleur)

Donc : si l'énergie est **reçue** par le système, elle est notée **positivement** (+)

Si l'énergie est **donnée** par le système, elle est notée **négativement** (-)

[Convention "du banquier": convention de signe pour les échanges entre un système et son environnement. Tout ce qui est **fourni** au système est compté **positivement**, tout ce qui est **retiré** du système est compté **négativement**.]

Transformation d'un système.



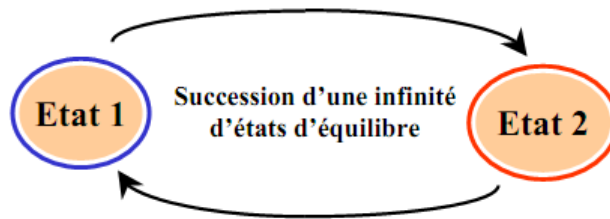
Transformation isotherme : se fait à **T = Constante** → **P V = Cte**

Transformation isobare : se fait à **P = Constante** → **V / T = Cte**

Transformation isochore : se fait à **V = Constant** → **P / T = Cte**

Une **transformation** qui se fait sans échange de chaleur entre le système et son environnement ($Q = 0$) est dite **adiabatique**.

Transformation réversible : le système est en équilibre à tout instant du processus.



La transformation se produit d'une manière lente

Une transformation est dite réversible si elle s'effectue par une suite de modifications infinitésimales des conditions.

[Une transformation réversible est une transformation qui peut se décrire dans les deux sens]

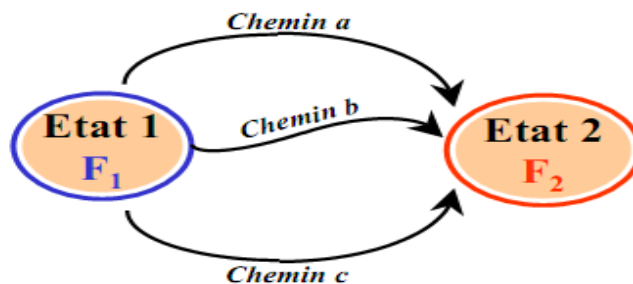
Transformations quasi statiques

Si dans une transformation, le système reste, à chaque instant, très voisin d'un état d'équilibre, la transformation est dite **quasi statique**. A chaque instant, en première approximation, les variables d'état restent définies.

Transformation irréversible : transformation spontanée, naturelle. on ne peut pas l'arrêter ; ni l'inverser.

[Une transformation irréversible est une transformation qui ne passe pas par une suite d'états d'équilibres: elle ne peut donc se décrire dans les deux sens.]

6° - Fonction d'Etat :



$$\Delta F = F_{\text{état final}} - F_{\text{état initial}} = F_2 - F_1 \quad \text{quelque soit le chemin suivi : a, b, ou c}$$

ΔF est indépendante de la manière dont la transformation est effectuée (réversible ou irréversible).

ATTENTION : - si F est une fonction d'état [H ; U ; S] $\rightarrow dF$
 - si F n'est pas une fonction d'état [W ; Q] $\rightarrow \delta F$

Si F est une fonction d'état : dF est une différentielle totale exacte.

$$\int_1^2 dF = F_2 - F_1 = \Delta F$$

$$\int_1^2 dU = U_2 - U_1 = \Delta U$$

Le travail W et la chaleur Q dépendent du chemin suivi ; donc ne sont pas des fonctions d'état

$$\int_1^2 \delta W = W \quad \text{et non pas : } W_2 - W_1 \text{ ou } \Delta W$$

$$\int_1^2 \delta Q = Q \quad \text{et non pas : } Q_2 - Q_1 \text{ ou } \Delta Q$$

δW (ou δQ) est appelé différentielle inexacte

$$\left. \begin{array}{l} (W_A + Q_A) + (W_C + Q_C) = 0 \\ (W_B + Q_B) + (W_C + Q_C) = 0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} W_A + Q_A = W_B + Q_B = W_C + Q_C \\ \Delta U_{1,2} = W_{A \rightarrow B} + Q_{A \rightarrow B} \end{array}$$

$$W_A + Q_A = W_B + Q_B = W_C + Q_C = \Delta U = U_2 - U_1 = U_{\text{finale}} - U_{\text{initiale}}$$

$\Delta U_{1,2}$ ne dépend pas du chemin suivi pour aller de l'état 1 à l'état 2, alors que

$W_{A \rightarrow B}$ et $Q_{A \rightarrow B}$ dépendent du chemin suivi.

Si on travaille en différentiel on exprime cela par :

$$dU = (\delta W + \delta Q)$$

↙
↘

Variation de l'énergie
Du système

Echange d'énergie
avec l'extérieur

Énoncé du 1er principe de la thermodynamique :

- 1- l'énergie se **conserve**, elle ne peut être ni créée ni détruite.
- 2- il existe une **équivalence** entre les diverses formes d'énergies.
- 3- L'énergie d'un système isolé est constante : $\Delta U_{\text{SYSTEME ISOLE}} = 0$.

$$\Delta U = 0 + w$$

Mélange de gaz et pression partielle :

Soit un mélange de plusieurs gaz, contenu dans un volume V , placé à une température T et soumis à une pression P . On note n_i le nombre de moles du gaz i .

Pour un mélange de gaz parfait: $PV = NRT$ (1)

P totale = $P(O_2) + P(N_2) + P(CO_2) = \sum P_i$

P_i : pression partielle = pression qu'aurait le gaz i s'il occupait tout seul le volume à la température T .

$N = \sum n_i$ n_i nombre de mole du gaz i

Pour un gaz, $P_i V = n_i RT$ (2) divisons (2) / (1) on obtient :

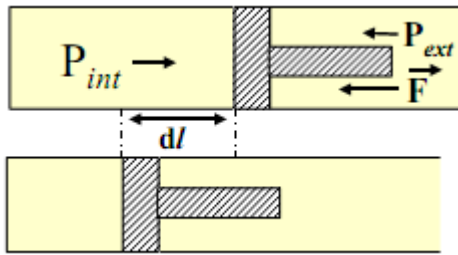
$$P_i / P = n_i / N = x_i \quad \text{fraction molaire} \quad P_i = x_i \cdot P \quad ; \quad \sum P_i = P \quad \text{et} \quad \sum x_i = 1 \quad (100\%)$$

Ex : si $x(O_2) = 60\%$, $x(N_2) = 10\%$, $x(CO_2) = 30\%$ $\sum x_i = 100\%$

càd : $x(O_2) = 0,6$, $x(N_2) = 0,1$, $x(CO_2) = 0,3$ $\sum x_i = 1$

TRAVAIL : W Energie produite par le déplacement d'un objet soumis à une force.

Définitions : • W n'est pas une fonction d'état • **Travail = force x distance**



Piston de surface S qui se déplace sur une distance dl sous l'action de F

$$|\delta W| = |F \cdot dl| = |P_{ext} \cdot S \cdot dl| = |P_{ext} \cdot dV|$$

Travail échangé

2 cas se présentent :

1-] Si le volume (diminue) C'est une **Compression** $dV < 0$ le système **gagne** (ou **reçoit**) de l'énergie mécanique $W \nearrow \rightarrow W > 0$

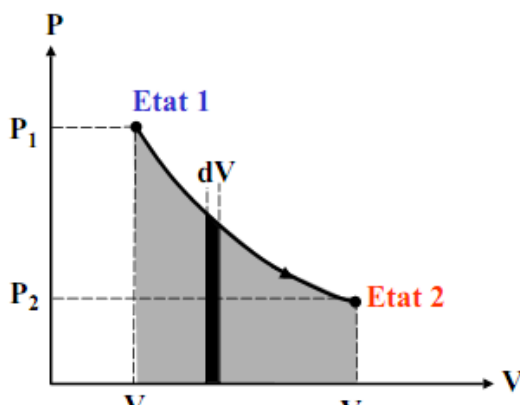
$$\delta W = - P_{ext} \cdot dV$$

2-] Si le volume (augmente) c'est une **détente** (ou **dilatation**) $dV > 0$
le système **perd** de l'énergie mécanique (le gaz pousse le piston) $W \searrow \rightarrow W < 0$
(Travail fourni par le système contre la force exercée par le milieu extérieur)

$$\delta W = - P_{ext} \cdot dV$$

a)- Travail lors d'une transformation réversible (transformation au cours de laquelle tous les états intermédiaires sont définis).

Exemple : **détente réversible** isotherme d'un gaz idéal ($T = constante$)



La valeur absolue du travail correspond à l'aire grisée.

Etat 1 : $P_1 ; V_1 ; T$

Etat 2 : $P_2 ; V_2 ; T$

$$P V = n R T$$

Détente : $P_1 > P_2 ; V_2 > V_1$

La valeur absolue du travail correspond à l'aire grisée.

$$W_{rév.1 \rightarrow 2} = - \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV = - \int_{V_1}^{V_2} n R T \frac{dV}{V}$$

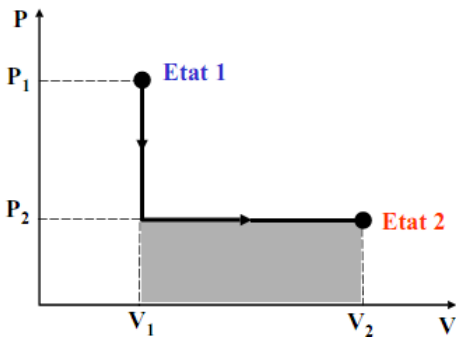
$$= -n R T \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -n R T \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W_{rév.1 \rightarrow 2} = -n R T \ln \frac{V_2}{V_1} = -n R T \ln \frac{P_1}{P_2}$$

b-) Travail lors d'une transformation irréversible (spontanée).

Exemple : détente irréversible isotherme d'un gaz idéal ($T = \text{constante}$)

Variation brutale de P : $P_2 < P_1$: dès l'instant initial la pression extérieure est égale à P_2 et pendant la transformation le gaz travaille contre cette pression.



Etat 1 : P_1, V_1, T

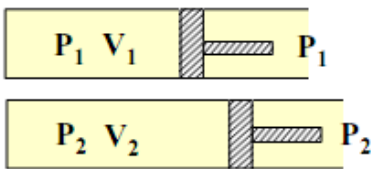
Etat 2 : P_2, V_2, T

$$PV = nRT$$

Variation brutale de P : $P_2 < P_1$

$$\delta W_{\text{irrév.1} \rightarrow 2} = -P \cdot dV$$

$$W_{\text{irrév.1} \rightarrow 2} = - \int_{V_1}^{V_2} P_2 \cdot dV \quad \leftarrow \text{cte}$$



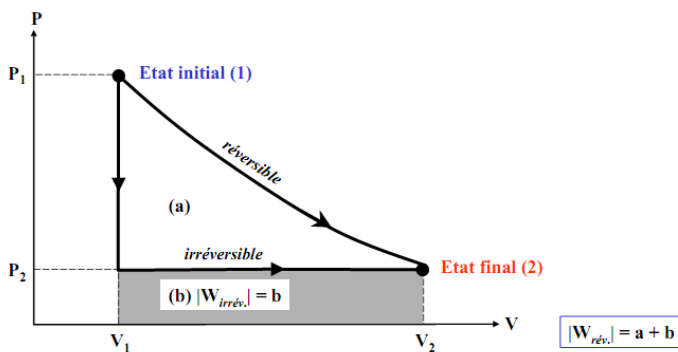
La détente s'effectue contre la pression extérieure P_2 qui est constante

La valeur absolue du travail est égale à l'aire grisée.

$$W_{\text{irrév.1} \rightarrow 2} = -P_2 (V_2 - V_1)$$

à l'état d'équilibre 2 : $P_2 = \text{constante}$

c-) Détente isotherme



La valeur absolue du travail fourni par un système au milieu extérieur est **supérieure** dans une transformation réversible à celui fourni lors d'une transformation irréversible.

$$|W_{\text{rév.}}| > |W_{\text{irrév.}}|$$

CHALEUR OU ENERGIE CALORIFIQUE Q.

Définition.

La chaleur **Q**, ou **énergie calorifique** ou **thermique**, échangée est l'énergie en Mouvement dont l'écoulement se fait d'un milieu chaud vers un milieu de plus basse Température.

Expression.

La **chaleur reçue** par un système ($\delta Q > 0$) peut provoquer une variation de sa température.

Relation de proportionnalité entre la chaleur reçue δQ et la variation de température dT :

Pour 1 mole : $\square Q = C dT$

Pour n moles : $\square Q = n C dT$

C : capacité calorifique molaire d'une substance = quantité de chaleur qu'il faut fournir à 1 mole d'une substance pour élever sa température de 1 degré.

C s'exprime en **J.mol⁻¹.K⁻¹**

$$\left. \begin{array}{l} \text{à } P = \text{cte} \longrightarrow \uparrow \quad Q_P = \int_{T_1}^{T_2} n C_P dT \\ \text{à } V = \text{cte} \longrightarrow \uparrow \quad Q_V = \int_{T_1}^{T_2} n C_V dT \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Quantité de chaleur nécessaire pour faire varier de} \\ T_1 \text{ à } T_2 \text{ la température de } n \text{ moles de substance.} \end{array}$$

La capacité calorifique molaire **C_P** ou **C_V** d'un corps pur **change avec la température** suivant une loi de la forme : **C = a + bT + cT² + ...**

$\delta Q_V = nC_V dT \rightarrow Q_V = nC_V (T_2 - T_1)$ à volume cte, **C_V**: capacité calorifique à V cte.

$\delta Q_P = nC_P dT \rightarrow Q_P = nC_P (T_2 - T_1)$ à pression cte, **C_P**: capacité calorifique à P cte.

Donc :

$nC_P - nC_V = nR$ → *la relation de Mayer (R est en calorie)*

Cas d'une transformation isochore : (à volume constant)

$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - P dV = \delta Q_V$ (V ct)

$\Delta U = \int dU = \int \delta Q = Q_V \longrightarrow \Delta U = Q_V = nC_V dT.$

ΔU est donc égale à la quantité de chaleur échangée au cours d'une transformation isochore.

Cas d'une transformation isobare. : (à pression constante)

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - PdV$$

$$\Delta U = \int dU = \int \delta Q - \int PdV$$

$$\Delta U = Q_p - P \int dV = Q_p - P(V_f - V_i) = U_f - U_i$$

$$Q_p = (U_f + PV_f) - (U_i + PV_i)$$

On introduit une nouvelle fonction H appelée **enthalpie** du système.

$$\text{On pose : } H = U + PV ;$$

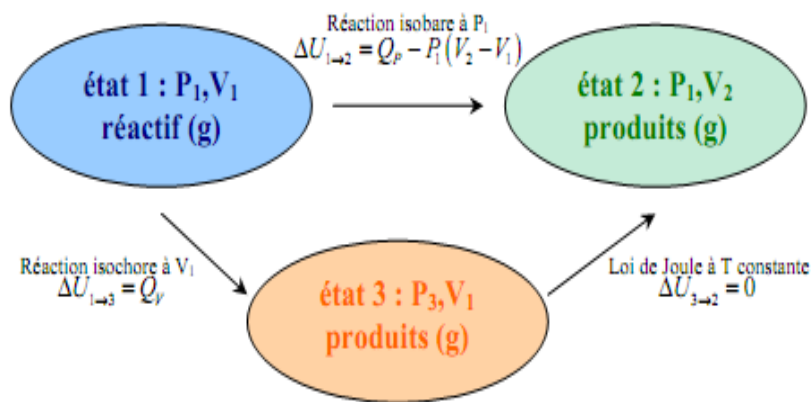
$$dH = dU + PdV + VdP = \delta Q - PdV + PdV + VdP$$

$$dH = \delta Q + VdP$$

$$\text{Si } P = \text{Cte alors } dH = \delta Q_p \Rightarrow Q_p = H_f - H_i = \Delta H \Rightarrow \Delta H = Q_p = nC_p dT.$$

La variation d'enthalpie du système lors d'une transformation isobare est égale à la quantité de chaleur échangée Q_p

On peut aussi imaginer les transformations isothermes suivantes (T constante) en phase aqueuse :



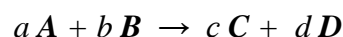
Comme U est une fonction d'état :

$$\Delta U_{1 \rightarrow 2} = \Delta U_{1 \rightarrow 3} + \Delta U_{3 \rightarrow 2} \rightarrow Q_p - P_1(V_2 - V_1) = Q_v + 0 \rightarrow Q_p = Q_v + P_1 \Delta V$$

Cette variation du volume du système est due à la variation de la quantité de gaz si on suppose le gaz parfait : $\Delta V = \Delta n_g RT / P_1$ puisque T et P constants.

Application du premier principe aux réactions chimiques.

Transformation = Réaction chimique



A et B: réactifs

C et D: produits

a, b, c et d: Coefficients stœchiométriques

Etat initial: a moles de **A**, b moles de **B**.

Etat final: c moles de **C**, d moles de **D**.

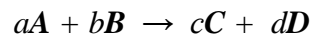
Calcul de Q:

Si la réaction a lieu à V constant $\Rightarrow Q_v = \Delta U$

Si la réaction a lieu à P constante $\Rightarrow Q_p = \Delta H$

On a $dH = dU + d(PV) \Rightarrow \Delta H = \Delta U + \Delta(nRT)$, (PV = nRT pour un gaz parfait)

Soit une réaction chimique s'effectuant à la température T



Etat initial: a moles de A, b moles de B.

Etat final: c moles de C, d moles de D

Alors $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$

$$\Delta(PV) = P_f V_f - P_i V_i = (c + d) RT - (a + b) RT = [(c + d) - (a + b)] \cdot RT = \Delta n \cdot RT$$

$$\Delta n = [(c + d) - (a + b)]_g \text{ pour les composés gazeux uniquement}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n RT \quad \text{et} \quad Q_p = Q_v + \Delta n(g) RT$$

$$\Delta H = Q_p \quad \Delta H < 0 : \textit{exothermique}$$

$$\Delta H > 0 : \textit{endothermique}$$

Exemple:



Exemple:

Une mole d'un gaz parfait subit une *détente réversible et isotherme* à 300 °k qui fait passer son volume de 20 à 40 litres

Calculer 1° - le travail w effectuée par le gaz

2° - la chaleur Q échangée avec l'extérieur

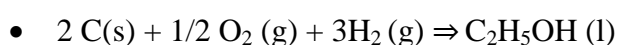
3° - ΔU et ΔH

Enthalpie de formation

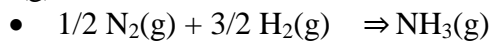
ΔH_f d'un composé, c'est la variation d'enthalpie de formation de ce composé à partir d'éléments simples pris dans leur état le plus stable à P et T.

Exemple:

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(l)$



NH₃(g)



Remarques:

* Lorsque les constituants (réactifs et produits) sont pris à pression atmosphérique (P = 1 atm) et à la Température (T = 298 K), on est dans les conditions standard:

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

* $\Delta H_f(\text{composés simples}) = 0$ (par convention)

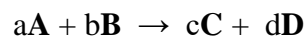
exemple: $\Delta H_f(\text{O}_2) = 0$, $\Delta H_f(\text{N}_2) = 0$, $\Delta H_f(\text{C}(\text{s})) = 0$

Dans le cas des gaz :

Etat standard à T et P pression partielle (et non totale) = 1 bar

Loi de HESS

Elle permet le calcul de la variation d'enthalpie d'une réaction chimique à partir des enthalpies de formation des différents constituants.



LOI DE HESS

$$\Delta H_r = [c \Delta H_f(\text{C}) + d \Delta H_f(\text{D})] - [a \Delta H_f(\text{A}) + b \Delta H_f(\text{B})]$$

$$\Delta H_{\text{réaction}} = \Sigma \Delta H_f(\text{produits}) - \Sigma \Delta H_f(\text{réactifs})$$

$$\Delta U_{\text{réaction}} = \Sigma \Delta U_f(\text{produits}) - \Sigma \Delta U_f(\text{réactifs})$$

$$\Delta H_r = \Delta U_r + \Delta n_{(g)} RT \quad \text{et} \quad Q_p = Q_v + \Delta n_{(g)} RT$$

Loi de Hess : L'enthalpie d'une réaction est égale à la somme des enthalpies de formation des produits **diminuée** de la somme des enthalpies de formation des réactifs.

Exemple: $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \Rightarrow 2\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

$$\Delta H_r = 2 \Delta H_f(\text{CO}_2(\text{g})) + 2 \Delta H_f(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) - \Delta H_f(\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})) - 3\Delta H_f(\text{O}_2(\text{g}))$$

Avec $\Delta H_f(\text{O}_2(\text{g})) = 0$ corps pur (par convention)



Cette réaction est exothermique, elle libère de l'énergie.



Cette réaction est endothermique, elle a donc besoin d'un apport d'énergie.

Influence de la température sur les chaleurs de réactions

a) Capacité calorifique à V = Cte (Cv)

La C_v d'un corps pur est la quantité de chaleur nécessaire pour élever à V cte, la température de ce corps de 1°C.

C_v dépend en général de T et de l'état physique du corps (liquide, gaz, solide).

$$\delta Q_v = C_v dT$$

$$Q_v = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

Si C_v est indépendante de T ($C_v = Cte$)

$$Q_v = C_v (T_2 - T_1)$$

b) Capacité calorifique à P = Cte (C_p)

C'est la quantité de chaleur nécessaire pour élever à P = cte, la température d'un corps de 1°.

$$Q_p = C_p (T_2 - T_1).$$

$$\delta Q_p = C_p dT \Rightarrow Q_p = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \text{ Si } C_p \text{ est indépendante de T (} C_p = Cte \text{)}$$

C) Chaleur latente de changement d'état : L = C est la quantité de chaleur échangée au cours du changement d'état d'un corps pur.

Chaleur latente de fusion L_f :

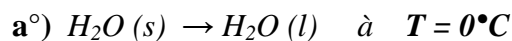
Chaleur latente: quantité de chaleur nécessaire pour faire passer l'unité de masse d'un corps à **température constante** de l'état solide à l'état liquide. [J/Kg]

$$Q = m \cdot L_f \quad [J/Kg]$$

Chaleur latente d'évaporation L_v :

Chaleur latente: quantité de chaleur nécessaire pour faire passer l'unité de masse d'un corps à **température constante** de l'état liquide à l'état gazeux. [J/Kg]

$$Q = m \cdot L_v \quad [J/Kg]$$



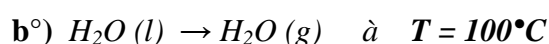
$L_f = \Delta H_{fus}$: chaleur latente de **fusion**. Le passage de H_2O (sol) à H_2O (liq) nécessite une quantité de chaleur L_{fus} .

L_{fus} : Chaleur latente de fusion à la température 0°C.

Si P= Cte alors $L_{fus} = \Delta H_{fus}$: variation d'enthalpie de fusion.

à $T=0^\circ C$ équilibre entre Phase(solide) et Phase (liquide)

Le changement d'état d'un corps pur s'effectue à $T = Cte$.



$L_v = \Delta H_{vap}$: chaleur latente de vaporisation. Le passage de H_2O (liq) à H_2O (gaz) nécessite une quantité de chaleur L_v .

L_v : Chaleur latente de vaporisation à la température $100^\circ C$.

Si $P = Cte$ alors $L_{vap} = \Delta H_{vap}$: variation d'enthalpie de vaporisation.

à $T = 100^\circ C$ équilibre entre Phase (liq) - Phase (vap)

Exercice d'application:

Déterminer la quantité de chaleur nécessaire pour convertir **180 g** de glace à **$-10^\circ C$** en vapeur à **$+120^\circ C$** .

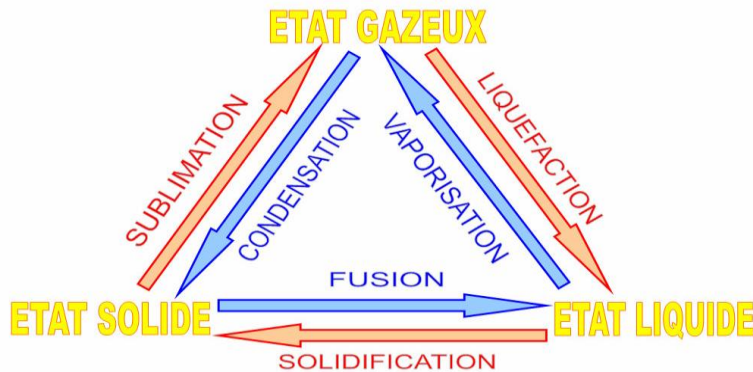
On donne : Chaleur latente de vaporisation de l'eau ($\Delta H_{VAP}(H_2O)_l = 540 \text{ cal/g}$)

Chaleur latente de fusion de la glace ($\Delta H_{FUS}(H_2O)_s = 1,45 \text{ kcal/mole}$)

Chaleur spécifique de la vapeur d'eau = $9 \text{ cal/mol/}^\circ k$

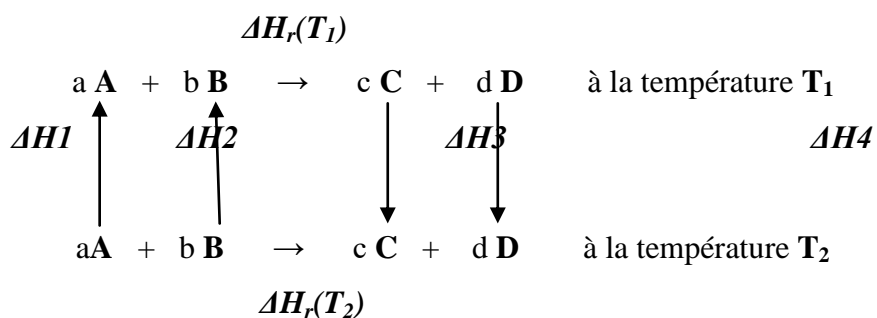
Chaleur spécifique de l'eau = $18 \text{ cal/mol/}^\circ k$

Chaleur spécifique de la glace = $0,5 \text{ cal/g/}^\circ k$ **rép # - 132300 cal**



Influence de la Température sur les chaleurs de réaction : loi de Kirchhoff

Soit la réaction : avec $T_1 \neq T_2$ **PAS DE CHANGEMENT PHYSIQUE ENTRE T_1 et T_2**



On supposera que les constituants ne subissent pas de changement d'état.

$$\Delta H_r(T_2) = \Delta H_r(T_1) + \Delta H1 + \Delta H2 + \Delta H3 + \Delta H4$$

$\Delta H1$ et $\Delta H2$ refroidissement
isobare

$\Delta H3$ et $\Delta H4$ échauffement isobare

Le Processus se passe à pression constante

$$\Delta H_r(T_2) = \Delta H_r(T_1) + \int \Delta C_p dT \quad \text{loi de Kirchhoff}$$

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

Ex : A 400 °c , On réalise la
constant du butane C_4H_{10} .

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \Delta C_p \cdot (T - 298)$$

combustion à volume

Tous les composés sont gazeux . Calculer la chaleur dégagée dans ces conditions sachant qu'à la pression atmosphérique et à 25 °c , On a :

| Composés | C_4H_{10} | O_2 | CO_2 | H_2O |
|---------------------------|-------------|-------|--------|--------|
| ΔH_f^0 (kcal/mol) | - 30,2 | | -94,1 | - 57,8 |
| C_p (cal/g.°k) | 0,07 | 0,22 | 0,20 | 0,45 |

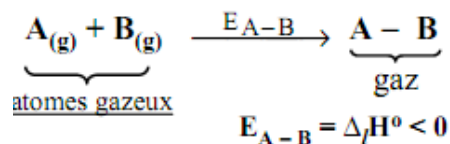
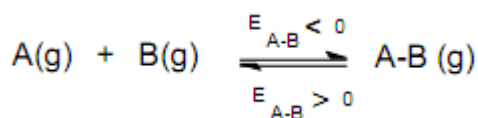
Rép/ # - 627,5 kcal

Energie de liaison

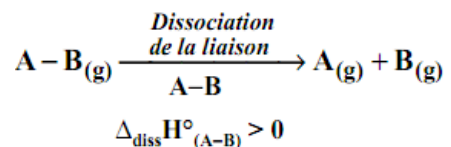
a) **Définition** : L'énergie d'une liaison covalente est l'énergie libérée (donc < 0) au cours de la formation de cette liaison.

Elle correspond à l'enthalpie de formation d'une telle liaison à partir de deux atomes supposés isolés (à l'état gazeux) → Elle se note : $\Delta_f H^0$ dans les conditions standards.

[C'est l'énergie mise en jeu au cours de la formation (ou de la dissociation) d'une liaison chimique à l'état gazeux.]



Dissociation de la liaison

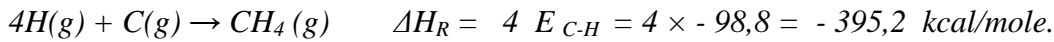
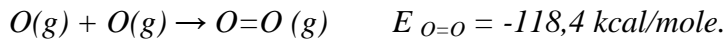


$$E_{A-B} \text{ ou } \Delta_f H^0_{(A-B)} = -\Delta_{\text{diss}} H^0_{(A-B)}$$

L'énergie de liaison dépend de l'indice de liaison :

$$E_{(C-C)} = -347 \text{ kJ.mol}^{-1} ; E_{(C=C)} = -612 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

à $P = Cte$: $E_{A-B} = \Delta_{\ell}HR$ $\Delta_{\ell}HR$: s'exprime en kJ/mole ou en Kcal/mole.

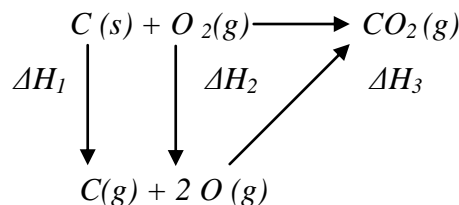


b) Calcul de l'énergie de liaison

Exemple 1 : Considérons la molécule de CO_2 : $O=C=O$

Calculons $E_{C=O}$ dans cette molécule à partir de son enthalpie de formation

$$\Delta H_f(CO_2) = \Delta H_{Réaction} \text{ loi de Hess}$$



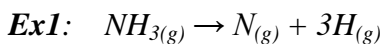
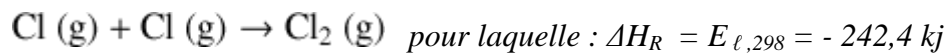
$$\Delta H_R = \Delta H_f(CO_2) = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_f(C(g)) - E_{O=O} - 2E_{C=O} \Rightarrow E_{C=O} = -172 \text{ kcal/mole.}$$

$$\Delta H_1 : \text{Sublimation du graphite} : \Delta_{sub}H^\circ(C, \text{ graphite}) = 718 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$E_{A-B} \text{ ou } \Delta_{\ell}H^\circ(A-B) = -\Delta_{diss}H^\circ(A-B)$$

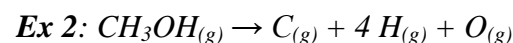
Exemple: L'énergie de liaison correspond à la variation d'enthalpie correspondant à la formation d'une liaison.

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



$$\Delta H_R^\circ = \Delta H_f^\circ(N_{(g)}) + 3\Delta H_f^\circ(H_{(g)}) - \Delta H_f^\circ(NH_{3(g)}) = 473 + 3 \times 218 - (-46) = 1173 \text{ kJ}$$

$$\text{L'énergie moyenne de la liaison : } N-H = \Delta H_R^\circ / 3 = 391 \text{ kJ/mol}$$

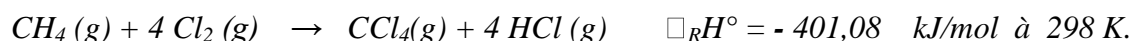


$$\Delta H_R^\circ = 717 + 4 \times 218 + 249 - (-201,3) = 2039 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_R^\circ = 3E_{C-H} + E_{C-O} + E_{O-H}$$

$$\Delta H_R^\circ = 3 \times 416,3 + 339 + E_{O-H} = 2039 \quad E_{O-H} = 451 \text{ kJ/mol}$$

Ex3 : Soit réaction suivante :



1. Calculer l'enthalpie standard de cette réaction à 650 °K
2. Calculer l'enthalpie standard de formation de $\text{CCl}_4(\text{g})$.
3. Calculer l'énergie de la liaison C-Cl.
4. Calculer l'enthalpie standard de formation du trichlorométhane (chloroforme)

Données : $\Delta H^\circ(\text{C-H}) = 415 \text{ kJ/mol}$ à 298 K

Enthalpie molaire de vaporisation du trichlorométhane : 30,4 kJ/mol

| | | | | | |
|---|-------------------------|-------------------------|------------------------|--------------------------|----------------------|
| composé | $\text{CH}_4(\text{g})$ | $\text{HCl}(\text{g})$ | $\text{H}(\text{g})$ | $\text{Cl}(\text{g})$ | $\text{C}(\text{g})$ |
| $\square_f H^\circ$ (kJ/mol) | -74,6 | -92,3 | 218 | 121,3 | 716,7 |
| composé | $\text{CH}_4(\text{g})$ | $\text{Cl}_2(\text{g})$ | $\text{HCl}(\text{g})$ | $\text{CCl}_4(\text{g})$ | |
| C_p° ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$) | 35,71 | 33,93 | 29,12 | 83,51 | |

Ecrire

la loi de

Kirchhoff pour

calculer

$$\Delta_r H^\circ_{650} - \Delta_r H^\circ_{298} = \int_{298}^{650} (C_p(\text{CCl}_4) + 4C_p(\text{HCl}) - 4C_p(\text{Cl}_2) - C_p(\text{CH}_4)) dT$$

$$\Delta_r H^\circ_{650} = -401,08 \cdot 10^3 + [(83,51 + 4 \cdot 29,12 - 4 \cdot 33,93 - 35,71) T]_{298}^{650}$$

l'enthalpie standard de la réaction à 650 K :

$$\Delta_f H^\circ(650 \text{ K}) = -401,08 \cdot 10^3 + 28,56 \cdot (650 - 298) = \underline{\underline{-391,03 \text{ kJ/mol.}}}$$

Enthalpie standard de formation $\text{CCl}_4(\text{g})$:

$$\square_f H^\circ(298 \text{ K}) = 4 \square_f H^\circ(\text{HCl}(\text{g})) + \square_f H^\circ(\text{CCl}_4(\text{g})) - 4 \square_f H^\circ(\text{Cl}_2(\text{g})) - \square_f H^\circ(\text{CH}_4(\text{g}))$$

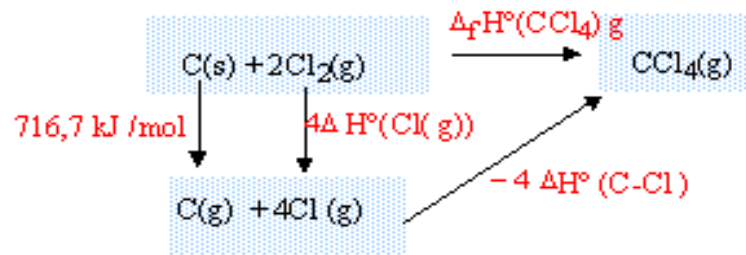
$$\square_f H^\circ(\text{CCl}_4(\text{g})) = \square_f H^\circ(298 \text{ K}) - 4 \square_f H^\circ(\text{HCl}(\text{g})) + 4 \square_f H^\circ(\text{Cl}_2(\text{g})) + \square_f H^\circ(\text{CH}_4(\text{g}))$$

$\Delta_f H^\circ(\text{Cl}_2(\text{g})) = 0$ corps pur simple dans son état de référence

$$\Delta_f H^\circ(\text{CCl}_4(\text{g})) = -401,08 - 4(-92,3) + 4 \times 0 + (-74,6) = \underline{\underline{-106,48 \text{ kJ/mol.}}}$$

Energie de la liaison C-Cl :

on réalise le cycle thermochimique :



$$\Delta_f H^\circ (\text{CCl}_4(\text{g})) = 716,7 + 4 \Delta_f H^\circ \text{Cl}(\text{g}) - 4 \Delta_f H^\circ (\text{C-Cl})$$

$$\Delta_f H^\circ (\text{C-Cl}) = 0,25 \times 716,7 + 121,3 - 0,25 (-106,48) = \underline{\underline{327,1 \text{ kJ/mol}}}$$