

Université des frères Mentouri – Constantine
Institut des sciences vétérinaires

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

2023-2024

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.

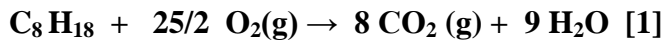
1°- Système thermodynamique :

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° - **Variables d'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-Variables extensives proportionnelles à la quantité de matière

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

II-Variables 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 en a au moins deux phases.

5° **Equation d'état**:

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

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

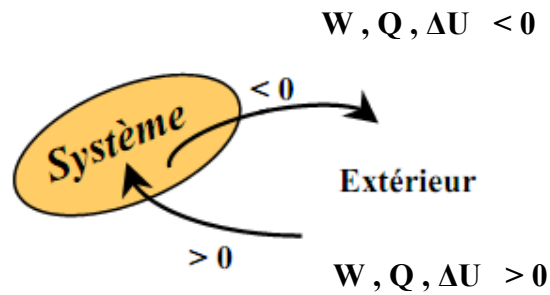
Ex : cas des gaz parfaits

$$PV = nRT$$

avec n = nombre de moles et R = constante universelle $R = 8,3144 \text{ J/mole.K}$,

$R = 0,082 \text{ l.atm/K.mol}$

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.



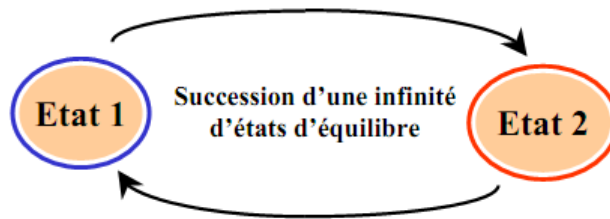
Transformation isotherme : se fait à **T = Constante** → **P V = Cte**

Transformation isobare : se fait à **P = Constante** → **V / I = 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]

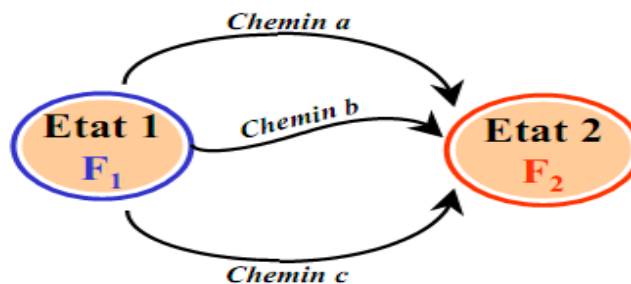
Transformations quasi statiques

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

$$\left. \begin{aligned} (W_A + Q_A) + (W_C + Q_C) &= 0 \\ (W_B + Q_B) + (W_C + Q_C) &= 0 \end{aligned} \right\} W_A + Q_A = W_B + Q_B = W_C + Q_C$$

$$\Delta U_{1,2} = W_{A \rightarrow B} + Q_{A \rightarrow B}$$

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

$\Delta U_{1,2}$ 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
Echange d'énergie
Du système
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)

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

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

$$N = \sum n_i \quad n_i \text{ nombre de mole du gaz } i$$

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

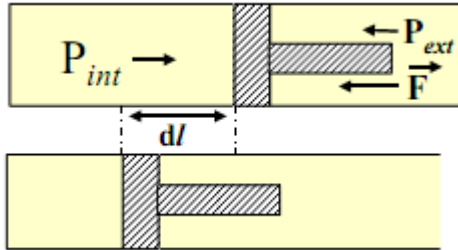
$$P_i / P = n_i / N = x_i \text{ fraction molaire } P_i = x_i \cdot P \quad ; \quad \sum P_i = P \text{ et } \sum x_i = 1 \text{ (100\%)}$$

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 $W \nearrow \rightarrow W > 0$

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

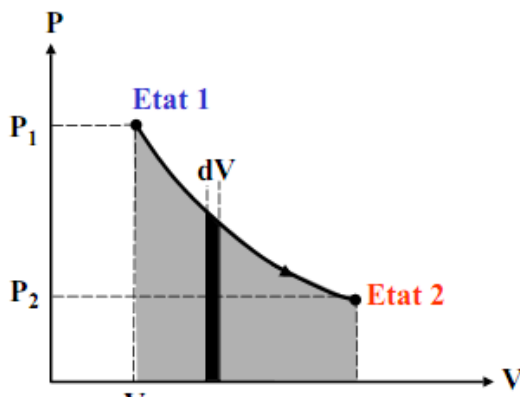
2-] Si le volume (augmente) c'est une **détente** (ou **dilatation**) $dV > 0$

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.

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

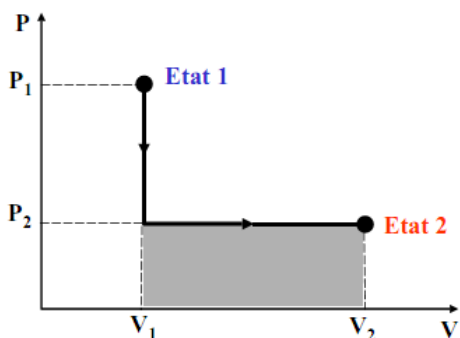
$$= -n R T \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -n R T \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W_{\text{r}é\text{v.}1\rightarrow 2} = -n RT \ln V_2/V_1 = -n RT \ln P_1/P_2$$

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

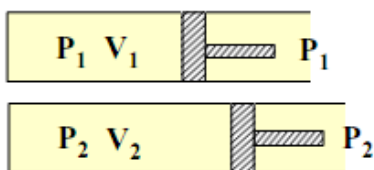
Etat 2 : P_2, V_2, T

$$PV = nRT$$

Variation brutale de P : $P_2 < P_1$

$$\delta W_{\text{irr}é\text{v.}1\rightarrow 2} = -P_2 \cdot dV$$

$$W_{\text{irr}é\text{v.}1\rightarrow 2} = - \int_{V_1}^{V_2} P_2 \cdot dV$$



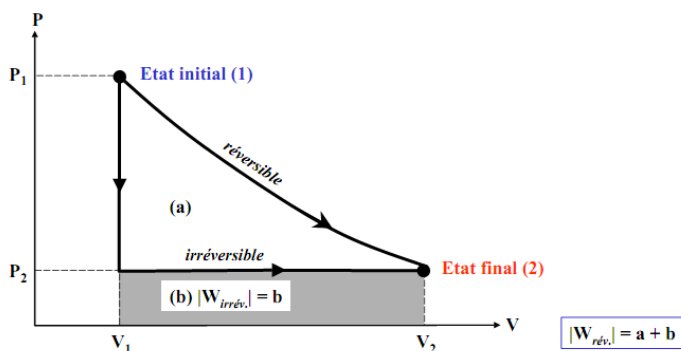
La détente s'effectue contre la pression extérieure P_2 qui est constante

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

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

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.

$$|W_{\text{r}é\text{v.}}| > |W_{\text{irr}é\text{v.}}|$$

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 :

$$\text{Pour 1 mole : } \square Q = C dT$$

$$\text{Pour } n \text{ moles : } \square Q = n C dT$$

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

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

La capacité calorifique molaire C_P ou C_V d'un corps pur **change avec la température** suivant une loi de la forme : $C = a + bT + cT^2 + \dots$

$$\delta Q_V = n C_V dT \rightarrow Q_V = n C_V (T_2 - T_1) \quad \text{à volume cte,} \quad C_V: \text{ capacité calorifique à V cte.}$$

$$\delta Q_P = n C_P dT \rightarrow Q_P = n C_P (T_2 - T_1) \quad \text{à pression cte,} \quad C_P: \text{ capacité calorifique à P cte.}$$

Donc :

$$n C_P - n C_V = n R \rightarrow \text{la relation de Mayer (} R \text{ est en calorie)}$$

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

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

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

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.

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

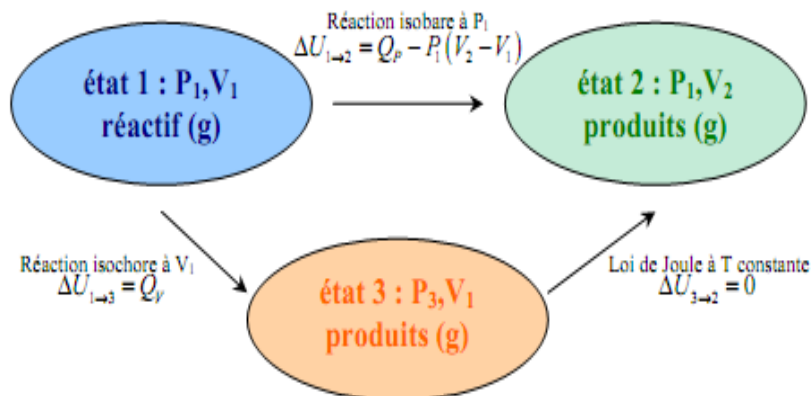
$$dH = dU + PdV + VdP = \delta Q - PdV + PdV + VdP$$

$$dH = \delta Q + VdP$$

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

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 :



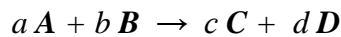
Comme U est une fonction d'état :

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

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**.

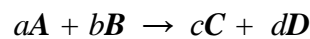
Calcul de Q:

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

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

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

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

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

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

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

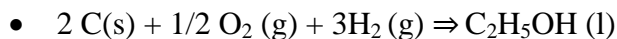
3° - ΔU et ΔH

Enthalpie de formation

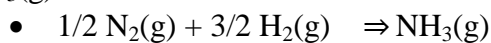
ΔH_f d'un composé, c'est la variation d'enthalpie de formation de ce composé à partir d'éléments simples pris dans leur état le plus stable à P et T.

Exemple:

$C_2H_5OH(l)$



$NH_3(g)$



Remarques:

* Lorsque les constituants (réactifs et produits) sont pris à pression atmosphérique ($P = 1 \text{ atm}$) et à la Température ($T = 298 \text{ K}$), 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)

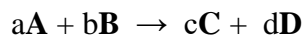
exemple: $\Delta H_f(O_2) = 0$, $\Delta H_f(N_2) = 0$, $\Delta H_f(C(s)) = 0$

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

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

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

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

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

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: $C_2H_4(g) + 3O_2(g) \Rightarrow 2CO_2(g) + 2H_2O(g)$

$$\Delta H_r = 2 \Delta H_f(CO_2(g)) + 2 \Delta H_f(H_2O(g)) - \Delta H_f(C_2H_4(g)) - 3\Delta H_f(O_2(g))$$

Avec $\Delta H_f(O_2(g)) = 0$ 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 Cv d'un corps pur est la quantité de chaleur nécessaire pour élever à V cte, la température de ce corps de 1°C.

Cv 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 Cv est indépendante de T (Cv = Cte)

$$Q_V = C_V (T_2 - T_1)$$

b) Capacité calorifique à P = Cte (Cp)

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

$$Q_P = C_P (T_2 - T_1).$$

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

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 Lf :

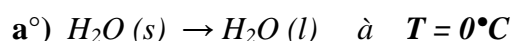
Chaleur latente: quantité de chaleur nécessaire pour faire passer l'unité de masse d'un corps à température constante de l'état solide à l'état liquide. [J/Kg]

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

Chaleur latente d'évaporation Lv :

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]

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



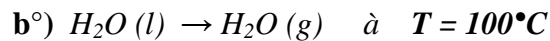
$L_f = \Delta H_{fus}$: chaleur latente de **fusion**. Le passage de H₂O (sol) à H₂O (liq) nécessite une quantité de chaleur L_{fus}.

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°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 $\text{H}_2\text{O} (l)$ à $\text{H}_2\text{O} (g)$ nécessite une quantité de chaleur L_v .

L_v : Chaleur latente de vaporisation à la température 100°C .

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

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

Exercice d'application:

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

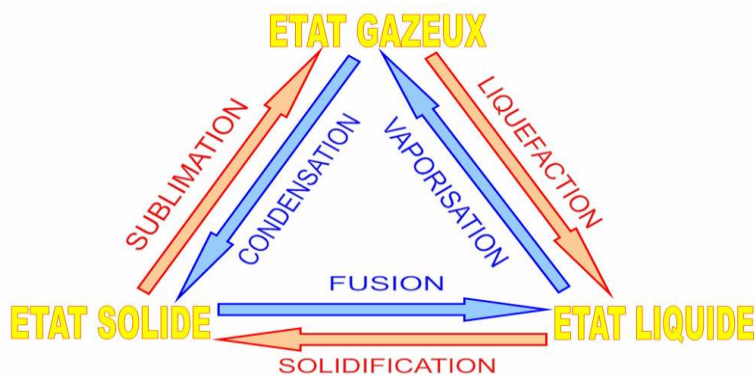
On donne : Chaleur latente de vaporisation de l'eau ($\Delta H_{vap}(\text{H}_2\text{O})_l = 540 \text{ cal/g}$)

Chaleur latente de fusion de la glace ($\Delta H_{fus}(\text{H}_2\text{O})_s = 1,45 \text{ kcal/mole}$)

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

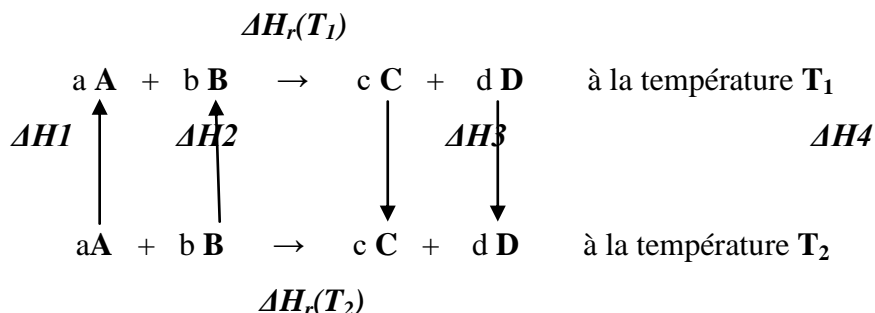
Chaleur spécifique de l'eau = $18 \text{ cal/mol/}^{\circ}\text{k}$

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



Influence de la Température sur les chaleurs de réaction : La 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 } Le Processus se passe à pression constante
 $\Delta H3$ et $\Delta H4$ échauffement isobare

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

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

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

Ex : A 400°C , On réalise la **combustion** à volume constant du butane C_4H_{10} .

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° (kcal/mol)	- 30,2		-94,1	- 57,8
C_p (cal/g.°k)	0,07	0,22	0,20	0,45

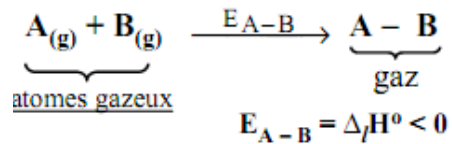
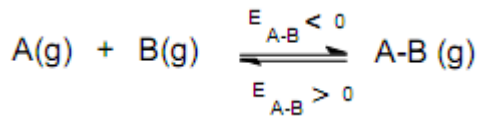
Rép/ # - 627,5 kcal

Energie de liaison :

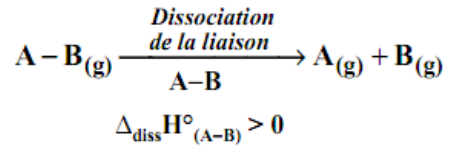
a) **Définition** : L'énergie d'une liaison covalente est l'**énergie libérée (donc < 0)** au cours de la **formation** de cette liaison.

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 : $\Delta_f H^\circ T$ 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

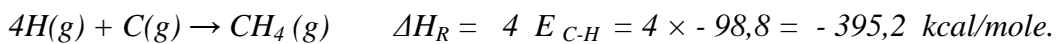
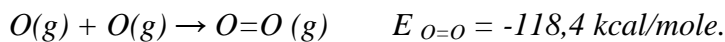


$$E_{A-B} \text{ ou } \Delta_f H^\circ_{(A-B)} = -\Delta_{\text{diss}} H^\circ_{(A-B)}$$

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 $P = \text{Cte}$: $E_{A-B} = \Delta_f H_R$ $\Delta_f H_R$: s'exprime en kJ/mole ou en Kcal/mole .

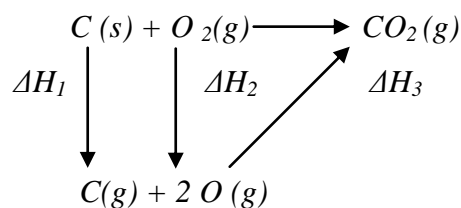


b) Calcul de l'énergie de liaison

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

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



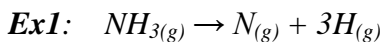
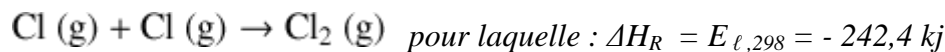
$$\Delta H_R = \Delta H_f(CO_2) = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_f(C(g)) - E_{O=O} - 2E_{C=O} \Rightarrow E_{C=O} = -172 \text{ kcal/mole.}$$

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

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

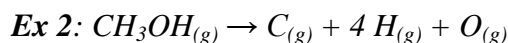
Exemple: L'énergie de liaison correspond à la variation d'enthalpie correspondant à la formation d'une liaison.

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



$$\Delta H_R^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{N}_{(g)}) + 3\Delta H_f^\circ(\text{H}_{(g)}) - \Delta H_f^\circ(\text{NH}_{3(g)}) = 473 + 3 \times 218 - (- 46) = 1173 \text{ kJ}$$

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

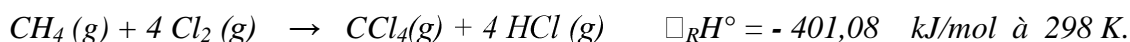


$$\Delta H_R^\circ = 717 + 4 \times 218 + 249 - (- 201,3) = 2039 \text{ kJ}$$

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

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

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

Écrire la loi de Kirchhoff pour calculer l'enthalpie standard de la réaction à 650 K :

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

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

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

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

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

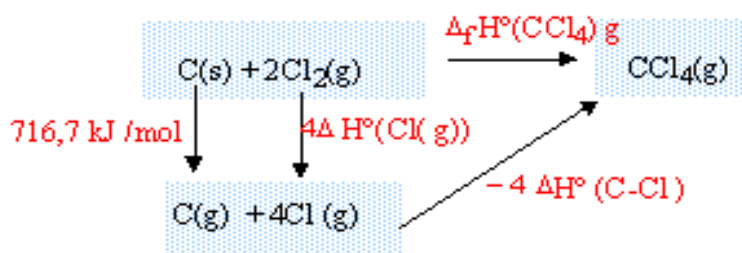
$$\Delta_f H^\circ(\text{CCl}_4(\text{g})) = \Delta_f H^\circ(298 \text{ K}) - 4 \Delta_f H^\circ(\text{HCl}(\text{g})) + 4 \Delta_f H^\circ(\text{Cl}_2(\text{g})) + \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4(\text{g}))$$

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

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

Energie de la liaison C-Cl :

on réalise le cycle thermochimique :



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

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