

Chapitre 2 : Premier principe de la thermodynamique

2.1. Principe de conservation de l'énergie

Le premier principe encore appelé principe de conservation de l'énergie peut être formulé de plusieurs façons. Les différentes formulations s'équivalent et sont liées au caractère conservatif de l'énergie. L'énergie se conserve, elle ne peut être ni créée ni détruite, elle ne peut que se transformer. Les différentes formes d'énergie (thermique, électrique, chimique, mécanique, rayonnante, nucléaire) se convertissent l'une à l'autre. Il existe alors une équivalence entre les formes d'énergie.

2.2. Enoncé du premier principe de la thermodynamique

Le premier principe découle du principe de conservation d'énergie et d'équivalence entre les formes d'énergies.

✚ **Enoncé** : Si un système passe d'un état i à un état f, la quantité d'énergie échangée sous forme de travail W et de chaleur Q avec le milieu extérieur c'est-à-dire la somme (W+Q), est constante quel que soit le chemin suivi entre i et f. Cette somme est égale à la variation d'énergie interne du système entre l'état i et l'état f.

$$\Delta U = W + Q = c^{te}$$

✚ **Conséquences** :

- L'énergie de l'univers est constante.
- L'énergie d'un système isolé est constante
- L'énergie d'un système non isolé varie par échange avec le milieu extérieur. La quantité est la même mais de signe contraire. Tout ce qui est cédé par le système est reçu par le milieu extérieur et inversement.

2.3. Energie interne d'un gaz parfait

Il s'agit des cas où une quantité de gaz passe d'un état i à un état f sans qu'il ne se produise de transformation physico chimique O_2 (état i) \rightarrow O_2 (état f).

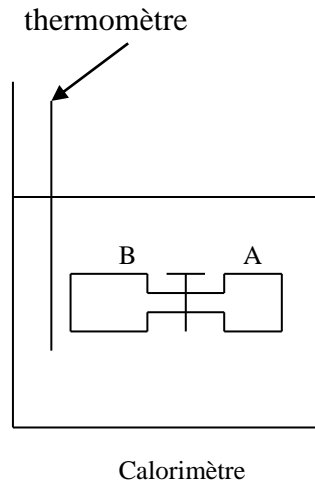
Déterminons ΔU quand le système gazeux passe de : $(P_i, V_i, T_i) \rightarrow (P_f, V_f, T_f)$

$$\text{Pour le couple (V,T) : } dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

$$dU = C_v.dT + (l - P).dV$$

et par identification : $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$ et $l - P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$

Cas des gaz parfaits : expérience de Joule



Dans un calorimètre muni d'un thermomètre, on plonge les deux vases communicants A et B reliés par un robinet.

Etat i : A est plein de gaz parfait dont le volume est $V_A = V_i$

B est vide et le robinet est fermé

Le thermomètre indique T_i .

On ouvre le robinet et on obtient

Etat f : le gaz occupe par détente A et B et $V_A + V_B = V_f$.

Le thermomètre indique $T_i = T_f$.

On en conclut qu'il ne s'est produit aucun échange de chaleur ($\delta Q = 0$) au cours de cette transformation. On observe également $dU = dH = 0$

$$dU = n.C_v.dT + n.(l - P).dV$$

$$\text{Or } dV \neq 0$$

D'où les égalités observées pour les gaz parfaits : **$h = -V$ et $l = P$.**

Selon Joule, pour les gaz parfaits, les variations d'enthalpie (ΔH) et d'énergie interne (ΔU) ne sont fonction que de la température.

$$dU = n.C_v.dT \quad \text{et} \quad \Delta U = \int_{T_i}^{T_f} n.C_v.dT$$

2.5. Variation d'énergie interne pour quelques transformations

2.5.1. Transformation cyclique

Pour une transformation cyclique, le système revient à l'état initial. L'état initial et l'état final sont alors confondus.

$$\Delta U = \oint dU = U_f - U_i = 0$$

Selon le 1^{er} principe $\Delta U = W + Q$.

Comme W et Q ne sont pas en général des fonctions d'état, δW et δQ sont les variations élémentaires de W et Q.

$$\oint dU = \oint \delta W + \oint \delta Q = 0$$

implique deux types de solutions

- $\oint \delta W = 0$
 $\oint \delta Q = 0$ solution à rejeter car W et Q ne sont pas des fonctions d'état.
- $\oint \delta W = - \oint \delta Q$ est l'unique solution acceptable.

Pour une transformation cyclique $\Delta U = W + Q = 0$ mais la seule solution est $W = -Q$.

Si un cycle parcourt un cycle fermé en échangeant avec le Milieu Extérieur que du travail W et de la chaleur Q, s'il reçoit du travail il cède de la chaleur ($W > 0$ alors $Q < 0$) et réciproquement ($Q > 0$ alors $W < 0$).

2.5.2. Transformation à volume constant (isochore)

Selon le 1^{er} principe pour 1 mole :


$$dU = \delta W + \delta Q = -P.dV + C_v dT + l.dV$$

$$dU = C_v dT + (-P + l)dV$$

$$V = \text{cte} \Rightarrow dU = C_v dT = dQ_v \text{ car } \delta W = 0$$

Q_v est une fonction d'état.

Pour n moles, $dU = n.C_v dT = dQ_v$

 La variation d'énergie interne (ΔU), au cours d'une transformation effectuée à **volume constant** est égale à l'énergie calorifique échangée pendant la transformation

$$\Delta U = Q_v = \int_{T_i}^{T_f} n C_v dT$$

2.5.3. Transformation à pression constante (isobare): fonction enthalpie H

Selon toujours le premier principe pour 1 mole on a :

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

$$\Delta U = -P\Delta V + Q_p$$

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

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

✚ Q_p apparaît comme ne dépendant que de l'état initial et de l'état final et mesure les variations d'une fonction d'état, lors d'une évolution du système de i à f. Cette fonction d'état est appelée enthalpie notée H et est définie par :

$$H = U + PV$$

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

et pour une transformation infinitésimale,

$$dH = dU + d(PV)$$

$$dH = \delta W + \delta Q + d(PV)$$

$$dH = -P.dV + C_p.dT + h.dP + P.dV + V.dP$$

$$dH = C_p.dT + (V + h).dP = C_p dT \text{ pour 1 mole}$$

✚ La variation d'enthalpie (ΔH), au cours d'une transformation effectuée à **pression constante** est égale à l'énergie calorifique échangée pendant la transformation à pression constante

$$\Delta H = Q_p = \int_{T_i}^{T_f} n C_p dT \text{ pour } n \text{ moles}$$

Q_p est une fonction d'état.

2.5.4. Transformation adiabatique

Selon le premier principe : $\Delta U = W + Q$

Au cours d'une transformation adiabatique, $\delta Q = 0$ ce qui donne :

$$dU = \delta W_{\text{adiaba}} = -P_{\text{ext.}} dV$$

$$\Delta U = W_{\text{adiaba}}$$

$$dU = dW_{\text{adiaba}} \text{ ou}$$

$$C_v dT = -PdV$$

$$C_v \Delta T = -P \Delta V$$

Considérons une mole d'un gaz parfait et pour une transformation réversible : $dU = \delta W$

$$C_v dT = -P dV \text{ or } PV = RT$$

$$C_v dT = -\frac{RT}{V} dV$$

$$\frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_v} \frac{dV}{V}$$

$$\text{Par integration nous avons : } \ln T = -\frac{R}{C_v} \ln V + Cte$$

$$\ln \frac{T_1}{T_2} = -\frac{R}{C_v} \ln \frac{V_1}{V_2} \text{ ou soit encore } \ln \frac{T_1}{T_2} = \frac{R}{C_v} \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{R/C_v} \text{ ce qui correspond à } TV^{(R/C_v)} = \text{constante}$$

$$\text{Or } T = PV/R \text{ ce qui donne : } \frac{PV}{R} V^{R/C_v} = \text{constante}$$

$$PV \cdot V^{R/C_v} = \text{Constante ce qui donne } PV^{1+\frac{R}{C_v}} = PV^{\frac{C_v+R}{C_v}} = \text{constante}$$

$$\text{Or d'après la relation de Mayer } C_v+R = C_p \text{ ce qui donne alors } PV^{\frac{C_p}{C_v}} = \text{constante}.$$

$$\text{D'où la relation de Laplace } P \cdot V^\gamma = cte \text{ avec } \gamma = C_p/C_v.$$

2.5.5. Transformation isotherme :

$$(P_i, V_i, T_i) \rightarrow (P_f, V_f, T_f = T_i) \text{ implique } P_i V_i = P_f V_f = nRT = Cte = K.$$

Selon l'expérience de Joule ΔU et ΔH ne dépendent que de T.

$$\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} n C_p dT = 0 \quad \text{et} \quad \Delta U = \int_{T_i}^{T_f} n C_v dT = 0 \text{ pour } T_f = T_i$$

$$\Delta U = W + Q = 0 \Rightarrow W_{isother} = -Q_{isother}$$

$$\text{Comme } PV = Cte = K, \text{ on aura } P = \frac{K}{V}$$

$$W = \int_{V_i}^{V_f} -P dV \quad \text{et} \quad W_{isother} = -Q_{isother} = \int_{V_i}^{V_f} -K \frac{dV}{V}$$

$$W_{isother} = -Q_{isother} = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i} \text{ et comme } P_i V_i = P_f V_f = K$$

$$\text{On a aussi : } W_{isother} = -Q_{isother} = -nRT \ln \frac{P_i}{P_f}$$

$$\text{Transformation isotherme} \quad PV = Cte$$

Exercice d'application 2.1

Un système gazeux reçoit du milieu extérieur une quantité de chaleur de 1,23kJ lors d'une expansion irréversible contre $P_{\text{ext}} = 2\text{atm}$. Le volume du gaz passe alors de $V_1 = 2,5\text{L}$ à $V_2 = 4V_1$.

Calculer la variation d'énergie interne du gaz.

2.6. Application du premier principe aux réactions chimiques

2.6.1. Chaleur de Réaction




2.6.1.1. Définition

La chaleur de réaction Q_R pour une réaction chimique donnée à la température T , est la quantité de chaleur échangée (cédée ou reçue) par le système chimique au cours de son avancement. Pour une réaction : $aA + bB \rightarrow cC + dD$, c'est à la température T , l'énergie calorifique échangée entre le système et le milieu extérieur, lorsque les réactifs A et B ont réagi dans les proportions stœchiométriques pour donner les produits C et D, les réactifs et les produits étant à la même température T .

La réaction chimique peut se réaliser à volume constant ou à pression constante.

2.6.1.2. Chaleur de réaction à volume constant

La réaction sera à volume constant dans les cas suivants :

-  la réaction se déroule entre phases condensées sans que n'intervienne un dégagement gazeux.
-  la réaction se déroule dans une enceinte indéformable (bombe calorimétrique).
-  La réaction se déroule entre phases gazeuses de sorte que le nombre de moles reste constant entre l'état i et l'état f.

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

le volume étant constant, $dV = 0$, d'où $dU = \delta Q_v$

$$\Delta U = Q_v$$

Pour n moles de composé (gaz), $dU = dQ_v = n.C_vdT$

La variation d'énergie interne (ΔU), au cours d'une transformation effectuée à **volume constant** est égale à l'énergie calorifique échangée pendant la transformation :

$$\Delta U = Q_v = \int_{T_i}^{T_f} n C_v dT$$

2.6.1.3. Chaleur de réaction à Pression constante

Quand la réaction se déroule à pression constante ($P = Cte$) égale le plus souvent à la pression atmosphérique. C'est le cas chaque fois qu'une réaction est réalisée dans un récipient ouvert.

$$Q_p = \Delta H = \int n C_p dT$$

La variation d'enthalpie (ΔH), au cours d'une transformation est égale à l'énergie calorifique échangée pendant la transformation à pression constante

$$\Delta H = Q_p = \int_{T_i}^{T_f} n C_p dT \quad \text{pour n moles}$$

2.6.1.4. Relation entre Q_p et Q_v

$Q_p = \Delta H$ et $Q_v = \Delta U$ pour une réaction isotherme effectuée entre gaz parfaits.

Considérons la réaction : $aA + bB \rightarrow cC + dD$

Où A, B, C, et D sont des gaz parfaits à la température T de la réaction, a, b, c et d sont les coefficients stœchiométriques.

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

$$\Delta H - \Delta U = Q_p - Q_v = \Delta(PV)$$

$$\text{Or } PV = nRT \text{ d'où } \Delta(PV) = RT\Delta n$$

$$Q_p - Q_v = RT\Delta n$$

$$\text{soit } Q_p - Q_v = RT.(n_f - n_i)$$

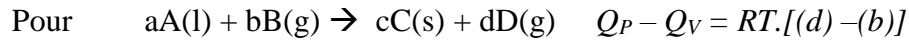
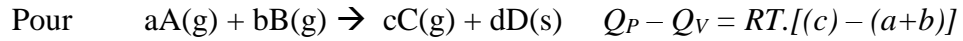
$$\text{Donc dans l'exemple : } aA + bB \rightarrow cC + dD$$

$$Q_P - Q_V = RT \cdot [(c+d) - (a+b)]$$

$$\Delta H - \Delta U = RT \cdot [(c+d) - (a+b)]$$

Δn représente la variation du nombre de moles de gaz.

✚ Dans toute la suite, il sera important de préciser l'état physique des réactifs et des produits. En effet nous avons :



✚ Pour une réaction chimique en phase condensée, $\Delta V = 0$ ce qui donne $\Delta n = 0$ alors $\Delta U = \Delta H$ ou encore $Q_P = Q_V$

2.6.1.5. Relation entre C_p et C_v

On a: $\delta Q_P - \delta Q_V = d(PV)$

Pour n moles de gaz parfait on a : $nC_p dT - nC_v dT = d(PV)$

$$\text{D'où } n(C_p - C_v) = d(PV)/dT$$

$$\text{Or } n(C_p - C_v) = \frac{d(PV)}{dT} = \frac{d(nRT)}{dT} = nR$$

$$\mathbf{C_p - C_v = R} \text{ relation de Mayer}$$

Pour les solides et les liquides $C_p = C_v$

2.6.2. Enthalpie de formation

2.6.2.1. Etat standard

Pour tout corps pur, l'état standard est l'état physique sous lequel ce corps est le plus stable à la pression atmosphérique et à la température T considérée (le plus souvent 298 K). C'est donc l'état physique le plus courant.

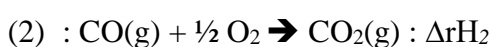
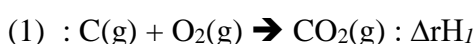
Dans leur état standard,

- tous les gaz sont parfaits
- les solides se trouvent sous la forme cristalline ou variété allotropique la plus stable (le carbone est sous forme graphite)
- le dihydrogène H_2 est gazeux
- l'eau est liquide à 25°C et est gazeux à 100°C

2.6.2.2. Définition de l'enthalpie de formation

L'enthalpie de formation d'un composé chimique est la variation d'enthalpie qui accompagne la formation d'une mole de ce composé à pression constante, à partir de ses corps purs simples constitutifs pris dans leur état physique le plus stable dans les conditions de la réaction. Elle est appelée enthalpie molaire de formation du composé. L'enthalpie de formation est noté $\Delta_r H_f$ ou ΔH_f

Soient les réactions suivantes :



Toutes ces deux réactions conduisent à la formation de CO_2 mais seule la première satisfait à la définition de l'enthalpie de formation de CO_2 : $\Delta_r H_1 = \Delta_r H_f(\text{CO}_2)$

✚ Si les éléments sont pris dans leur état standard et le composé formé dans son état standard ($P_0 = 10^5 \text{Pa} \approx 1 \text{atm}$) à T, l'enthalpie sera appelée **enthalpie standard de formation** et sera notée $\Delta H_{f,T}^0$ (ΔH_{298K}^0 si $T = 298 \text{ K}$).

✚ L'enthalpie molaire standard de tout corps pur simple pris dans son état standard est par convention nulle à 298 K. $\Delta H_f^0(\text{H}_2) = \Delta H_f^0(\text{O}_2) = \Delta H_f^0(\text{N}_2) = \Delta H_f^0(\text{C}_{\text{gra}}) = 0$

2.6.3. Détermination des chaleurs de réactions

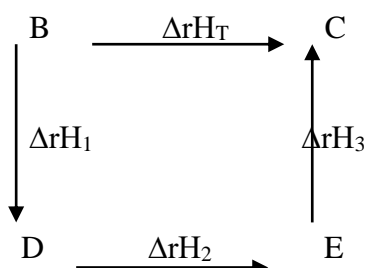
On peut directement mesurer les chaleurs de réaction par calorimétrie. Cependant, il n'est pas toujours possible de mesurer expérimentalement toutes les chaleurs de réaction si :

- la réaction ou le produit de la réaction ne se forme pas seul ou est transformé par une autre réaction,
- la réaction est incomplète
- la cinétique est trop lente
- le dispositif expérimental ne permet pas la mesure directe de Q_P .

Dans ces conditions on procède uniquement par voie indirecte.

2.6.3.1. Diagramme de Hess : Loi de Hess

Dans tout processus chimique l'enthalpie d'une part et l'énergie interne de réaction d'autre part sont les mêmes quel que soit le processus effectué et ne dépendent que de l'état initial et l'état final.

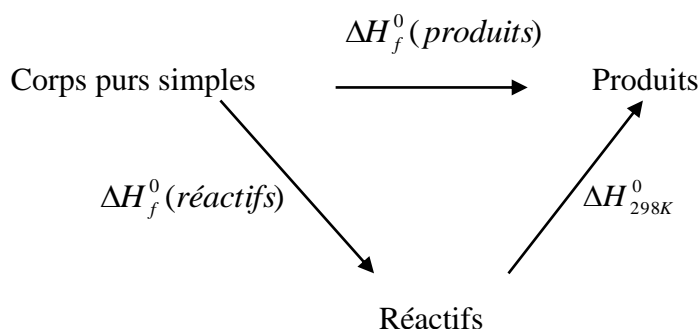


Dans le cycle thermochimique (diagramme de Hess) ci-dessus on peut passer directement de B à C ou indirectement en passant par D et E. Dans les deux cas nous avons le même état initial et le même état final. D'après donc la loi de Hess on a : $\Delta rH_T = \Delta rH_1 + \Delta rH_2 + \Delta rH_3$

2.6.3.2. Détermination des chaleurs à partir des enthalpies standards de formation ΔH_f^0

Les enthalpies de formation des réactifs et des produits d'une réaction peuvent être utilisées pour calculer l'enthalpie de la dite réaction. En effet les produits d'une réaction chimique peuvent être obtenus :

- ✚ Soit directement à partir des corps purs simples
- ✚ Soit à partir des réactifs, eux – mêmes formés à partir des corps purs simples



D'après la loi de Hess : $\Delta H_f^0(\text{produits}) = \Delta H_f^0(\text{réactifs}) + \Delta H_{298K}^0$
on en déduit :

$$\Delta H_{298K}^0 = \Delta H_f^0(\text{produits}) - \Delta H_f^0(\text{réactifs})$$

D'une façon générale, on aura pour : $aA + bB \rightarrow cC + dD$

Connaissant les enthalpies standards de formation de A, B, C et D

$$\Delta H_T^0 = (c \Delta H_f^0(C) + d \Delta H_f^0(D)) - (a \Delta H_f^0(A) + b \Delta H_f^0(B))$$

$$\text{Loi de HESS : } \Delta H_T^0 = \sum_{\text{produits}} (n \Delta H_f^0) - \sum_{\text{réactifs}} (n \Delta H_f^0)$$

La variation d'enthalpie standard accompagnant une réaction entre composés est la différence entre les enthalpies standards de formation (affectées de leurs coefficients stoechiométriques) des produits et des réactifs.

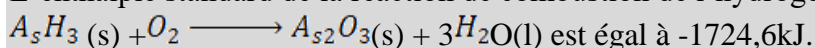
Exercice d'application 2.2.

1. Calculer l'enthalpie standard d'hydrogénation de l'éthylène $C_2H_4(g)$ en éthane $C_2H_6(g)$ à 25 °C, sachant que :

$$\Delta_r H_{f,298}^\circ (C_2H_4(g)) = 52,30 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ et } \Delta_r H_{f,298}^\circ (C_2H_6(g)) = -84,68 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

2.

L'enthalpie standard de la réaction de combustion de l'hydrogène arsénié :



Calculer $\Delta_r H_f^\circ (As_2O_3(s))$ connaissant :

$$\Delta_r H_f^\circ (AsH_3(s)) = 171,8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r H_f^\circ (H_2O(l)) = -241,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

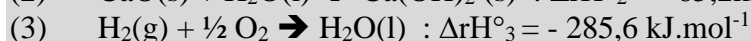
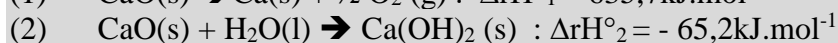
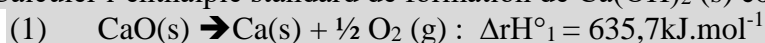
2.6.3.3. Détermination des chaleurs à partir de combinaisons algébrique de réactions

On peut déterminer l'enthalpie d'une réaction par combinaison algébrique de réaction dont les enthalpies sont connues, de façon à obtenir l'équation bilan de la réaction concernée. Les enthalpies de réactions sont alors combinées de la même manière que les équations bilan.

Exercice d'application 2.3.

1. Déterminer $\Delta_r H_1^0$ de la réaction $C(\text{gra}) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow CO(g)$ connaissant $\Delta_r H_2^0$ de la réaction $CO(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ et $\Delta_r H_3^0$ qui accompagne la réaction $C(\text{gra}) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$. On donne : $\Delta_r H_2^0 = -392,92 \text{ KJ}$ et $\Delta_r H_3^0 = -282,57 \text{ kJ}$.

2. Calculer l'enthalpie standard de formation de $Ca(OH)_2(s)$ connaissant :



2.6.4. Variation des chaleurs de réaction avec la température

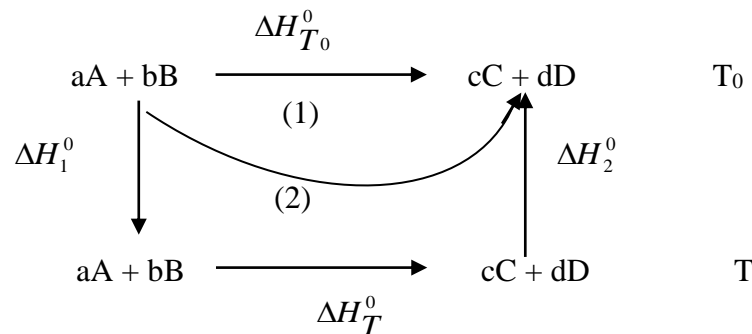
2.6.4.1. Influence de la température : loi de Kirchhoff

Considérons la réaction : $aA + bB \rightarrow cC + dD$

A T_0 elle s'accompagne de $\Delta H_{T_0}^0$ que nous pouvons déterminer selon l'une des méthodes précédentes. Supposons maintenant que la même réaction se déroule à T différente de T_0 et qu'elle soit accompagnée de ΔH_T^0 . Calculons ΔH_T^0 en fonction de $\Delta H_{T_0}^0$.

Deux cas sont possibles :

 **1^{er} Cas : Il intervient aucun changement d'état dans l'intervalle $[T_0, T]$**



$$\Delta H_{(1)}^0 = \Delta H_{(2)}^0 \Rightarrow \Delta H_{T_0}^0 = \Delta H_1^0 + \Delta H_T^0 + \Delta H_2^0$$

Réaliser la réaction à T est identique à : faire passer les réactifs de T_0 à T , réaliser la réaction à T , puis faire passer les produits de T à T_0 .

On tire alors :

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{T_0}^0 - \Delta H_1^0 - \Delta H_2^0$$

$$\text{Avec } \Delta H_1^0 = \int_{T_0}^T (aC_{P_A} + bC_{P_B})dT$$

$$\text{et } \Delta H_2^0 = \int_T^{T_0} (cC_{P_C} + dC_{P_D})dT = -\int_{T_0}^T (cC_{P_C} + dC_{P_D})dT$$

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{T_0}^0 - \int_{T_0}^T (aC_{P_A} + bC_{P_B})dT + \int_{T_0}^T (cC_{P_C} + dC_{P_D})dT$$

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{T_0}^0 + \int_{T_0}^T (n_i C_{p_i}(\text{produits}) - n_j C_{p_j}(\text{réactifs}))dT$$

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{T_0}^0 + \int_{T_0}^T \Delta n C_p dT$$

Loi isobare de Kirchoff :

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

Loi isochore de Kirchoff :

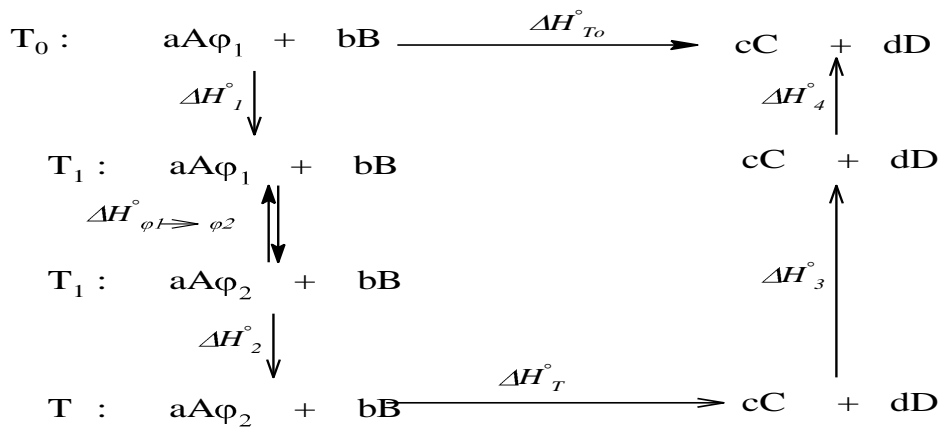
$$\Delta U_T^\circ = \Delta U_{T_0}^\circ + \int_{T_0}^T \Delta n C_v dT$$

2nd Cas : il intervient un changement d'état dans l'intervalle [T₀, T]

La méthode de calcul est la même que précédemment, à la seule différence qu'il faut intégrer l'énergie liée au changement d'état.

Supposons que le constituant A subit un changement d'état à une température $T_1 \in [T_0, T]$

C'est-à-dire à T_1 ; on a : $A\varphi_1 \rightleftharpoons A\varphi_2 : \Delta H^\circ_{\varphi_1 \rightarrow \varphi_2}$



La relation de KIRCHOFF devient

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_{T_0} + \int_{T_0}^{T_1} \Delta(nC_p) dT + \int_{T_1}^T \Delta'(nC_p) dT - a\Delta H^\circ_{\varphi_1 \rightarrow \varphi_2}$$

$$\text{Avec } \Delta(nC_p) = (cC_{p_c} + dC_{p_d}) - (aC_{p_{A\varphi_1}} + bC_{p_B})$$

$$\Delta'(nC_p) = (cC_{p_c} + dC_{p_d}) - (aC_{p_{A\varphi_2}} + bC_{p_B})$$

Si $C_{p_{A\varphi_1}} = C_{p_{A\varphi_2}}$ alors $\Delta(nC_p) = \Delta'(nC_p)$ et on a :

$$\Rightarrow \Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{T_0} + \int \Delta(nC_p) dT - a\Delta H^\circ_\varphi$$

Exercice d'application 2.4

1. On considère la réaction suivante $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$: $\Delta H^\circ_f, 298 = -92,3$ kJ.mol⁻¹. Calculer l'enthalpie molaire standard de formation de $NH_3(g)$ à une température $T > 298K$. On donne :

$$C_p(N_2, g) = 29 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$$

$$C_p(NH_3, g) = 35 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$$

$$C_p(H_2, g) = 29 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$$

2. On donne pour la réaction : $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $\Delta H_{298\text{K}}^0 = -285,57 \text{ KJ.mol}^{-1}$

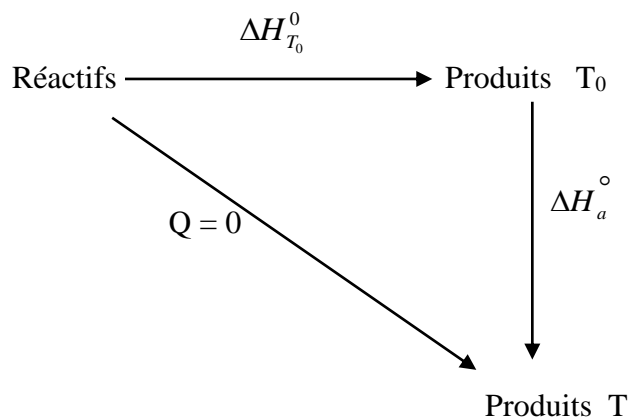
Connaissant $C_P(\text{H}_2) = 28,80 \text{ J. K}^{-1}\text{mol}^{-1}$; $C_P(\text{O}_2) = 34,90 \text{ J. K}^{-1}\text{mol}^{-1}$, $C_P(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = C_P(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = 75,24 \text{ J. K}^{-1}\text{mol}^{-1}$; $\Delta H_{\text{vap}}^0(\text{H}_2\text{O}) = 43,47 \text{ KJ.mol}^{-1}$

Calculer ΔH_T^0 de la réaction pour $T = 323 \text{ K}$ puis pour $T = 450 \text{ K}$

2.6.4.2. Température de flamme et d'explosion

Lors d'une inflammation ou d'une explosion (réactions exothermique), il se produit un phénomène si rapide que les «échanges de chaleur n'ont pas le temps de se produire entre le système et son milieu extérieur. La chaleur dégagée par le réaction sert à élever la température du système chimique qui comprend les produits de réaction, les réactifs en excès et éventuellement des corps inertes.

- ✚ La température finale atteinte est appelée température de flamme si la réaction est une inflammation monobare
- ✚ La température finale est appelée température d'explosion dans le cas d'un système à volume constant.



En exploitant le cycle, nous pouvons écrire :

$$\Delta H_{T_0}^0 + \Delta H_a^0 = Q = 0 \text{ et donc } \Delta H_a^0 = - \Delta H_{T_0}^0$$

Exercice d'application 2.5.

1. Une mole de N_2 et 4 moles de H_2 sont amenées à 800 K. La réaction est réalisée à 800 K. Quelle sera la température maximale atteinte à la fin de la réaction.

On donne : $\Delta H_{f(298K)}^\circ(NH_3) = -44,5 \text{ KJ.mol}^{-1}$; $C_p(H_2) = 28,8 \text{ J.mol}^{-1}$;
 $C_p(NH_3) = 37,6 \text{ J.mol}^{-1}$; $C_p(N_2) = 29,1 \text{ J.mol}^{-1}$

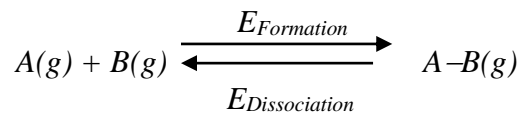
2. On considère la combustion de l'acétylène C_2H_2 dans une quantité stœchiométrique d'air. On donne par ailleurs l'enthalpie standard de la réaction de combustion $\Delta H_c = -1298,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et l'enthalpie de vaporisation de l'eau $\Delta H_{vap, 298} = 40,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

$C_p(H_2O(l)) = 75,5 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$; $C_p(H_2O(g)) = 30,01 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$; $C_p(CO_2(g)) = 37,4 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$;
 $C_p(O_2(g)) = 29,4 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$; $C_p(N_2(g)) = 29,2 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$

2.6.5. Energie de liaison

2.6.5.1 Energie de liaison covalente

- ✚ L'énergie libérée à pression constante P_0 au cours de la formation d'une liaison covalente entre deux atomes A et B pris à l'état de gaz est appelée énergie de formation de la liaison A–B.



$$E_{Dissociation} = - E_{Formation}$$
$$E_{Formation} = E_{A-B}$$

- ✚ La formation d'une liaison est toujours exothermique. Inversement, la rupture d'une liaison nécessite de l'énergie et est donc toujours endothermique.
- ✚ Les énergies de liaisons sont mesurées par spectroscopie ou calculées à partir de la valeur expérimentale de chaleur de réaction ou enthalpie standard de réaction, réaction de combustion ou d'hydrogénation.

2.6.5.2. Détermination de chaleurs de réaction à partir des énergies de liaisons

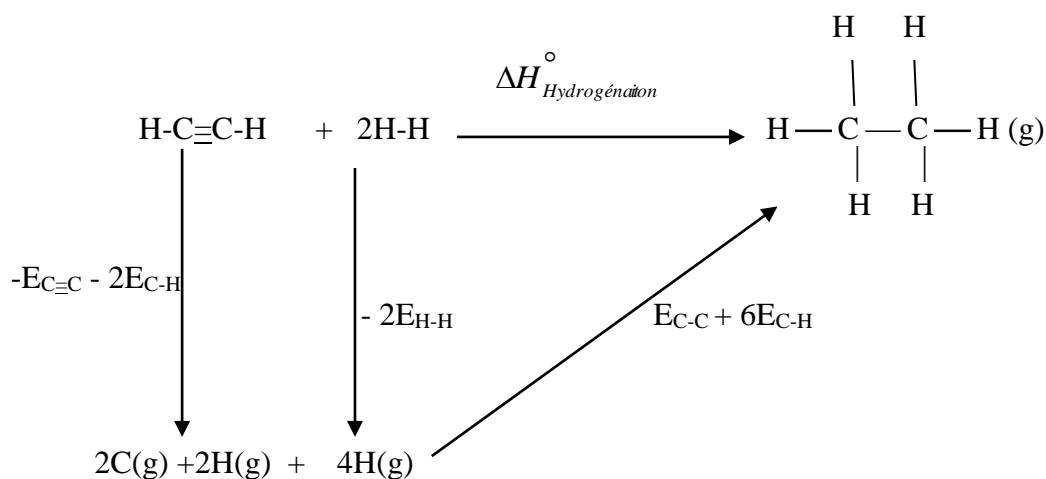
Des chaleurs de réactions peuvent être calculées à partir de énergies de liaisons qui sont données par des tables. Pour cela quelques approximations sont nécessaires. Ce sont :

- l'approximation des liaisons localisées qui suppose que chaque liaison est isolée et donc indépendante des liaisons voisines.
- une liaison entre 2 éléments possède la même énergie quelque soit le composé où intervient cette liaison.

Ces approximations étant admises, elles permettent de prédire grossièrement les chaleurs de réaction en examinant les liaisons rompues et les liaisons formées au cours d'une réaction.

Exemple :

Déterminer la chaleur de la réaction d'hydrogénation de l'acétylène ($\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$) à partir des tables donnant les énergies de liaison.



$$\Delta H_{\text{Hydrogé}}^{\circ} = - (E_{\text{C}\equiv\text{C}} + 2E_{\text{C}-\text{H}} + 2E_{\text{H}-\text{H}}) + (E_{\text{C}-\text{C}} + 6E_{\text{C}-\text{H}})$$

ou

$$\Delta H_{\text{Hydrogé}}^{\circ} = (E_{\text{C}-\text{C}} + 6E_{\text{C}-\text{H}}) - (E_{\text{C}\equiv\text{C}} + 2E_{\text{H}-\text{H}} + 2E_{\text{C}-\text{H}})$$

$$\Delta H_{\text{Hydrogé}}^{\circ} = \sum_{\text{Produits}} nE_{\text{liai}} - \sum_{\text{Réactifs}} nE_{\text{liai}}$$

De façon générale on a :

$$\Delta H_r^{\circ} = \sum_{\text{Formées}} \nu E_{\text{liai}} - \sum_{\text{Rompues}} \nu E_{\text{liai}}$$

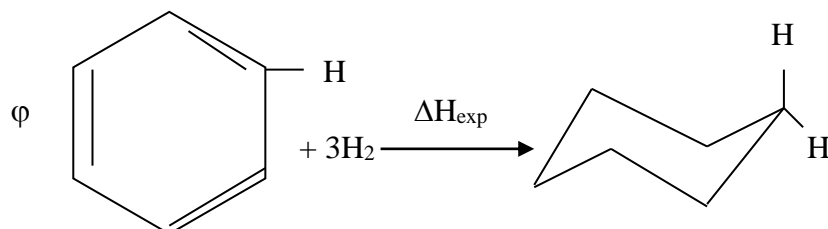
$$\Delta H_r^{\circ} = \sum_{\text{Produits}} \nu E_{\text{liai}} - \sum_{\text{Réactifs}} \nu E_{\text{liai}}$$

2.6.5.3. Détermination de l'énergie de résonance du benzène

Les approximations des liaisons localisées ne sont **pas toujours acceptables**, c'est le cas dans les molécules conjuguées parmi lesquelles le benzène. En effet, la conjugaison ou

résonance donne une stabilité supplémentaire à la molécule, on parle alors d'**énergie de résonance ou de stabilisation**. Elle se fait à partir d'une réaction (combustion ou hydrogénation) impliquant le benzène.

Exemple : Utilisation de la réaction d'hydrogénation



Pour cette réaction on détermine expérimentalement la chaleur de réaction ΔH_{exp} , puis par l'utilisation des énergies de liaisons (approximation des liaisons localisées) $\Delta H_{\text{théorique}}$ en utilisant la formule de Kékulé.

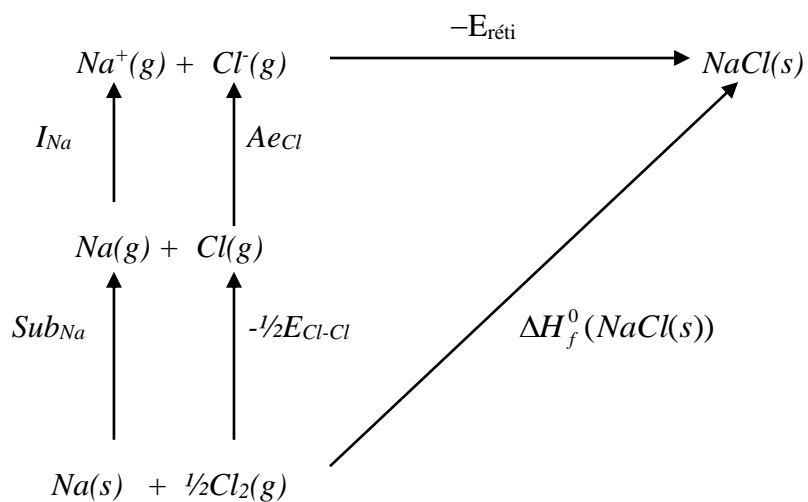
$$\Delta H_{\text{théorique}} = (6E_{\text{C-C}} + 12E_{\text{C-H}}) - (3E_{\text{C-C}} + 3E_{\text{C=C}} + 3E_{\text{C-H}} + 3E_{\text{H-H}})$$

On constate que $\Delta H_{\text{théorique}}$ est différente de $E_{\text{résonance}}$, ce qui montre que la formule de Kékulé n'est pas convenable. Cette différence est l'énergie de stabilisation ou de résonance du benzène.

$$E_{\text{résonance}} = \Delta H_{\text{exp}} - \Delta H_{\text{théorique}}$$

2.6.5.4. Energie d'un cristal ionique : énergie réticulaire

L'énergie d'un cristal ionique de NaCl par exemple ou énergie réticulaire est l'énergie de dissociation de 1 mole du cristal ionique en ion $\text{Na}^+(\text{g})$ et $\text{Cl}^-(\text{g})$. L'énergie réticulaire n'est pas directement accessible expérimentalement. Elle peut être calculer à partir d'un cycle connu sous le nom de cycle de Born Haber.



Cycle de BORN HABER de NaCl

$$-E_{\text{réti}} = \Delta H_f^0(\text{NaCl}(s)) - I_{\text{Na}} - Ae_{\text{Cl}} - \text{Sub}_{\text{Na}} + \frac{1}{2}E_{\text{Cl-Cl}}$$

$$E_{\text{réti}} = I_{\text{Na}} + Ae_{\text{Cl}} - \frac{1}{2}E_{\text{Cl-Cl}} + \text{Sub}_{\text{Na}} - \Delta H_f^0(\text{NaCl}(s))$$