

THERMOCHIMIE

I. Rappel du premier principe de la thermodynamique

II. Notion de chaleur de réaction

II.1 Réaction isotherme et isochore

II.2 Réaction isotherme et isobare

II.3 Relation entre Q_p et Q_v

II.4 Capacité calorifique

III. Détermination des chaleurs de réaction

III.1 Détermination directe : Mesures calorimétriques

III.2 Détermination indirecte : loi de Hess

III.3 Influence de la température sur les valeurs de $\Delta_r H^\circ$: loi de Kirchhoff

IV. Enthalpies standard de formation

IV.1 Définition

IV.2 Utilisation des enthalpies standard de formation

I. PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

Un système chimique peut être caractérisé par son *énergie interne* U .

Cette dernière représente l'énergie stockée par le système sous forme d'énergie cinétique et d'énergie potentielle liée aux interactions moléculaires (énergie de liaison).

U est une fonction d'état.

La variation de l'énergie interne résulte exclusivement des transferts sous forme de travail et de chaleur : il n'y a donc pas création d'énergie.

$$\int_i^f dU = U_f - U_i = \Delta U = W + Q$$

Pour une variation infinitésimale on écrira :

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

W et Q dépendent du chemin suivi pour effectuer la transformation, mais la somme $W + Q$ en est indépendante.

La chaleur et le travail sont que des grandeurs de transfert.
On distingue généralement le travail des forces de pression ($-pdV$) des autres formes de travail ($\delta W'$, travail électrique par exemple).

$$\delta W = -pdV + \delta W', \text{ donc } dU = -pdV + \delta W' + \delta Q$$

Pour une transformation telle que $\delta W' = 0$

$$dU = -pdV + \delta Q$$

II. NOTION DE CHALEUR DE REACTION

II.1 Réaction isotherme et isochore

$$\begin{aligned} dU &= \delta W + \delta Q \\ &= -pdV + \delta W' + \delta Q; \quad \text{Supposons } \delta W' = 0 \end{aligned}$$

et Comme $V = \text{constante}$ ($dV = 0$)

$$dU = \delta Q = \delta Q_v$$

$$\text{d'autre part, } U = f(T, p, \xi) \Rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{P, \xi} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_{T, \xi} dP + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T, P} d\xi$$

$$T = \text{constante} (dT = 0) \text{ et } \Delta_r U = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T, P} \quad dU = \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_{T, \xi} dP + \Delta_r U d\xi$$

U ne dépend pas de p pour les gaz parfaits
et, par ailleurs, en dépend peu pour les phases condensées (liquide, solide, solution).

Alors, on peut considérer que :

$$dU = \delta Q_V \approx \Delta_r U d\xi$$

$\Rightarrow \Delta_r U$ (p quelconque) $\approx \Delta_r U^\circ$ ($p^\circ = 1 \text{ bar}$).

Si 1 désigne l'état initial du système et 2 l'état final alors :

$$Q_V = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \delta Q_V = \int_{\xi_1}^{\xi_2} dU = U_2 - U_1 = \Delta U = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \Delta_r U^\circ \cdot d\xi = \Delta_r U^\circ (\xi_2 - \xi_1) \text{ et } \Delta_r U^\circ = \sum_i \nu_i \cdot U_i^\circ$$

La quantité de chaleur transférée par le système ou chaleur de réaction à volume constant, à l'avancement ξ , peut donc s'écrire ($\xi_1 = 0$; $\xi_2 = \xi$) :

$$Q_V = \Delta U = \xi \Delta_r U^\circ$$

II. NOTION DE CHALEUR DE REACTION

II.1 Réaction isotherme et isobare

$$\begin{aligned}dU &= \delta W + \delta Q \\ &= -pdV + \delta W' + \delta Q;\end{aligned}$$

Supposons $\delta W' = 0$

$$\delta Q = dU + pdV$$

$$\int_i^f \delta Q = Q_p = \int_i^f dU + p \cdot \int_i^f dV \Rightarrow Q_p = (U_f - U_i) + p \cdot (V_f - V_i) = (U_f + p \cdot V_f) - (U_i + p \cdot V_i)$$

$$\text{Or } H = U + pV \Rightarrow Q_p = H_f - H_i = \Delta H \quad \text{et} \quad dH = \delta Q_p$$

$$H = f(T, p, \xi) \Rightarrow dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, \xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T, \xi} dP + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, P} d\xi$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, P} d\xi = \Delta_r H d\xi \quad (\text{car } p, T \text{ sont constantes soit } dT = dp = 0)$$

$\Delta_r H$ (p quelconque) = $\Delta_r H^\circ$ ($p^\circ = 1$ bar).

Selon $dH = \delta Q_p$, on peut écrire :

$$Q_p = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \delta Q_p = \int_{\xi_1}^{\xi_2} dH = H_2 - H_1 = \Delta H = \Delta_r H^\circ (\xi_2 - \xi_1) \text{ et } \Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \cdot H_i^\circ$$

La quantité de chaleur transférée par le système ou chaleur de réaction à pression constante, à l'avancement ξ , peut donc s'écrire :

$$Q_p = \Delta H = \xi \Delta_r H^\circ$$

II.3 Relation entre Qp et Qv

$$H = U + pV$$

$$V \text{ (total)} = V(\text{gaz}) + V(\text{phases condensées}) = V_g + V_{\text{cond}} \approx V_g \text{ car } V_g \gg V_{\text{cond}}$$

Par exemple, pour l'eau : $V_m(\text{gaz}) = 22,4 \text{ L}$; $V_m(\text{liquide}) = 18 \cdot 10^{-3} \text{ L}$;

$$\Delta_r H = \Delta_r U + R.T. \sum_{i,g} \nu_i$$

$\sum_{i,g} \nu_i$ représente la différence entre le nombre de moles gazeuses des produits et celle des réactifs.

$$\Delta_r H^0 = \Delta_r U^0 + R.T. \sum_{i,g} \nu_i \Rightarrow Q_p = Q_v + \xi \cdot R.T. \sum_{i,g} \nu_i$$

II.4 Capacité calorifique

Si le transfert de chaleur s'effectue sans changement d'état physique

$$\delta Q = n C dT.$$

Selon que la réaction est effectuée de manière isotherme et isochore ou de manière isotherme et isobare on distinguera :

$$\delta Q_v = n C_v dT = dU$$

$$dQ_p = n C_p dT = dH$$

-Si le réactant est en phase condensée (liquide ou solide) $\Rightarrow dH \approx dU$

$$\text{soit : } n C_v dT \approx n C_p dT$$

$$\Rightarrow \mathbf{C_v \approx C_p}$$

$$-H = U + PV \text{ donc } dH = dU + d(PV)$$

-Si le réactant est en phase gazeuse : $PV = nRT$

$$\Rightarrow dH = dU + nRdT, \text{ soit :}$$

$$n C_p dT = n C_v dT + n R dT$$

$$\Rightarrow \mathbf{C_p - C_v = R}$$

Cette dernière égalité constitue la relation de Robert Mayer et montre que C dépend de la manière dont est effectuée la transformation.

III. DETERMINATION DES CHALEURS DE REACTION

III.1 Détermination directe : Mesures calorimétriques

Les mesures calorimétriques de $\Delta_r U^\circ$ ou $\Delta_r H^\circ$ reposent sur les égalités:

$$\Delta_r U^\circ = Q_v / \xi \quad \text{et} \quad \Delta_r H^\circ = Q_p / \xi$$

On mesure une variation de température ΔT provoquée par la réaction étudiée à l'intérieur d'un calorimètre adiabatique.

La mesure de Q_v est réalisée à l'aide d'une *bombe calorimétrique* (figures 1 et 2).



Figure 1. Bombe calorimétrique

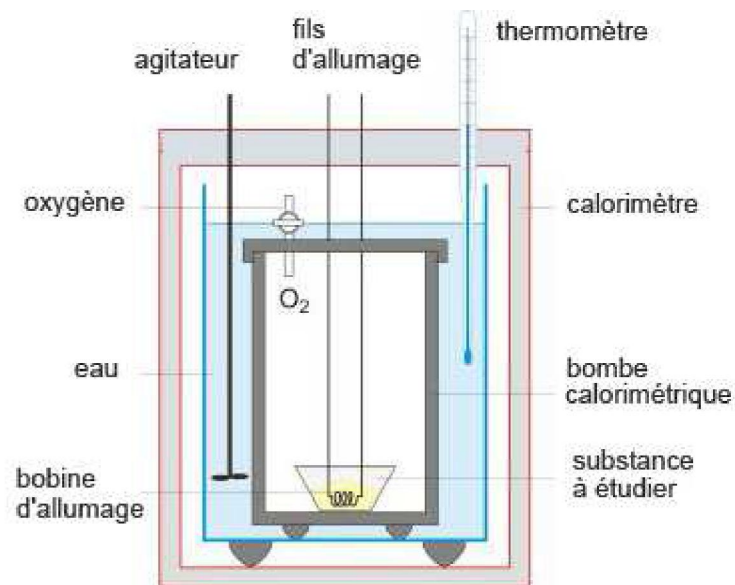


Figure 2. Bombe calorimétrique (coupe éclatée)

Bombe calorimétrique

C'est une enceinte en acier inoxydable et non dilatable (donc de volume constant), capable de résister à des pressions élevées.

On déclenche la réaction et on mesure ΔT
on en déduit $Q_v = - C_{\text{cal}} \Delta T$, puis $\Delta_r U^\circ = Q_v / \xi$.

$\Delta_r H^\circ$ peut être déterminée par calcul à partir de $\Delta_r U^\circ$ ou expérimentalement à condition de travailler à $p = \text{constante} = p_{\text{atm}}$.

On mesure alors directement Q_p , dont on déduira la valeur de $\Delta_r H^\circ$.

C'est le cas pour des réactions en solution notamment.

La méthode est cependant limitée à des réactions rapides (quasiment instantanées), totales et non associées à des réactions secondaires parasites.

C'est le cas des réactions de combustion, par exemple.

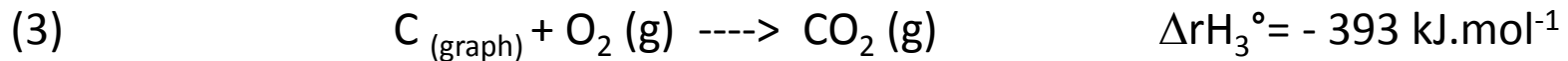
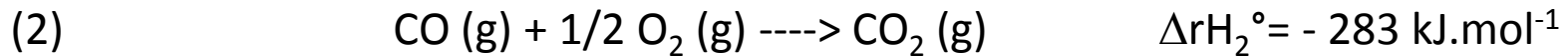
III.2 Détermination indirecte : loi de Hess

Lorsque l'étude calorimétrique est impossible, il faut établir un diagramme enthalpique hypothétique (diagramme de Hess) qui consiste à imaginer un chemin réactionnel basé sur des réactions dont l'enthalpie de réaction a pu être mesurée.

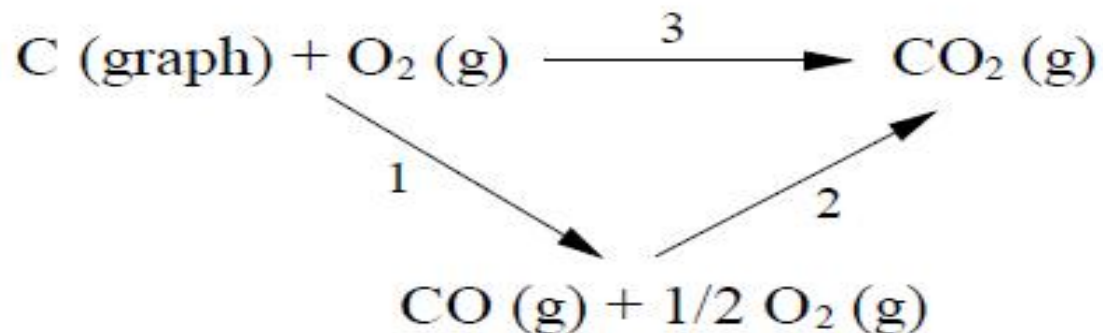
Soit à déterminer $\Delta_r H_1^\circ$ à 298 K de la réaction suivante :



La mesure calorimétrique est impossible car il y a toujours formation simultanée de CO_2 au cours de la réaction. Cependant, on peut mesurer :



On peut alors imaginer le diagramme suivant par exemple :

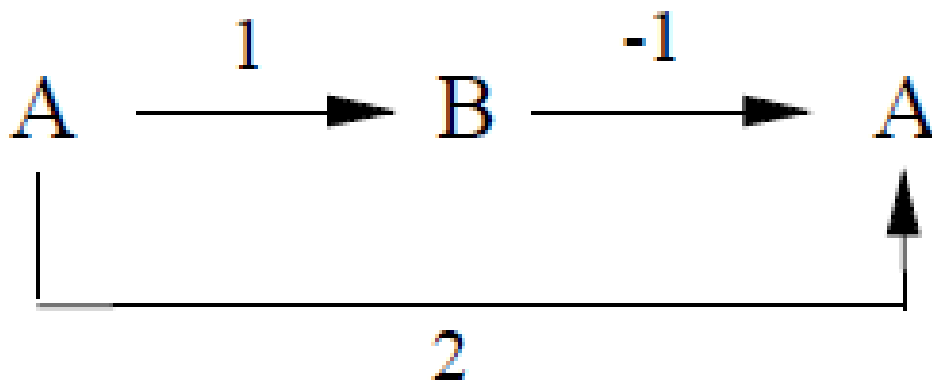


Les chemins (3) et (1+2) conduisent du même état initial au même état final. H étant une fonction d'état ΔH donc $\Delta_r H^\circ$ aura la même valeur quel que soit le chemin suivi. De plus H est une variable d'état extensive, donc additive et multiplicative, donc:

$$\Delta_r H_3^\circ = \Delta_r H_1^\circ + \Delta_r H_2^\circ$$

ou encore $\Delta_r H_1^\circ = \Delta_r H_3^\circ - \Delta_r H_2^\circ = -393 - (-283) = -110 \text{ kJ.mol}^{-1}$

La loi de Hess permet d'établir que les enthalpies standard de 2 réactions opposées sont de signe contraire



La voie 2 correspond à une transformation cyclique
(E.I. \equiv E.F.)

soit : $\Delta_r H_2^\circ = 0$ Or $\Delta_r H_2^\circ = \Delta_r H_1^\circ + \Delta_r H_{-1}^\circ = 0$
 $\Rightarrow \Delta_r H_1^\circ = - \Delta_r H_{-1}^\circ$

$\Delta_r H^\circ$, l'enthalpie standard molaire, est une grandeur d'état extensive, donc additive et multiplicative.

$\Delta_r H^\circ$ dépend ainsi notamment de la manière dont est écrite l'équation-bilan.

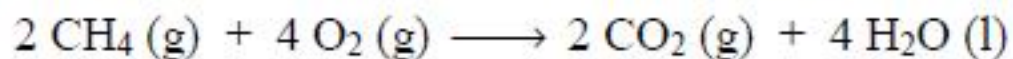
Par exemple (à 25 °C) :



$$\Delta_r H_1^0 = - 890 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H_2^0 = - 758 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H_3^0 = - 1780 \text{ kJ.mol}^{-1} = 2. \Delta_r H_1^0$$

Loi de Hess

L'enthalpie d'une réaction chimique est égale à la somme des enthalpies de formation des produits (état final), diminuée de la somme des enthalpies de formation des réactifs (état initial), en tenant compte de la stœchiométrie de la réaction.

Pour une réaction dont l'équation générale s'écrit :



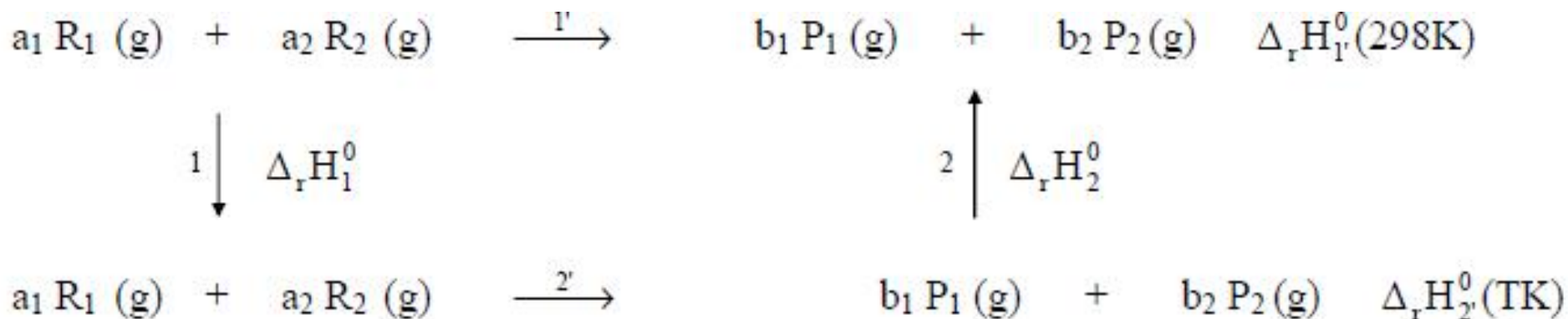
L'enthalpie de réaction est donnée par :

$$\Delta H_r^\circ(T) = \sum_j v'_j \Delta H_f^\circ(\text{Produit}, T) - \sum_i v_i \Delta H_f^\circ(\text{Réactif}, T) \quad \text{Loi de Hess}$$

III.3 Influence de la température sur les valeurs de $\Delta_r H^\circ$: loi de Kirchhoff

La loi de Kirchhoff permet de calculer $\Delta_r H^\circ$ à une température T différente de la température à laquelle elle est donnée (généralement 298 K) dans les tables.

Pour effectuer ce type de calcul, on utilise le diagramme enthalpique suivant :



D'après la loi de Hess, on peut écrire :

$$\Delta_r H_1^0(298K) = \Delta_r H_1^0 + \Delta_r H_2^0(TK) + \Delta_r H_2^0$$

$$\Delta_r H_2^0(TK) = \Delta_r H_1^0(298K) - \Delta_r H_1^0 - \Delta_r H_2^0$$

Supposons $T > 298 \text{ K}$

Les réactions (1) et (2) correspondent donc respectivement à un réchauffement des réactifs de 298K à T(K) et au refroidissement des produits de T(K) à 298K.

$$Q_p = \xi \Delta_r H^\circ \text{ avec pour } \xi = 1 \text{ mol, } Q_p = \Delta_r H^\circ \text{ et } \delta Q_p = n C_p dT$$

Si $C_p(i)$ est indépendant de T

$$\Delta_r H_2^0(TK) = \Delta_r H_1^0(298K) + \left[\sum_i \nu_i \cdot C_p(i) \right] \cdot (T - 298)$$

Cette relation constitue la loi de Kirchhoff et s'applique lorsqu'aucun des réactifs et produits ne change d'état physique entre les températures 298 K et T (K).

Dans le cas contraire il faudra, en plus, tenir compte des enthalpies (chaleurs latentes) de changement d'état : L_v , L_f , ...

Si les capacités calorifiques à pression constante $C_p(i)$ dépendent de la température, **la loi de Kirchhoff** s'écrira :

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(298) + \int_{298}^T \Delta_r C_p^\circ(T) dT$$

avec
$$\Delta_r C_p^\circ(T) = \sum_i \nu_i C_p^\circ(i)$$

Loi de Kirchhoff

IV. ENTHALPIES STANDARD DE FORMATION

• L'enthalpie standard de formation d'un corps pur composé est égale à l'enthalpie standard de la réaction correspondant à la formation d'une mole du corps composé, à partir de ses éléments constitutifs à l'état de corps purs simples pris dans leur état standard de référence à la température spécifiée.

• Cette valeur est donnée dans des tables, souvent à la température de 298 K et on la note : $\Delta_f H^\circ$

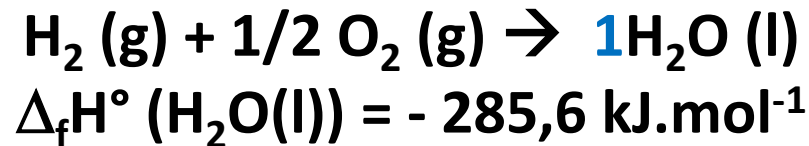
• L'état standard d'une substance

l'état correspondant à la substance pure, non mélangée, sous une pression de 1,000 bar et à la température spécifiée. L'état standard d'une substance peut être un état réel ou hypothétique.

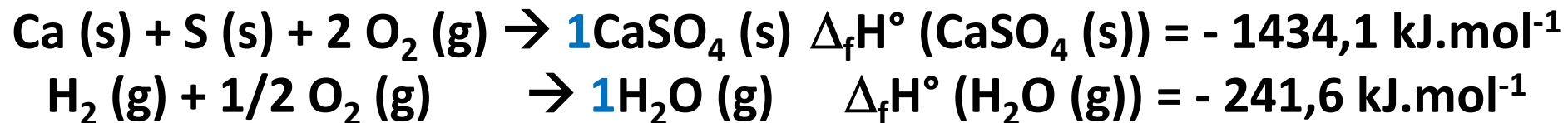
L'état (standard) de référence d'un élément chimique est un état standard particulier dans lequel l'élément se trouve sous sa forme physique la plus stable, à la température spécifiée et sous une pression de 1 bar. L'enthalpie standard de formation d'un corps pur simple dans son état (standard) de référence est nulle.

Exemple:

H₂O est constituée d'hydrogène et d'oxygène. Sa réaction de formation à l'état liquide à 298 K s'écrit :

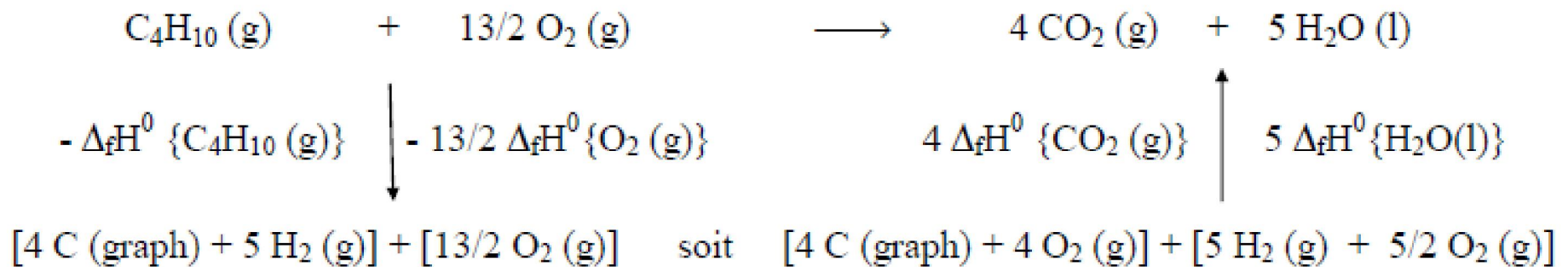


La réaction de formation peut être purement hypothétique.



Utilisation des enthalpies standard de formation

La connaissance des $\Delta_f H^\circ$ des réactifs et des produits d'une réaction à T donnée permet de calculer $\Delta_r H^\circ$ à la T



On décompose les réactifs en leurs corps purs simples et on les réassocie différemment pour former les produits de la réaction.

Donc d'après le cycle de HESS

$$\Delta_r H^\circ = 4 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) + 5 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g})) - 13/2 \Delta_f H^\circ(\text{O}_2(\text{g}))$$

$$\Delta_r H^\circ = 4(-393,5) + 5(-285,6) - (-124,8) - 13/2(0) = -2877,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

En général : L'enthalpie de réaction est égale à la contribution enthalpique des produits diminuée de la contribution enthalpique des réactifs.

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ$$

QUELQUES ENTHALPIES STANDARD DE REACTION CLASSIQUES

1. Enthalpie de combustion

Il s'agit de la quantité de chaleur libérée lors de l'oxydation totale d'un corps pur par l'oxygène.



2 Energie de liaison

2.1 Enthalpie de dissociation d'une liaison:

La force des liaisons interatomiques au sein d'une molécule peut être obtenue à partir de l'enthalpie de la réaction suivante :

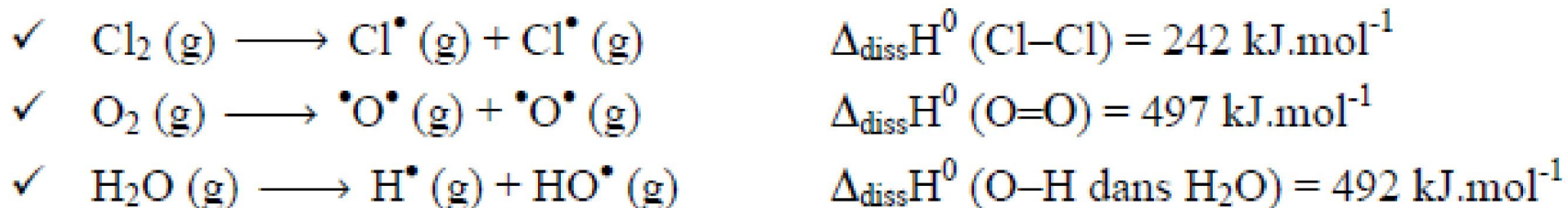


X[•] et Y[•] désignent des atomes ou groupes d'atomes.

Cette enthalpie représente l'énergie qu'il faut fournir pour rompre la liaison covalente entre X et Y au sein de molécules.

On notera que *toutes les espèces sont à l'état gazeux.*

On l'appelle **enthalpie de dissociation de liaison** et elle est **toujours positive.**



L'enthalpie de la réaction inverse s'appelle **énergie de la liaison X-Y**. Elle est notée

$E_l (\text{X-Y})$ et est donc toujours **négative**

$$E_l (\text{X-Y}) = - \Delta_{\text{diss}} H^\circ (\text{X-Y}) :$$



Les énergies de liaison *sont calculées sur un ensemble de molécules comportant cette liaison.*

Par exemple, $\Delta_{\text{diss}} H^\circ (\text{O-H})$ vaut :

- ✓ 492 kJ.mol^{-1} dans H_2O ,
- ✓ 464 kJ.mol^{-1} dans CH_3OH ,
- ✓ 428 kJ.mol^{-1} dans HO^\bullet .

La valeur $E_l (\text{O-H})$ tabulée est égale à $- 463 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

2.2 Enthalpie d'atomisation

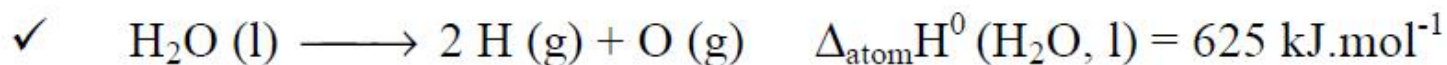
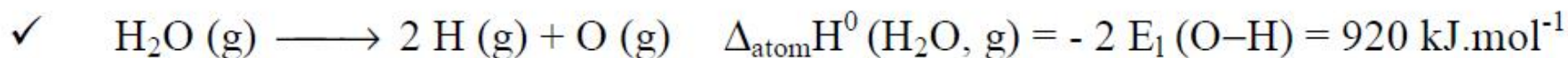
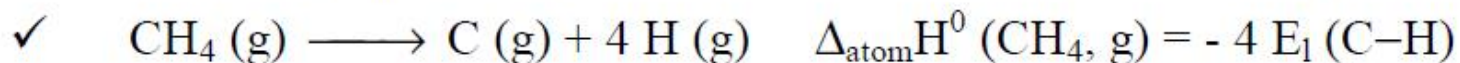
Il s'agit de l'enthalpie de la réaction au cours de laquelle une molécule sous un état physique qu'il convient de préciser est entièrement dissociée en ses différents atomes constitutifs à l'état gazeux.



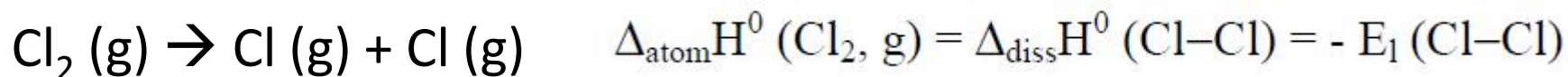
- ✓ *L'atomisation nécessite la rupture de toutes les liaisons présentes dans la molécule.*
- ✓ *L'enthalpie d'atomisation est donc positive*

Lorsque la réaction d'**atomisation** concerne un corps composé à **l'état gazeux**, l'**enthalpie** d'atomisation représente alors, au signe près, la somme des énergies de liaisons de la molécule :

$$-\Delta_{\text{atom}}H^0(\text{CH}_3\text{OH}, \text{g}) = 3 E_1(\text{C-H}) + E_1(\text{O-H}) + E_1(\text{C-O})$$



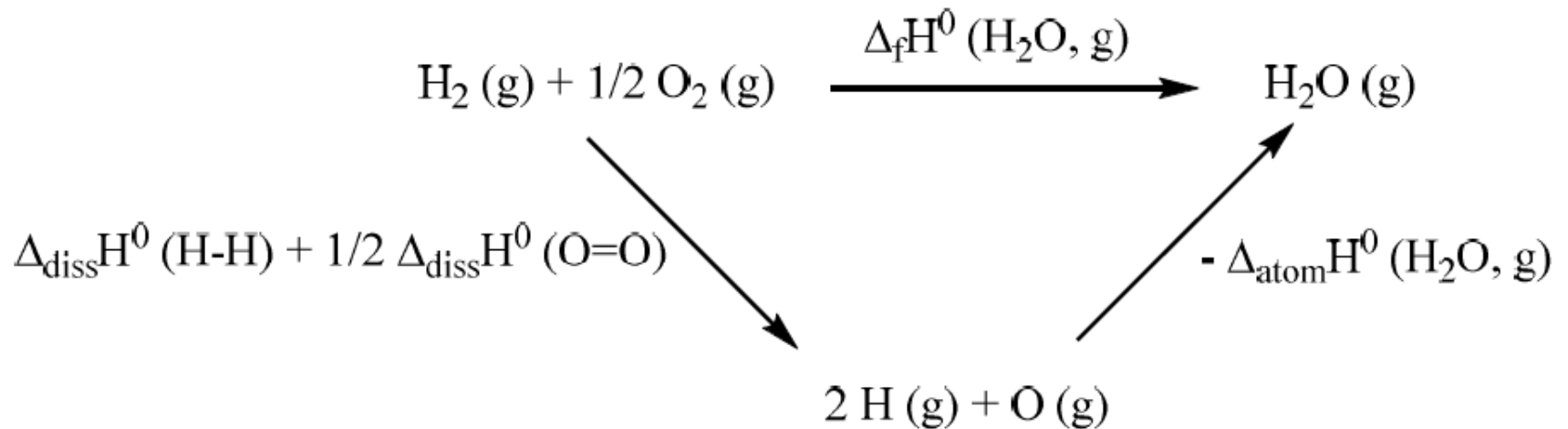
Cas particuliers: Molécules diatomiques



2.3 Calcul d'une enthalpie de réaction à partir des énergies de liaisons

Les énergies de liaison permettent d'obtenir un ordre de grandeur des valeurs des enthalpies des réactions.

On peut établir le diagramme enthalpique pour la réaction suivante :



D'après la loi de Hess :

$$\Delta_f H^0 (\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = \Delta_{\text{diss}} H^0 (\text{H}-\text{H}) + 1/2 \Delta_{\text{diss}} H^0 (\text{O}=\text{O}) - \Delta_{\text{atom}} H^0 (\text{H}_2\text{O}, \text{g})$$

N.B. $\Delta_{\text{diss}} H^0 (\text{H}-\text{H}) = \Delta_{\text{atom}} H^0 (\text{H}_2, \text{g}) = - E_1 (\text{H}-\text{H})$ et $\Delta_{\text{diss}} H^0 (\text{O}=\text{O}) = \Delta_{\text{atom}} H^0 (\text{O}_2, \text{g}) = E_1 (\text{O}=\text{O})$.

$$\Delta_{\text{atom}} H^0 (\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 2 E_1 (\text{O}-\text{H}).$$

$$\Rightarrow \Delta_f H^0 (\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = - E_1 (\text{H}-\text{H}) - 1/2 E_1 (\text{O}=\text{O}) + 2 E_1 (\text{O}-\text{H}) = 436 + 1/2.(497) - 2. (463).$$

$$\text{Soit : } \Delta_f H^0 (\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = - 241,5 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

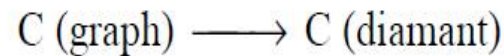
L'enthalpie d'une réaction est égale à la différence entre les énergies des liaisons créées au sein des produits formés et les énergies des liaisons rompues au sein des réactifs.

Il ne peut s'appliquer qu'à des réactions se déroulant en phase gazeuse.

3 Enthalpie de changement de phase

On l'appelle aussi chaleur latente molaire de changement d'état :
vaporisation

- ✓ fusion
- ✓ sublimation
- ✓ transition de phase (variété allotropique),...



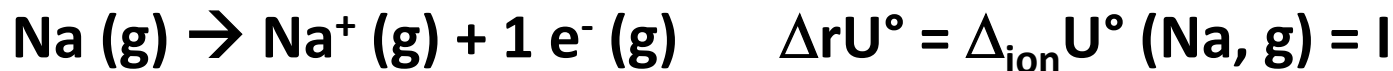
$$\Delta_{\text{vap}}H^0 (\text{H}_2\text{O, l}) = L_{\text{vap}} (\text{H}_2\text{O, l}) = - L_{\text{cond}} (\text{H}_2\text{O, g})$$

$$\Delta_{\text{cond}}H^0 (\text{H}_2\text{O, g}) = L_{\text{cond}} (\text{H}_2\text{O, l}) = - \Delta_{\text{vap}}H^0$$

$$\Delta_{\text{trans}}H^0 (\text{C, graph}) = L_{\text{trans}} (\text{C, graph})$$

4 Réactions mettant en jeu des espèces ioniques

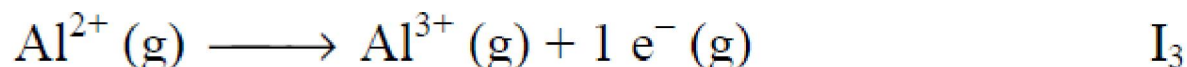
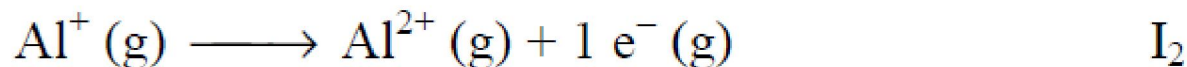
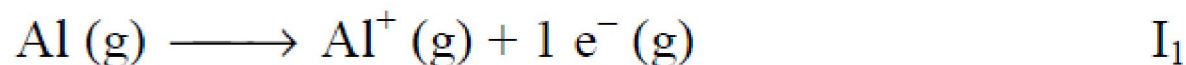
4.1 Énergie d'ionisation (I)



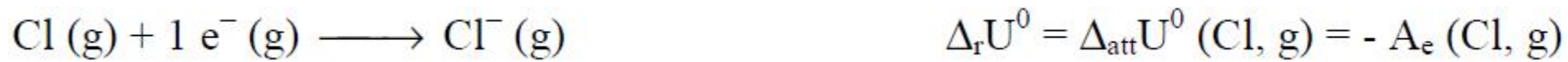
Rigoureusement : $\Delta_{\text{ion}} H^\circ (\text{Na, g}) = \Delta_{\text{ion}} U^\circ (\text{Na, g}) + RT \approx I.$

L'énergie d'ionisation représente l'énergie minimale qu'il faut fournir à un atome (ou à un ion) pour en arracher un électron. Donc $I > 0$.

Si l'on envisage des ionisations successives de l'espèce considérée, on définira des énergies d'ionisation successives : première ionisation (I_1), deuxième ionisation (I_2),...



4.2 Énergie d'attachement électronique et *affinité électronique (Ae)*



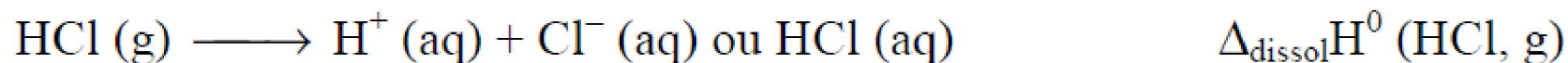
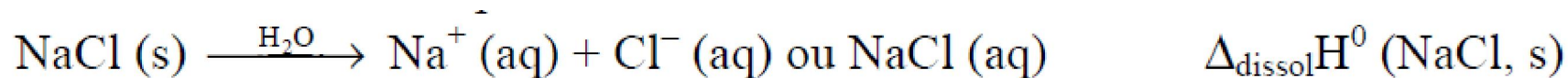
L'adjonction d'un électron à un atome s'accompagne d'une libération d'énergie

$$(\Delta_{\text{r}}\text{U}^0 < 0, A_{\text{e}1} > 0)$$

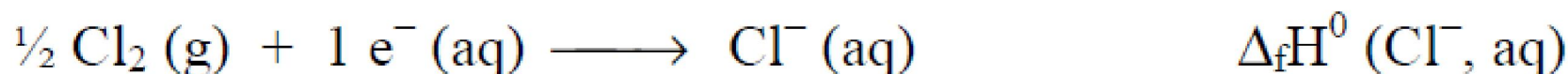
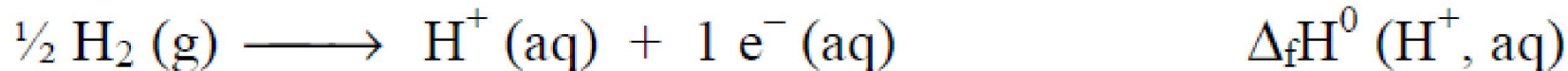
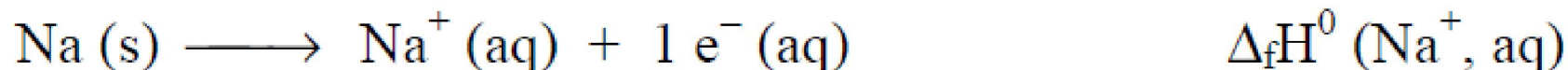
L'adjonction du second et des électrons suivants nécessitera, au contraire, un apport d'énergie; il faut vaincre la force de répulsion entre l'ion négatif et l'électron : $A_{\text{e}2} < 0$, $A_{\text{e}3} < 0$,...



4.3 Enthalpies de dissolution

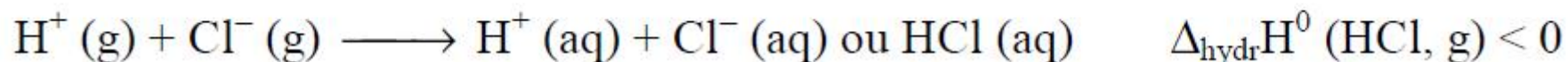
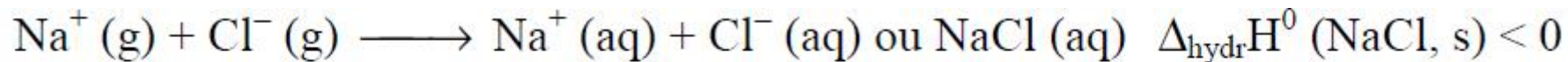


A partir de cette notion on définit les *enthalpies standard de formation des ions en solution*

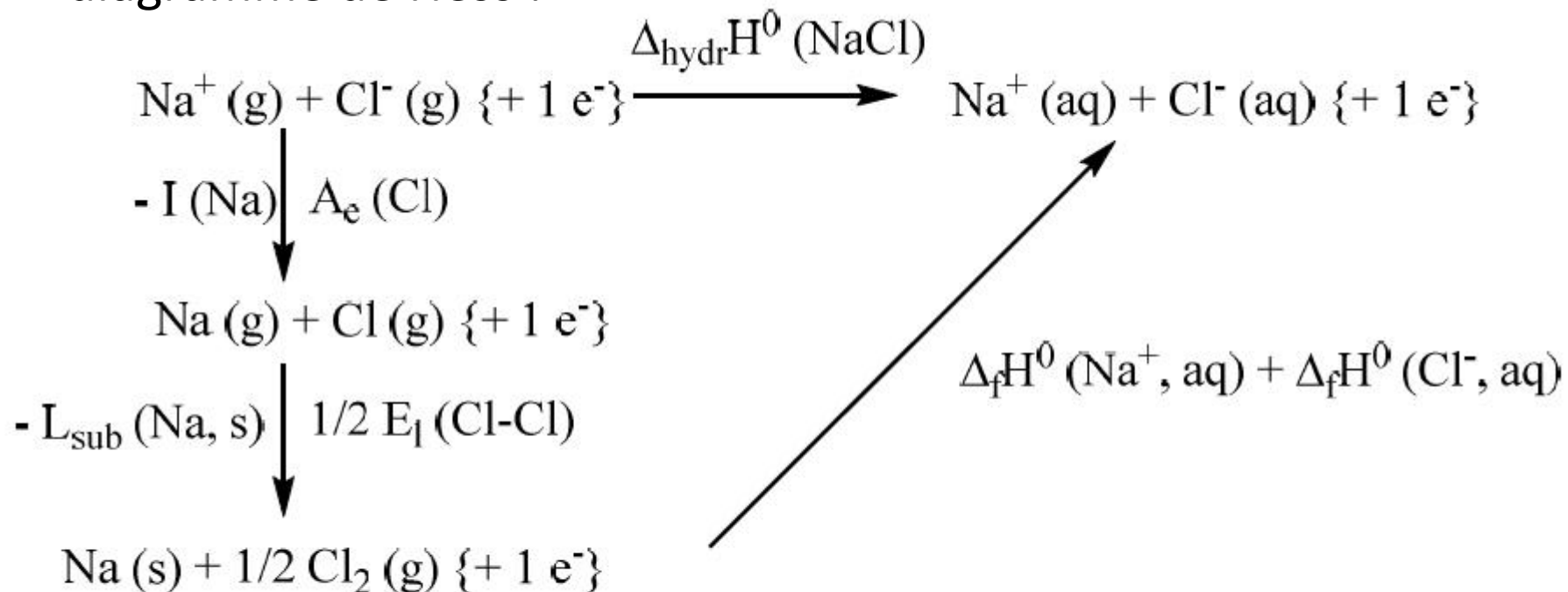


Par convention : $\Delta_{\text{f}} H^0 (\text{H}^+, \text{aq}, \text{à toutes températures}) = 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
On en déduit alors, de proche en proche, les enthalpies standard de formation des autres ions.

4.4 Enthalpie de solvation (hydratation)



On peut calculer une enthalpie d'hydratation à l'aide d'un diagramme de Hess :



$$\Rightarrow \Delta_{\text{hydr}}H^0 (\text{NaCl}) = - 496 + 349 - 108 - 1/2.(242) - 240 - 167 = - 783 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

On peut aussi considérer que l'enthalpie d'hydratation :

$$\Delta_{\text{hydr}}H^\circ (\text{NaCl}) = \Delta_{\text{hydr}}H^\circ (\text{Na}^+, \text{g}) + \Delta_{\text{hydr}}H^\circ (\text{Cl}^-, \text{g})$$

On définit une valeur conventionnelle pour $\Delta_{\text{hydr}}H^\circ (\text{H}^+, \text{g})$, comme on l'avait fait pour $\Delta_f H^\circ (\text{H}^+, \text{g})$.

On admet généralement la valeur $-1090 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour $\Delta_{\text{hydr}}H^\circ (\text{H}^+, \text{g})$.

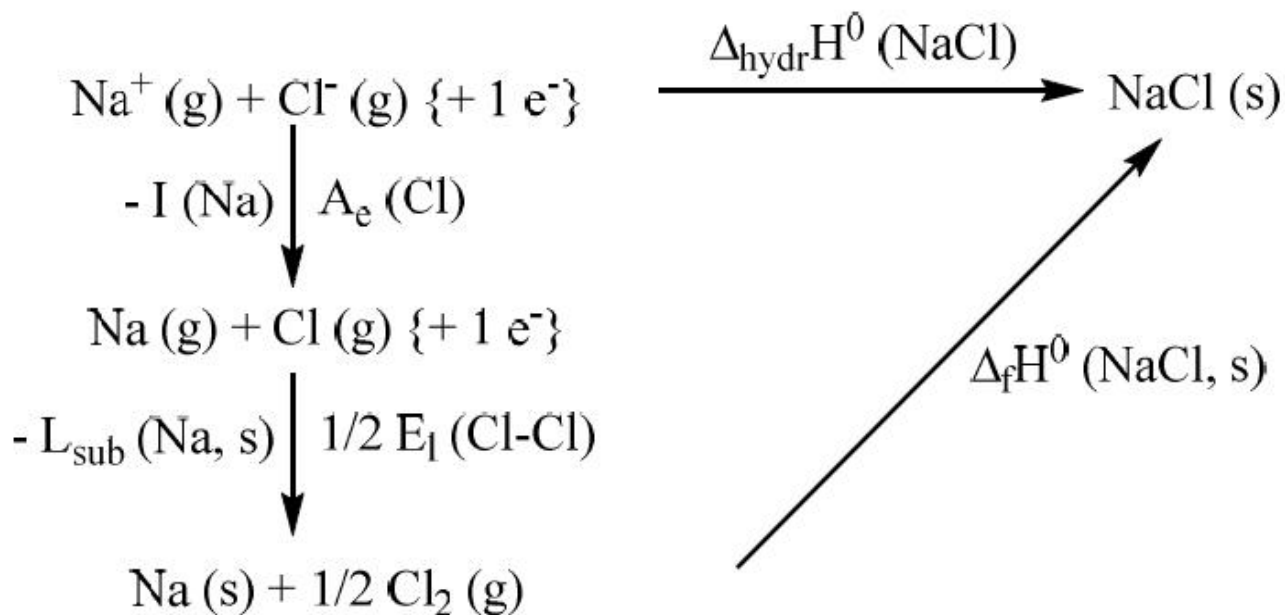
4.5 Énergie réticulaire

Énergie réticulaire est la quantité de chaleur mise en jeu lors de la formation d'une mole de cristal à partir de ses ions supposés initialement à l'état gazeux.

C'est une quantité toujours négative qui traduit l'énergie de cohésion du cristal entre les ions (énergie de liaison « ionique »).



Énergie réticulaire est une grandeur qui n'est pas accessible par l'expérience et qui peut se calculer à partir d'un diagramme enthalpique



$$\Rightarrow \Delta_{\text{rét}}H^0 (\text{NaCl}, \text{s}) = -I (\text{Na}, \text{g}) + A_e (\text{Cl}, \text{g}) - \Delta_{\text{sub}}H^0 (\text{Na}, \text{s}) + 1/2 E(\text{Cl}-\text{Cl}) + \Delta_f H^0 (\text{NaCl}, \text{s})$$

$$\Rightarrow \Delta_{\text{rét}}H^0 (\text{NaCl}, \text{s}) (\text{kJ}.\text{mol}^{-1}) = -496 + 350 - 108 + 1/2.(-244) - 411 = -787 \text{ kJ}.\text{mol}^{-1}.$$

