

CHAPITRE II

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

2.1 RAPPELS SUR LES GAZ

2.1.1 Propriétés générales et caractéristiques des gaz

Les gaz possèdent certaines propriétés, qui les distinguent des liquides et des solides :

- faible masse volumique ;
- sensibilité à la pression (grande compressibilité) ;
- pas de forme fixe, ni de surface ;
- mélange toujours homogène (de deux ou plusieurs gaz) ;
- libre parcours des molécules dans l'espace.

Les paramètres utilisés pour la caractérisation des gaz sont :

- la pression, notée P ; elle s'exprime en atmosphères, pascals, bars, etc.
- le volume, noté V ; le volume est le plus souvent exprimé en litres.
- la température : elle est notée t ou θ si elle exprimée en degrés Celsius ($^{\circ}\text{C}$) et T si elle exprimée en degrés Kelvin (K) (T et t sont liés par la relation : $T = t + 273,15$).

Ces différents paramètres sont reliés par différentes équations empiriques. On distinguera deux types de gaz : les gaz parfaits et les gaz réels.

2.1.2 Les gaz parfaits

Le modèle du gaz parfait repose sur les hypothèses suivantes :

- les molécules sont assimilées à des masses ponctuelles, de volume négligeable devant le volume occupé par le gaz ;
- il n'y a pas d'interactions entre les molécules de gaz ;
- la distance parcourue par une molécule entre deux collisions est grande par rapport aux dimensions de la molécule ;
- les chocs entre molécules (ou contre les parois) sont parfaitement élastiques.

Ces hypothèses ne sont jamais vérifiées dans l'absolu, et il n'existe donc pas de gaz réellement parfaits. Toutefois, certains gaz, sous certaines conditions, se comportent plus ou moins comme un gaz parfait : température élevée, pression, masse molaire moléculaire et polarité faibles.

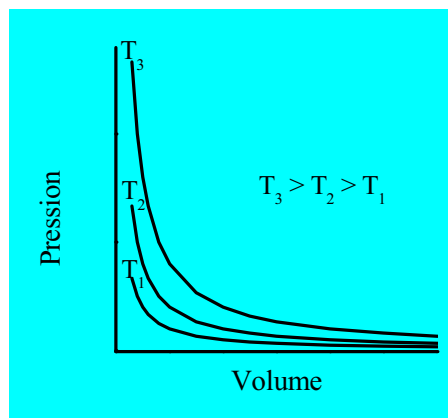
2.1.2.1 Lois des gaz parfaits

- **Loi de Boyle-Mariotte**

A température constante, (transformation isother-me) le produit PV reste constant pour une masse donnée de gaz parfait.

La pression P est ainsi inversement proportion-nelle au volume V.

Figure 2-1 : Allure générale de courbe représentative de la pression en fonction du volume

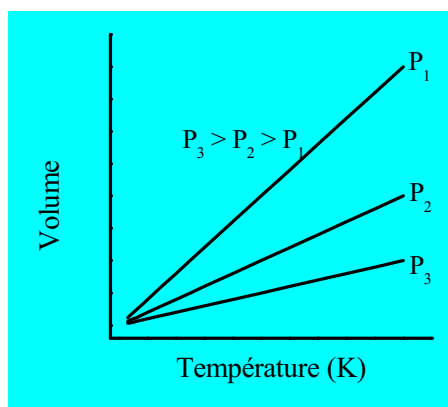


- **Loi de Gay-Lussac**

A pression constante, (transformation isoba-re) le rapport V/T reste constant pour une masse donnée de gaz parfait.

Le volume V est donc proportionnel à la température T absolue.

Figure 2-2 : Allure générale de courbe représen-tative du volume en fonction de la température.

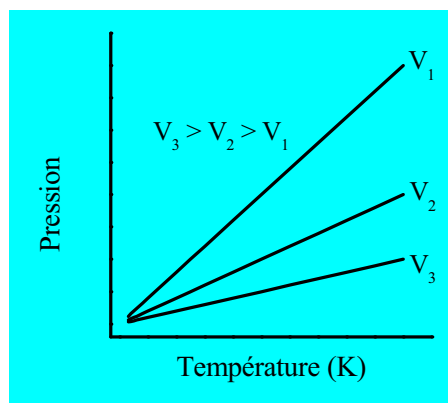


- **Loi de Charles**

A volume constant (transformation isocho-re), le rapport P/T reste constant pour une masse donnée de gaz parfait.

La pression P est donc proportionnelle à la température T absolue.

Figure 2-3 : Allure générale de courbe représen-tative de la pression en fonction de la température.



Loi générale des gaz parfaits

Les gaz parfaits obéissent simultanément aux trois lois précédentes (Mariotte, Gay-Lussac et Charles), si leurs conditions d'application sont réunies.

Dans tous les cas, le comportement d'un gaz parfait peut être décrit par la loi générale des gaz parfaits :

Pour n moles de gaz parfaits de volume V, la température T et la pression P sont telles que:

$$\boxed{\frac{PV}{T} = nR} \quad R = \text{constante des gaz parfaits.}$$

Pour connaître la valeur de R, on peut par exemple se placer dans les conditions normales de température et de pression (CNTP) :

$$P_0 = 1 \text{ atm}, T_0 = 273,15 \text{ K}, V_m = 22,414 \text{ L.mol}^{-1} ;$$

$$R = 1 \times 22,414 / 273,15 = 0,082 \text{ L.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}.$$

Si on utilise les unités du système international, on a : 1 atm = 101325 Pa et donc :

$$R = 101325 \times 0,022414 / 273,15 = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}.$$

2.1.2.2 Mélange de gaz parfaits

Soit un mélange de gaz parfaits (nombre total de moles = n), dont le volume total est V et la pression totale P. En admettant que le mélange des gaz parfaits se comporte lui-même comme un gaz parfaits, on peut lui appliquer la loi générale :

$$PV = nRT$$

Par ailleurs, chaque constituant du mélange (gaz i) peut être caractérisé par sa pression partielle, son volume réduit ou sa fraction molaire.

- **Pression partielle (P_i) :**

C'est la pression (fictive) qu'aurait le gaz i s'il occupait seul le volume total (V) du mélange, à la même température.

Si n_i est le nombre de moles de i, on peut appliquer à ce gaz la loi des gaz parfaits :

$$P_i V = n_i RT \quad (1)$$

- **Volume réduit (V_i) :**

C'est le volume qu'occuperait le gaz i s'il était à la pression totale P.

$$P V_i = n_i RT \quad (2)$$

- **Loi de Dalton :**

La pression d'un mélange de gaz parfaits est la somme des pressions partielles des différents gaz constituant ce mélange : $P = \Sigma (P_i)$.

En combinant les relations (1) et (2), on peut montrer que :

$$\frac{P_i}{P} = \frac{V_i}{V} = \frac{n_i}{n} = X_i = \text{Fraction molaire du gaz } i$$

- Masse molaire moyenne d'un mélange de gaz parfaits**

La masse molaire moyenne (ou apparente) d'un mélange de gaz parfaits peut être définie comme étant le rapport de la masse totale de gaz au nombre total de moles de gaz.

$$\overline{M} = \frac{m_1 + m_2 + m_3 + \dots}{n_t} = \frac{n_1}{n_t} \times M_1 + \frac{n_2}{n_t} \times M_2 + \frac{n_3}{n_t} \times M_3 + \dots \Rightarrow \boxed{\overline{M} = \sum (X_i M_i)}$$

- Densité d'un gaz parfait par rapport à l'air**

La densité d'un gaz par rapport à l'air, représente le rapport entre la masse volumique de ce gaz et celle de l'air, dans les mêmes conditions de température et de pression.

L'air étant constitué en moyenne de 78 % d'azote, 21 % d'oxygène et 1 % d'argon, on peut montrer aisément que la densité par rapport à l'air d'un gaz quelconque s'exprime par :

$$d = \frac{M}{M_{\text{air}}} = \frac{M}{29}$$

2.1.3 Les gaz réels

Lorsque les pressions deviennent élevées, le comportement du gaz s'écarte de plus en plus de celui du gaz parfait. La relation $PV = nRT$ ne s'applique plus. D'autres équations semi-empiriques seront utilisées.

2.1.3.1 Facteur de compressibilité

Le facteur de compressibilité Z est défini

par : $Z = (PV_m) / (RT)$

V_m étant le volume molaire du gaz parfait.

Lorsque la pression tend vers 0 (comportement d'un gaz parfait), $Z = 1$.

Le facteur de compressibilité est fonction de la pression (voir figure).

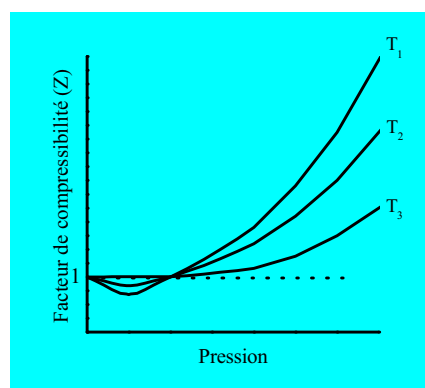


Figure 2-3 : Facteur de compressibilité d'un gaz en fonction de la pression et de la température.

2.1.3.2 Equation de Van Der Waals

Pour décrire le comportement d'un gaz parfait, Van Der Waals a proposé l'équation semi-empirique suivante :

$$\left(P + \frac{a n^2}{V^2}\right) (V - n b) = n R T$$

b = covolume (volume occupé par les molécules).
 a = facteur de proportionnalité de l'inter-attraction avec n^2/V^2 .
 n^2/V^2 = pression interne.

2.1.3.3 Equation du Viriel

$$P V_m = R T + B P + C P^2 + D P^3 + \dots$$

$B, C, D \dots$ sont les 2^e, 3^e, 4^e, ... coefficients du Viriel ; ils dépendent de la température.

2.2 LE PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

2.2.1 Généralités

- **Notion de système**

On appelle système la partie de l'univers, constituée par l'objet à étudier. Lorsque l'on parle de système, on isole par la pensée cet objet du reste de l'univers, que l'on appelle milieu extérieur.

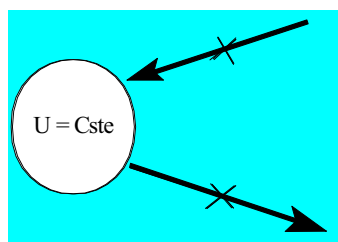
Système isolé : pas d'échange de chaleur, ni de matière entre le système et le milieu extérieur.

Système fermé : pas d'échange de matière, mais échange de chaleur avec le milieu extérieur.

Système ouvert : échange de chaleur et de matière entre le système et le milieu extérieur.

- **Enoncé du 1^{er} principe** (également appelé principe de conservation de l'énergie)

L'énergie d'un système isolé est constante.



Cette énergie est notée U et inclut les énergies de translation, rotation, vibration des molécules, etc.

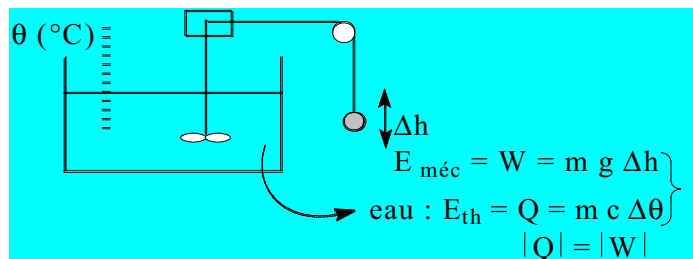
Elle est caractéristique d'un état donné : c'est une **fonction d'état**.

- **Systèmes non isolés : échanges d'énergie**

On peut distinguer deux formes d'échanges d'énergie entre un système et le milieu extérieur :

- la chaleur (Q), énergie thermique échangée ;
- le travail : énergie mécanique, électrique, chimique, etc.

Ces deux formes d'énergie sont équivalentes. Le principe de l'équivalence chaleur-travail découle de l'expérience de Joule :



Une certaine quantité d'énergie mécanique est transformée en énergie thermique qui provoque une augmentation de la température de l'eau. L'égalité entre W et Q exprime donc le fait que le travail et la chaleur sont deux formes d'énergie équivalentes.

Pour un système donné, l'énergie interne est la somme des deux formes d'énergie :

$$U = E_{\text{méc}} + E_{\text{th}}.$$

L'énergie interne d'un système ne peut pas être quantifiée dans l'absolu. Toutefois, ses variations peuvent être évaluées.

Conséquence : on peut caractériser un système par son énergie interne, et l'évolution du système par la variation de son énergie interne.

- **Autres énoncés du 1er principe :**

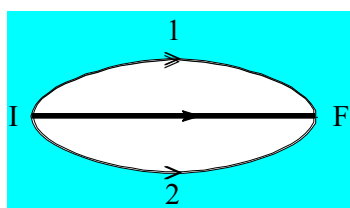
- **Principe d'équivalence :**

Tout apport d'énergie à un système accroît son énergie interne.

$\Delta U = U_F - U_I = W + Q$ représente la variation d'énergie interne pour passer d'un état initial I à un état final F.

- **Principe de l'état initial et de l'état final :**

Si plusieurs chemins sont disponibles pour passer d'un état initial I à un état final F, la variation d'énergie interne est indépendante du chemin suivi ; elle ne dépend que **de l'état initial et de l'état final**. La variation d'énergie interne est une **fonction d'état**. Par contre, le travail et la chaleur dépendent du chemin suivi et ne sont donc pas des fonctions d'état.



$$\Delta U = U_F - U_I = W_1 + Q_1 = W_2 + Q_2 = W_3 + Q_3$$

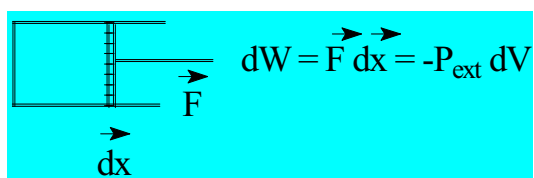
Convention de signe : Les énergies reçues par le système sont comptées positivement alors que celles cédées par le système sont comptées négativement.

2.2.2 Evaluation des grandeurs énergétiques

2.2.2.1 Lois élémentaires

Une transformation est dite réversible lorsqu'elle est réalisable en sens inverse (on dit que la transformation est **inversible**) et si, dans les deux sens, elle a lieu de façon **quasi-statique** (c-à-d suffisamment lente pour qu'à chaque instant, on connaisse l'état du système).

• Travail élémentaire



Soit l'expérience de compression (ou de détente) réversible d'un gaz enfermé dans un récipient, fermé par un piston mobile. On peut obtenir aisément l'expression différentielle du travail.

• Quantité de chaleur élémentaire

On distinguera ici la quantité de chaleur mise en jeu lors d'une transformation effectuée à volume constant, ou à pression constante.

$$V = \text{Cste} : dQ_{1 \text{ ext} \rightarrow \text{syst}} = dQ_V = m \times c_v \times dT = n \times C_V \times dT ;$$

$$P = \text{Cste} : dQ_{2 \text{ ext} \rightarrow \text{syst}} = dQ_P = m \times c_p \times dT = n \times C_P \times dT .$$

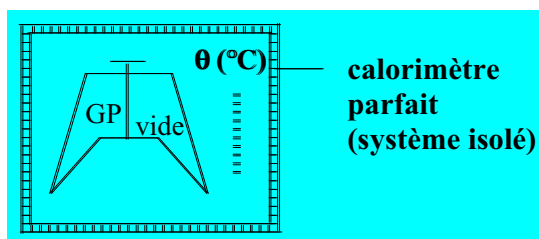
c_v et c_p : capacités calorifiques massiques ($\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) à V et P constants, respectivement.

C_v et C_p : Capacités calorifiques molaires ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) à V et P constants, respectivement.

$\partial Q / \partial T)_V = m \times c_v = n \times C_V$	$\partial Q / \partial T)_P = m \times c_p = n \times C_P$
--	--

• Energie interne

Expérience de Gay-Lussac :



On ouvre le robinet, et le gaz parfait (GP) se détend dans le ballon vide. Le volume du gaz augmente et sa pression diminue. Le thermomètre montre que la température est restée constante durant l'expérience.

Aucun travail n'est effectué et donc $\delta W = 0$. De plus $\Delta\theta = 0$, et donc $\delta Q = 0$. On peut alors en déduire que $dU = 0$.

La pression et le volume n'ont donc pas d'effet sur la variation d'énergie interne d'un gaz parfait.

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

A volume constant, $dV = 0$, et on obtient :

$$dU = \delta Q_V = n C_V dT$$

• Fonction enthalpie

La chaleur échangée lors d'une transformation à volume constant est différente de celle mise en jeu à pression constante. On introduit une nouvelle fonction d'état, l'enthalpie :

$$H = U + PV$$

$$dH = dU + P dV + V dP = \delta Q - P dV + P dV + V dP \Rightarrow dH = \delta Q + V dP.$$

A pression constante, $dP = 0$ et donc :

$$dH = \delta Q_P = n C_P dT$$

• Relation entre C_P et C_V :

La relation entre C_P et C_V peut être obtenue (de façon simplifiée) en comparant dH et dU :

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

Pour un gaz parfait, $PV = nRT$ et donc : $n C_P dT = n C_V dT + nR dT$

$$C_P = C_V + R$$

2.2.2.2 Lois intégrales

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

$$dU = \delta W + \delta Q = n C_V dT$$

$$dH = dU + d(PV) = n C_P dT$$

Le calcul intégral de ces fonctions ne peut être effectué que si l'on connaît la nature de la transformation. On considère en général que C_P et C_V sont indépendants de la température.

Dans le cas de **transformations réversibles, la pression du gaz est à tout moment égale à la pression extérieure**. ($P_{\text{ext}} = P$). On considérera un gaz parfait, subissant une transformation réversible, l'amenant d'un état initial I (P_I, V_I, T_I) à un état final F (P_F, V_F, T_F). La transformation peut être isotherme, isochore, isobare ou adiabatique.

• Transformation réversible isotherme d'un gaz parfait

Pour une transformation isotherme, la température du gaz reste constante et par conséquent :

$$T_F = T_I \quad (\Delta T = 0).$$

$$\text{Variation d'énergie interne : } \Delta U = n C_V \Delta T = 0$$

$$\text{Variation d'enthalpie : } \Delta H = n C_P \Delta T = 0$$

Travail échangé :

$$W = - \int_{V_I}^{V_F} P dV = -nRT \int_{V_I}^{V_F} \frac{dV}{V} \quad \boxed{W = -nRT \times \ln \frac{V_F}{V_I} = -nRT \times \ln \frac{P_I}{P_F}}$$

La température est soit donnée, soit calculée à partir des valeurs de $P_I V_I$ ou $P_F V_F$.

Chaleur échangée :

Puisque $\Delta U = 0$, $Q = -W$. Par conséquent, l'expression de la chaleur échangée est :

$$\boxed{Q = nRT \times \ln \frac{V_F}{V_I} = nRT \times \ln \frac{P_I}{P_F}}$$

- **Transformation réversible isochore d'un gaz parfait**

Pour une telle transformation, le volume reste constant ($V_F = V_I$ et donc $dV = 0$).

$$\text{Travail échangé: } W = - \int_{V_I}^{V_F} P dV = 0$$

$$\text{Variation d'énergie interne : } \Delta U = n C_V \Delta T = n C_V (T_F - T_I)$$

$$\text{Variation d'enthalpie : } \Delta H = n C_P \Delta T = n C_P (T_F - T_I)$$

$$\text{Chaleur échangée : } Q = \Delta U = Q_V = n C_V (T_F - T_I)$$

- **Transformation réversible isobare d'un gaz parfait :**

Une transformation isobare se déroule à pression constante ($P_F = P_I = P$).

$$\text{Travail échangé: } W = - \int_{V_I}^{V_F} P dV = -P \times (V_F - V_I) = -nR \times (T_F - T_I)$$

$$\text{Variation d'énergie interne : } \Delta U = n C_V \Delta T = n C_V (T_F - T_I)$$

$$\text{Variation d'enthalpie : } \Delta H = n C_P \Delta T = n C_P (T_F - T_I)$$

$$\text{Chaleur échangée : } Q = \Delta H = Q_P = n C_P (T_F - T_I)$$

- **Transformation adiabatique d'un gaz parfait:**

Dans le cas d'une transformation adiabatique, il n'y a pas d'échange de chaleur entre le système et le milieu extérieur. ($Q = 0$).

Chaleur échangée : $Q = 0$

Variation d'énergie interne : $\Delta U = n C_V \Delta T = n C_V (T_F - T_I)$

Variation d'enthalpie : $\Delta H = n C_P \Delta T = n C_P (T_F - T_I)$

Travail échangé : $W = \Delta U - Q = \Delta U = n C_V (T_F - T_I)$

• Transformation irréversible

Si la transformation est irréversible (variation brusque de la pression extérieure), l'expression du travail échangé est toujours:

$$W = - \int_{V_I}^{V_F} P_{\text{ext}} \times dV$$

Si la pression extérieure est constante, on obtient :

$$W = - P_{\text{ext}} (V_F - V_I).$$

Les autres grandeurs peuvent être obtenues en fonction de W et de la nature de la transformation.

2.3. APPLICATION DU 1^{er} PRINCIPE AUX REACTIONS CHIMIQUES

Une réaction chimique est une transformation qui modifie la nature chimique des constituants d'un système. Cette transformation s'accompagne d'un effet thermique :

- absorption de chaleur : réaction endothermique ;
- dégagement de chaleur : réaction exothermique ;
- pas d'échanges de chaleur : réaction athermique.

Une même réaction peut se produire dans des conditions expérimentales différentes. On distingue généralement deux cas : les réactions effectuées à pression constante et les réactions effectuées à volume constant.

2.3.1 Réaction à volume constant

Une telle réaction peut se produire dans une bombe calorimétrique (V constant).

Q_V = Chaleur de réaction à volume constant ;

$$Q_V = \Delta U_R = U_B - U_A$$

La chaleur de réaction à volume constant ne dépend que de l'état initial (avant réaction) et de l'état final (après réaction) ; elle est égale à la variation d'énergie interne de la réaction.

2.3.2 Réaction à pression constante

C'est le cas très fréquent des réactions qui s'effectuent à pression atmosphérique constante, alors que le volume du système peut varier.

Q_P = Chaleur de réaction à pression constante ;

$$Q_P = \Delta H_R = H_B - H_A$$

La chaleur de réaction à pression constante ne dépend que de l'état initial (avant réaction) et de l'état final (après réaction) ; elle est égale à la variation d'enthalpie de la réaction.

Remarque : Ces résultats sont valables quelles que soient les températures T_A et T_B . Mais en général (et c'est le cas le plus fréquent), on considère que $T_A = T_B$.

Q_V = Chaleur de réaction à température et volume constants ;

Q_P = Chaleur de réaction à température et pression constantes.

2.3.3 Variation d'énergie interne et d'enthalpie dans les réactions chimiques

Considérons un système, formé de plusieurs "sous-systèmes", dont chacun ne comprend qu'une seule phase pure. Pour les variables d'état d'un sous-système i donné, on peut écrire :

$$U_i = n_i U_i ; H_i = n_i H_i ; C_{Pi} = n_i C_{Pi} ;$$

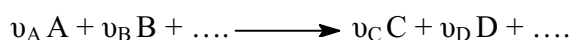
Les variables d'état du système global s'expriment par :

$$U = U_1 + U_2 + \dots = \sum (n_i U_i)$$

$$H = H_1 + H_2 + \dots = \sum (n_i H_i)$$

$$C_P = C_{P1} + C_{P2} + \dots = \sum (n_i C_{Pi}).$$

Lors d'une réaction dans un tel système global, les grandeurs U et H vont subir des variations. Pour calculer ces variations, nous considérons le schéma réactionnel général :



ν_A, ν_B, ν_C et ν_D sont les coefficients stœchiométriques des constituants A, B, C et D.

On peut poser : $\nu_i < 0$ pour les réactifs et $\nu_i > 0$ pour les produits.

Pour une réaction chimique, on obtient les variations d'énergie interne et d'enthalpie de réaction :

$$\Delta U_R = -\nu_A U_A - \nu_B U_B + \nu_C U_C + \nu_D U_D = \sum \nu_i U_i$$

$$\Delta H_R = -\nu_A H_A - \nu_B H_B + \nu_C H_C + \nu_D H_D = \sum \nu_i H_i$$

ΔU_R représente la quantité de chaleur à fournir ou à éliminer du système pour que la température du système puisse rester constante lors d'une réaction à volume constant.

ΔH_R représente la quantité de chaleur à fournir ou à éliminer du système pour que la température du système puisse rester constante lors d'une réaction à pression constante.

2.3.4 Comparaison entre ΔU_R et ΔH_R :

Nous avons précédemment vu (§ 2.2.2.1) que $H = U + PV$, soit $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$.

Pour une réaction effectuée à pression constante, on a : $\Delta H_R = \Delta U_R + P(V_F - V_I)$.

Pour les liquides et les solides peu compressibles, $P(V_F - V_I)$ est négligeable devant ΔU_R .

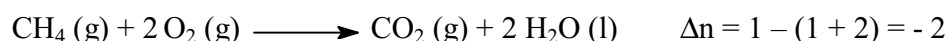
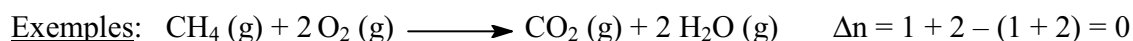
Pour les gaz parfaits, $P(V_F - V_I) = PV_F - PV_I = P_F V_F - P_I V_I = (n_F - n_I) \times RT = RT \times \Delta n$.

Finalement :

$$\Delta H_R = \Delta U_R + RT \Delta n$$

Δn = variation du nombre de moles de gaz en passant de l'état initial à l'état final.

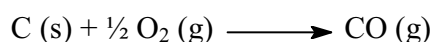
Δn = nombre total de moles de produits gazeux - nombre total de moles de réactifs gazeux.



2.3.5 Loi des additions de chaleur de HESS

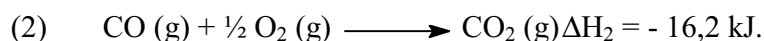
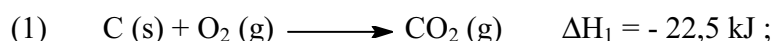
Comme l'énergie interne (U) et l'enthalpie (H) sont des fonctions d'état, Hess en conclut que leurs variations (ΔU et ΔH) doivent être aussi des fonctions d'état, c'est-à-dire indépendantes du chemin suivi. Ce postulat est d'une grande importance, puisqu'il permet de déterminer des chaleurs de réaction qui ne sont pas mesurables directement.

La méthode sera illustrée par la détermination de l'enthalpie de la réaction de combustion du carbone en monoxyde de carbone :



Quelle est la valeur de ΔH_R de cette réaction ?

La variation d'enthalpie de cette réaction étant inconnue, on peut la déterminer à partir des variations d'enthalpie des réactions suivantes :



• **1^{ère} méthode :** on cherche la combinaison entre les équations des réactions (dont on connaît les ΔH_R), donnant l'équation de la réaction dont on cherche à déterminer le ΔH_R de réaction.

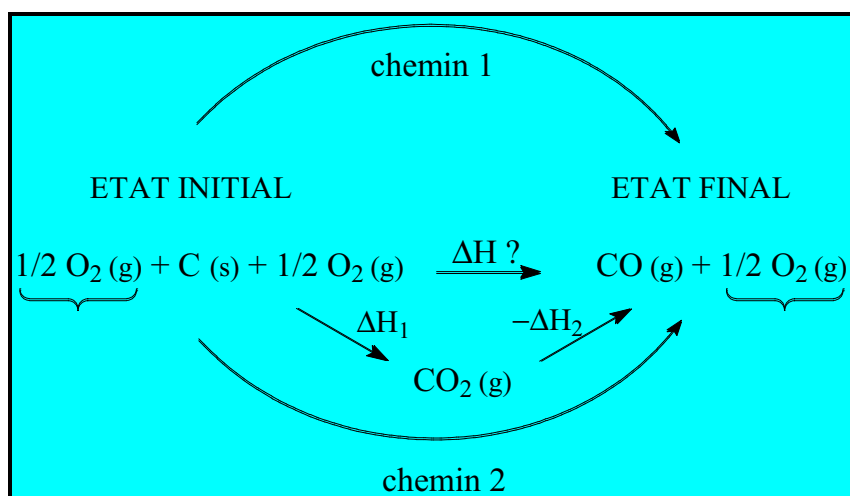


- **2^{ème} méthode** : on écrit l'expression de ΔH pour chaque réaction :



En remplaçant $H_{\text{CO (g)}}$ et $H_{\text{C (s)}}$ par leurs expressions en fonction de ΔH_1 et ΔH_2 , on peut montrer aisément que $\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2$.

- **3^{ème} méthode** : on peut utiliser un cycle :



La variation d'enthalpie étant indépendante du chemin suivi (Loi de Hess), on peut écrire :

$$\Sigma \Delta H_{(\text{chemin 1})} = \Sigma \Delta H_{(\text{chemin 2})}, \text{ et donc } \Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2.$$

2.3.6 Enthalpie standard (ou enthalpie standard de formation)

La loi de Hess permet de déterminer des chaleurs de réaction à partir des chaleurs d'autres réactions.

Toutefois, l'enthalpie et l'énergie interne absolues (H et U) des composés ne sont jamais connues. Seules leurs variations peuvent être déterminées. Puisqu'on mesure toujours des différences d'énergie interne ou d'enthalpie, on peut choisir un état quelconque comme état de référence (ou état standard) et lui attribuer une valeur arbitraire.

Par convention internationale, on a défini **l'état standard** comme **l'état d'un élément sous la pression d'une atmosphère et à la température de 25°C** (soit $T = 298 \text{ K}$), l'élément étant dans la **forme stable correspondant à ces conditions, dites conditions standard**. Les enthalpies correspondant à ces états standard sont appelées "enthalpies standard" et notées ΔH°_{298} .

Convention : l'enthalpie standard d'un élément est égale à 0.

Exemple : $\Delta H^\circ_{298} (\text{H}_2) = 0$.

$T > 298 \text{ K} \Rightarrow \Delta H^\circ_{298} (\text{H}_2) > 0$; $T < 298 \text{ K} \Rightarrow \Delta H^\circ_{298} (\text{H}_2) < 0$

Le choix de la valeur 0 s'explique par le fait qu'aucune réaction chimique ne permet de transformer un élément en un autre, dans les conditions standard.

Enthalpie standard de formation d'un composé :

C'est la variation d'enthalpie accompagnant la formation d'une mole de composé à partir des éléments, dans les conditions standard. Elle est souvent notée ΔH°_f et s'exprime en J.mol^{-1} .

Exemple : $\text{H}_2 (\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{l})$

$\Delta H^\circ_R = \Delta H^\circ_f (\text{H}_2\text{O} (\text{l})) = \Delta H^\circ_{298} (\text{H}_2\text{O} (\text{l})) - \Delta H^\circ_{298} (\text{H}_2 (\text{g})) - \frac{1}{2} \Delta H^\circ_{298} (\text{O}_2 (\text{g}))$.

Puisque $\Delta H^\circ_{298} (\text{H}_2 (\text{g})) = \Delta H^\circ_{298} (\text{O}_2 (\text{g})) = 0$

$\Delta H^\circ_f (\text{H}_2\text{O} (\text{l})) = \Delta H^\circ_{298} (\text{H}_2\text{O} (\text{l}))$.

Finalement, l'enthalpie d'une réaction devient :

$\Delta H^\circ_R = \sum \Delta H^\circ_f (\text{produits}) - \sum \Delta H^\circ_f (\text{réactifs}) = \sum \nu_i \Delta H^\circ_f (i)$

Exemple : Calcul de la variation d'enthalpie de la réaction :

$\text{CH}_2\text{CH}_2 (\text{g}) + \text{H}_2 (\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_3 (\text{g})$

Données : $\Delta H^\circ_f (\text{CH}_2\text{CH}_2 (\text{g})) = 52,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$, et $\Delta H^\circ_f (\text{CH}_3\text{CH}_3 (\text{g})) = -84,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$\Delta H^\circ_R = \Delta H^\circ_f (\text{CH}_3\text{CH}_3 (\text{g})) - \Delta H^\circ_f (\text{CH}_2\text{CH}_2 (\text{g})) = -84,6 - 52,2 = -136,8 \text{ kJ}$.

Remarque : L'enthalpie de réaction doit, en toute rigueur, être exprimée en J (ou en kJ), alors que l'enthalpie de formation est rapportée au nombre de moles de ce composé et s'exprime donc en J.mol^{-1} (ou en kJ.mol^{-1}).

2.3.7 Energie de liaison

Définition : L'énergie d'une liaison covalente représente la variation d'enthalpie accompagnant la formation d'une mole de liaison dans une molécule gazeuse à partir des atomes pris à l'état gazeux, sous 1 atm et à 298 K.

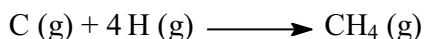
Ainsi, l'énergie de la liaison H-H correspond à la variation d'enthalpie de la réaction :

$\text{H} (\text{g}) + \text{H} (\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2 (\text{g})$

Une énergie de liaison est toujours négative puisque l'établissement de la liaison correspond à une stabilité accrue du système, donc à un dégagement de chaleur. L'énergie de dissociation est l'énergie de la réaction inverse : elle est toujours positive (il faut fournir de l'énergie pour rompre une liaison).

L'énergie de liaison se calcule à partir de la loi de Hess, si l'on connaît les différentes enthalpies de formation.

Exemple : Détermination de l'énergie de la liaison C-H dans le méthane :



$$\Delta H^\circ_f (\text{C (g)}) = 714,8 \text{ kJ.mol}^{-1} ; \Delta H^\circ_f (\text{H (g)}) = 217,4 \text{ kJ.mol}^{-1} ; \Delta H^\circ_f (\text{CH}_4 \text{ (g)}) = -75,2 \text{ kJ.mol}^{-1} ;$$

$$\Delta H_R = \Delta H^\circ_f (\text{CH}_4 \text{ (g)}) - \Delta H^\circ_f (\text{C (g)}) - 4 \times \Delta H^\circ_f (\text{H (g)}) = -75,2 - 714,8 - 4 \times 217,4 = -1659,6 \text{ kJ}$$

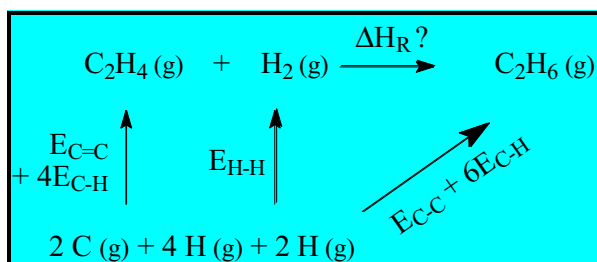
La molécule de CH₄ contient 4 liaisons C-H ; par conséquent, la valeur trouvée correspond à la variation d'enthalpie accompagnant la formation de 4 moles de liaison.

$$\Delta H_R = 4 \times E_{\text{C-H}} \text{ et donc } E_{\text{C-H}} = \Delta H_R / 4 = -1659,6/4 = -414,9 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

Remarque : la variation d'enthalpie d'une réaction peut être obtenue à partir des énergies de liaison des produits et des réactifs.

Exemple : Calculer ΔH de la réaction d'hydrogénation de l'éthylène, à partir des énergies de liaison.

En supposant que l'énergie de la liaison C-H dans C₂H₆ est égale à celle de la liaison C-H dans C₂H₄, on peut obtenir l'enthalpie standard de réaction en appliquant la loi de Hess :



$$\Delta H_R = -E_{\text{C=C}} - 4 \times E_{\text{C-H}} - E_{\text{H-H}} + E_{\text{C-C}} + 6 \times E_{\text{C-H}} ;$$

$$\Delta H_R = E_{\text{C-C}} + 2 \times E_{\text{C-H}} - E_{\text{H-H}} - E_{\text{C=C}}$$

$$\underline{\text{AN}} : \Delta H_R = -347,4 - 2 \times -414,9 + 614,5 + 434,7$$

$$\Delta H_R = -128 \text{ kJ.}$$

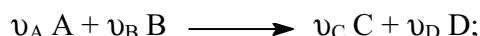
A partir des enthalpies de formation, on obtiendrait :

$$\Delta H_R = \Delta H^\circ_f (\text{C}_2\text{H}_6 \text{ (g)}) - \Delta H^\circ_f (\text{C}_2\text{H}_4 \text{ (g)}) = -84,6 - 52,2 = -136,8 \text{ kJ.}$$

Cette dernière valeur est légèrement différente de la première. Ceci peut s'expliquer par le fait que les énergies de liaison ont des valeurs moyennes. En outre, le calcul mathématique ne tient pas compte de divers phénomènes comme les équilibres de résonance dans la molécule.

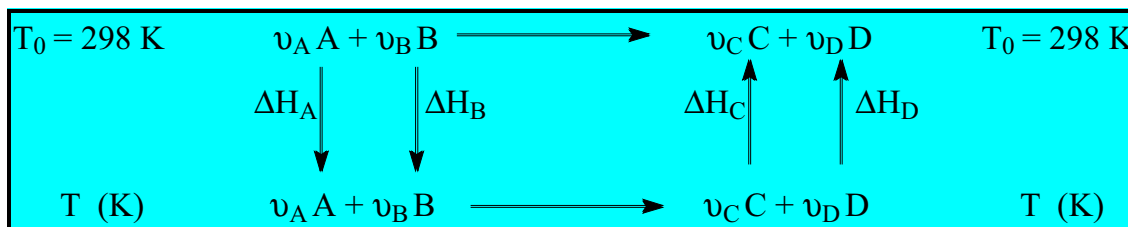
2.3.8 Variation des enthalpies de réaction avec la température – Loi de Kirchhoff

Connaissant l'enthalpie standard ΔH°_{298} ($T_0 = 298 \text{ K}$, $P = 1 \text{ atm}$) de la réaction :



Il s'agit de déterminer l'enthalpie ΔH°_T de la même réaction, mais à la température T .

Pour ce calcul, on passe de l'état initial (réactifs) à l'état final (produits) par deux chemins différents, les deux se déroulant à pression constante :



1^{er} chemin :

On effectue la réaction dans les conditions standard ($P = 1 \text{ atm}$, $T_0 = 298 \text{ K}$). La variation d'enthalpie correspondante est ΔH°_{298} .

2^{ème} chemin :

❖ On élève la température des réactifs (ν_A moles de A et ν_B moles de B) de T_0 à T à pression constante (1 atm). Soient C_A et C_B les capacités calorifiques molaires des réactifs A et B, supposées indépendantes de la température. Si aucun changement de phase ne se produit dans cet intervalle de température, on obtient :

$$\Delta H_A = \nu_A C_A \times (T - 298) ; \quad \Delta H_B = \nu_B C_B \times (T - 298).$$

❖ On effectue ensuite la réaction à T ($P = 1 \text{ atm}$). La variation d'enthalpie correspondante est ΔH°_T .

❖ On ramène la température des produits (ν_C moles de C et ν_D moles de D) à 298 K ($P = 1 \text{ atm}$). Soient C_C et C_D les capacités calorifiques molaires des produits C et D, supposées indépendantes de la température.

$$\Delta H_C = \nu_C C_C \times (298 - T) ; \quad \Delta H_D = \nu_D C_D \times (298 - T).$$

$$\text{Loi de Hess : } \Delta H^\circ_{298} = \Delta H_A + \Delta H_B + \Delta H^\circ_T + \Delta H_C + \Delta H_D$$

$$\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} + [(\nu_C C_C + \nu_D C_D) - (\nu_A C_A + \nu_B C_B)] \times (T - 298)$$

$$\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} + [\Sigma(\nu_{\text{prod}} C_{\text{prod}}) - \Sigma(\nu_{\text{réact}} C_{\text{réact}})] \times (T - 298)$$

$$\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} + [\Sigma(\nu_i C_i)] \times (T - 298)$$

On peut généraliser ce résultat et exprimer la variation d'enthalpie d'une réaction à une température T (ΔH°_T), en fonction de la variation d'enthalpie de la même réaction à une température T_0 ($\Delta H^\circ_{T_0}$) et des capacités calorifiques molaires des produits et réactifs (qui peuvent être fonction de T). On obtient la **loi de Kirchhoff** :

$$\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{T_0} + \int_{T_0}^T (\Sigma \nu_i C_{p_i}) dT$$

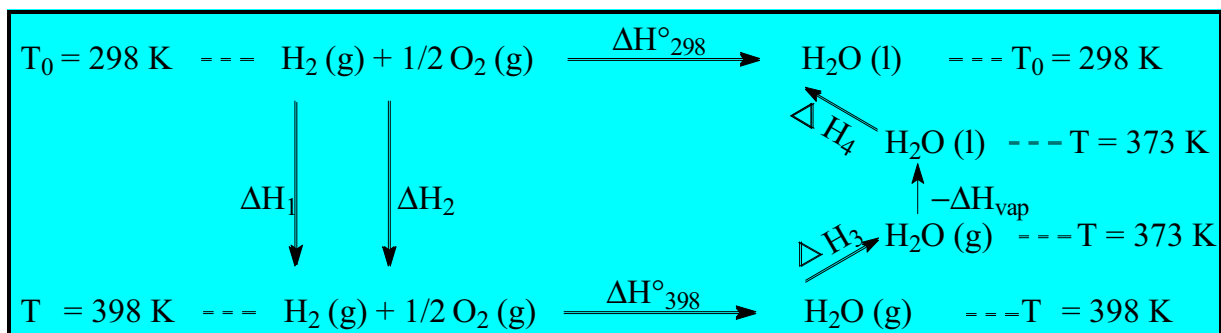
Remarques :

✓ Si des changements de phase ont lieu entre T_0 et T , il faudrait en tenir compte dans l'expression de la loi de Kirchhoff.

Exemple : Soit la réaction $\text{H}_2 (\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{l})$;

Donner l'expression littérale de ΔH°_{398} en fonction de ΔH°_{298} .

Entre 298 et 398 K, il se produit une vaporisation de l'eau. Le cycle global est représenté par :



Loi de Hess : $\Delta H^\circ_{298} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H^\circ_{398} + \Delta H_3 - \Delta H_{\text{vap}} + \Delta H_4$

$$\Delta H^\circ_{398} = \Delta H^\circ_{298} + \Delta H^\circ_{\text{vap}} + \int_{298}^{373} C_{p, \text{H}_2\text{O}(\text{l})} dT + \int_{373}^{398} C_{p, \text{H}_2\text{O}(\text{g})} dT - \int_{298}^{398} [C_{p, \text{H}_2(\text{g})} + \frac{1}{2} C_{p, \text{O}_2(\text{g})}] dT$$

✓ La loi de Kirchhoff devient, à volume constant :

$$\Delta U^\circ_T = \Delta U^\circ_{T_0} + \int_{T_0}^T (\sum \nu_i C_{v_i}) dT$$