

# **Chapitre III**

## **Introduction à la Thermodynamique**

**-Partie 3-**

**Enseignant : Ismail DAOUD**

#### 4. Application du 1<sup>er</sup> principe à la chimie (Thermochimie) :

La thermochimie est l'application du premier principe aux réactions chimiques isothermes et isobares.

##### 4.1. Chaleur de réaction

Dans le cas général où les réactions chimiques sont effectuées à volume constant ou à pression constante, la quantité de chaleur absorbée ne dépend que de l'état initial et l'état final.

Cette propriété permet de calculer la quantité de chaleur mise en jeu dans certaines réactions où elle n'est pas accessible à la mesure directe.

a. La chaleur de réaction à volume constant  $Q_v$  est égale à la variation d'énergie interne :

$$Q_v = \Delta U = U_2 - U_1$$

b. La chaleur de réaction à pression constante  $Q_p$  est égale à la variation d'enthalpie :

$$Q_p = \Delta H = H_2 - H_1$$

L'enthalpie d'un système est une fonction d'état définie par la relation :

$$H = U + PV$$

**Relation entre  $Q_v$  et  $Q_p$  :**

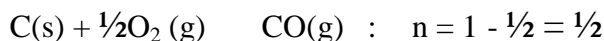
Appliquons la relation des gaz parfaits :  $PV = nRT \Leftrightarrow P \cdot V = n \cdot RT$ .

Où  $n$  : représente seulement la variation du nombre de moles gazeux entre l'état initial et l'état final ; soit :  $n = n(\text{g, produits}) - n(\text{g, réactifs})$

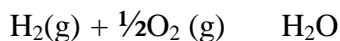
$$H = U + (n)_{\text{gaz}} \cdot RT$$

$$\text{Soit : } Q_p = Q_v + n \cdot RT$$

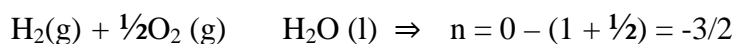
**Exemple 1 :**



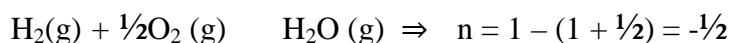
**Exemple 2 :**



- Au-dessous de 100 °C, on obtient de l'eau liquide, on a donc :



- Au-dessus de 100 °C, on obtient de la vapeur d'eau:



**Remarque :**

Il faut faire très attention à la température à laquelle se fait l'expérience. Il est aussi nécessaire de préciser les conditions dans lesquelles ces réactions sont effectuées; on définit donc *un état standard*.

Un corps est à **l'état standard** lorsqu'il est pris à l'état pur, sous la pression d'une atmosphère (1atm) et à la température standard de 25 °C. L'enthalpie standard de la réaction est notée ; ( $H^0_{298}$ ) ceci représente donc la variation d'enthalpie d'une réaction effectuée à la température de 298 K ainsi que les réactifs et les produits sont pris dans leurs états standards à 298 K.

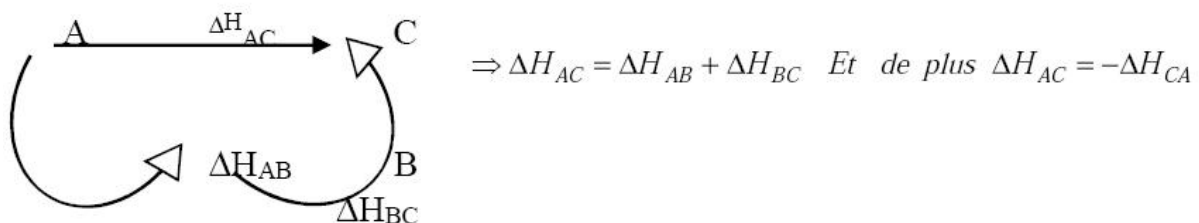
$$\text{Soit : } Q_p = Q_v + n.RT$$
$$H^0_{R(298)} = U^0_{R(298)} + (n)_{\text{gaz}}.RT$$

**4.2. Enthalpie de réaction**

Le fondement de la thermochimie est l'équation  $Q_p = H$ , qui fournit une fonction d'état mesurable expérimentalement, reliée à l'énergie du système. Elle étudie la capacité qu'ont les molécules d'emmagasiner de l'énergie et de l'échanger avec d'autres molécules dans les processus physiques, ainsi que la production ou l'absorption d'énergie au cours des réactions physiques et chimiques.

Puisque H ne dépend que des états initial et final, on pourra calculer H pour n'importe quelle réaction, simplement en construisant un chemin de l'état initial à l'état final composé d'étapes élémentaires pour lesquelles le changement d'enthalpie est connu.

**Exemple :**



**Remarque :**

➤ Le changement d'enthalpie lors d'un processus chimique, par exemple :  $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$  est nul, puisque les états initial et final sont identiques :

$$\Delta H_{ABCA} = \Delta H_{AB} + \Delta H_{BC} + \Delta H_{CA} = 0$$

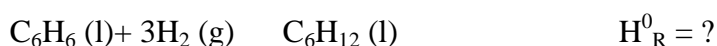
➤ La réaction de formation peut être une réaction endothermique  $\Rightarrow$  si  $H_R^0 > 0$  (c'est-à-dire : absorbé la chaleur), ou une réaction exothermique  $\Rightarrow$  si  $H_R^0 < 0$  ((c'est-à-dire : dégagé la chaleur).

#### 4.2.1. Enthalpie standard de réaction

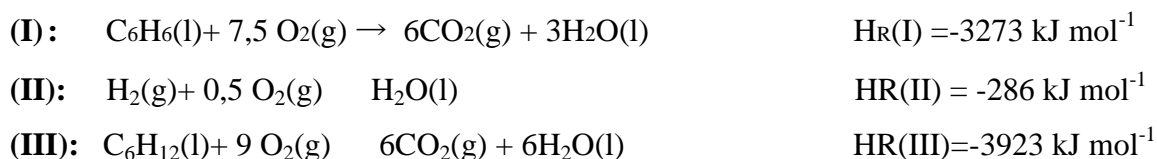
L'état standard est distingué par le symbole « ° ». Lorsqu'une réaction se réalise dans les conditions où les réactifs et les produits sont à l'état standard, on parle « d'enthalpie standard de réaction » notée :  $H_R^0$

Ainsi, l'enthalpie standard d'une réaction s'écrit :  $H_T^0$  si  $T = 298K$  ; on écrit :  $H_{298}^0$

#### Exemple :



Admettons que nous connaissions les enthalpies de réactions :



La réaction demandée peut être obtenue en combinant : **(I)** + 3\***(II)** + inversant **(III)**.

$$\text{Donc: } H_R^0 = H_R(I) + 3 H_R(II) - H_R(III)$$

$$H_R^0 = -3273 - 3*286 + 3923 = -208 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

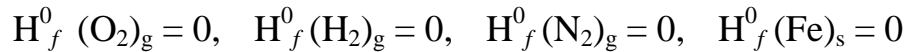
$H_R^0 < 0 \Rightarrow$  Une réaction exothermique.

Pour déterminer l'enthalpie standard d'une réaction chimique, il suffit de disposer de quelques réactions chimiques intermédiaires, ou bien la loi de Hess développée dans le paragraphe suivant.

#### 4.2.2. La loi de Hess

Par définition, on appelle enthalpie standard de formation d'un corps dans un état physique donné, la variation d'enthalpie correspondante à la réaction de sa formation dans les

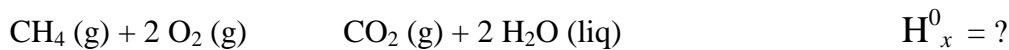
conditions standards d'une mole de ce corps à partir des corps simples pris également dans les conditions standards et symbolisés par  $H_f^0$ , elle est nulle pour un corps simple tel que :



Son unité SI est le :  $KJ.mol^{-1}$

**Exemple 1:**

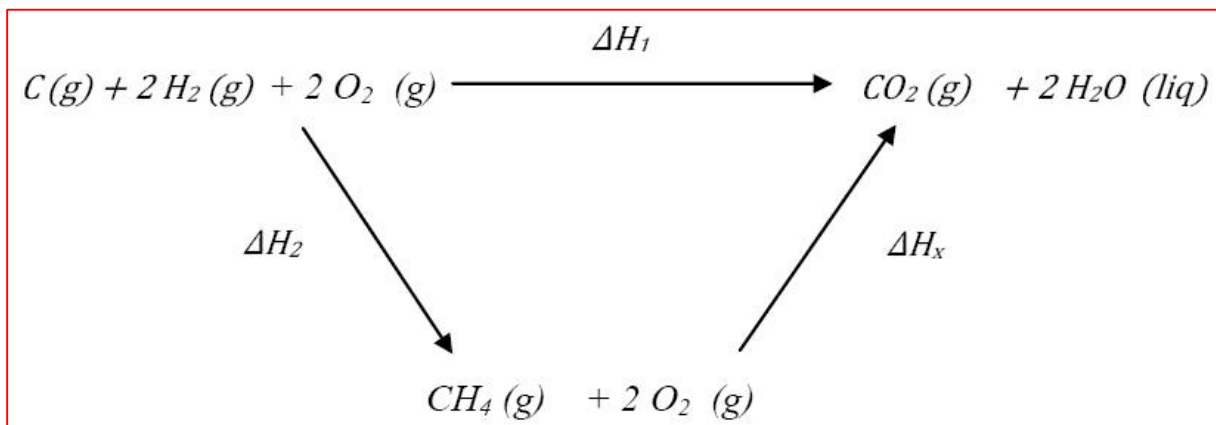
On veut calculer  $H_R^0$  de la réaction suivante en utilisant d'autres réactions chimiques:



Sachant que:



En utilisant les trois réactions, on aura :



Donc on faisant un bilan énergétique on aura :

$$H_1 = H_2 + H_x \Rightarrow H_x = H_1 - H_2$$

Or on a :  $H_1 = H_f^0(CO_2)(g) + 2 H_f^0(H_2O)(liq)$

Et :  $H_2 = H_f^0(CH_4)(g)$

Donc:  $H_x = H_1 - H_2 = H_f^0(CO_2)(g) + 2 H_f^0(H_2O)(liq) - H_f^0(CH_4)(g)$

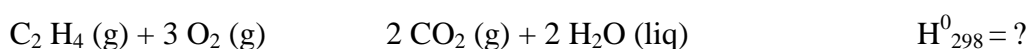
Donc, à partir de cette équation on remarque que l'enthalpie standard d'une réaction chimique  $H^0_R$  peut être aussi est égale à la somme des enthalpies de formation des produits moins celles des réactifs qu'on peut exprimer par la relation générale suivante dite la **Loi de HESS**.

$$H^0_{R(298)} = H^0_f(\text{Produits}) - H^0_f(\text{Réactifs})$$

**R** : Sans oublier les coefficients stœchiométriques des produits et réactifs de la réaction.

**Exemple 2 :**

Calculer l'enthalpie standard de la réaction suivante en appliquant la loi de Hess.



En appliquant la **Loi de HESS** :

$$H^0_{R(298)} = H^0_f(\text{Produits}) - H^0_f(\text{Réactifs})$$

$$H^0_{R(298)} = 2 H^0_f(CO_2)g + 2 H^0_f(H_2O)liq - 3 H^0_f(O_2)g - H^0_f(C_2H_4)g$$

Sachant que :  $H^0_f(O_2) = 0$  (corps simple)

On aura :  $H^0_{R(298)} = 2(-94.05) + 2(-68.32) - (12.50)$

$$H^0_{R(298)} = -0337.24 \text{ Kcal.mole}^{-1} < 0 \Rightarrow \text{Réaction exothermique}$$

Le tableau ci-dessous récapitule les enthalpies de formation de quelques composés dans un état physique donné et à l'état standard.

Réactif	Composé	$\Delta H^0_f$ (Kcal/mol)
$H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g)$	$H_2O(g)$	- 57,80
$H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g)$	$H_2O(l)$	- 68,30
$C(\text{gr}) + O_2(g)$	$CO_2(g)$	- 94,05
$C(\text{gr}) + \frac{1}{2} O_2(g)$	$CO(g)$	- 26,42
$C(\text{gr}) + 2H_2(g)$	$CH_4(g)$	- 17,89
$2C(\text{gr}) + 2H_2(g)$	$C_2H_4(g)$	12,50
$2C(\text{gr}) + 3H_2(g)$	$C_2H_6(g)$	- 24,82

#### 4.2.3. Loi de KIRCHOFF (variation de chaleur de réaction avec la température)

La chaleur absorbée à pression constante, par une mole d'un corps passant de la température T1 à T2 (état initial 1 à état final 2) est :

$$Q_p = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p \cdot dT$$

La chaleur absorbée dans le cas d'une réaction s'effectuant à volume constant est :

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

Les deux relations qui précèdent, écrites sous la forme ci-dessous constituent les relations de **Kirchhoff**.

$$\frac{dQ_v}{dT} = \frac{d(\Delta U)}{dT} = C_{v2} - C_{v1} = \Delta C_v$$

Et :

$$\frac{dQ_p}{dT} = \frac{d(\Delta H)}{dT} = C_{p2} - C_{p1} = \Delta C_p$$

Cv et Cp : différence des capacités calorifiques entre les produits finaux et initiaux, respectivement à V constant et P constante.

$$C_v = C_v(\text{Produits}) - C_v(\text{Réactifs}) \quad \text{et} \quad C_p = C_p(\text{Produits}) - C_p(\text{Réactifs})$$

**R** : Sans oublier les coefficients stœchiométriques des produits et réactifs de la réaction.

L'intégration de l'équation de **KIRCHOFF** donne :

$$\Delta H_R(T_2) = \Delta H_R(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p \, dT \qquad \Delta U_R(T_2) = \Delta U_R(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_v \, dT$$

#### Remarque :

Si Cp (ou Cv) varie notamment avec T.

- Si  $C_p = f(T)$  ;  $\Delta C_p = a + b.T + c.T^2 + \dots$

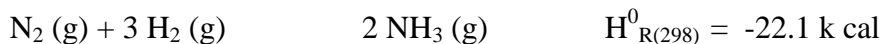
$$\Delta H_{R(T_2)} = \Delta H_{R(T_1)} + \left( a \int_{T_1}^{T_2} dT + \int_{T_1}^{T_2} bT dT + \int_{T_1}^{T_2} c T^2 dT \right)$$

- Si  $C_p \neq f(T)$  ;

$$\Delta H_{R(T_2)} = \Delta H_{R(T_1)} + \Delta C_p \int_{T_1}^{T_2} dT$$

**Exemple :**

Calculer la variation d'enthalpie de la réaction suivante à la température 500 °C.



Sachant que :  $C_p (N_2) = 3 C_p (H_2) = 7.3 \text{ cal/mol.K}$ ;  $C_p (NH_3) = 8.2 \text{ cal/mol.K}$

On applique la loi de **KIRCHOFF** :

$$\Delta H_{R(T_2)} = \Delta H_{R(T_1)} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

Dans ce cas :  $C_p = 2 C_p (NH_3) - C_p (N_2) - 3C_p(H_2)$  ; ( $C_p = f(T)$ )

Donc :  $H^0_{R(500)} = H^0_{R(298)} + (2 C_p (NH_3) - C_p (N_2) - 3C_p(H_2)) (T_2 - T_1)$

$$C_p = 2(8.2) - 7.3 - 3 (7.3) = -12.8 \text{ cal/mol.K}$$

$$H^0_{R(500)} = -22.1 + (-12,8.1/1000) (500-298)$$

$$\Rightarrow H^0_{R(T_2)} = - 24.68 \text{ Kcal}$$



