

# Partie 02: Thermodynamique Chimie

*Les problèmes qui intéressent les chimistes concernant la transformation de la matière qui est liée à la consommation ou à la production de l'énergie. Pour comprendre les relations qui existent entre matière et énergie, il est naturel de se tourner vers la thermodynamique qui est devenue la science des **transformations de l'énergie et de la matière**.*

La thermodynamique tente de prévoir la transformation de la matière dans des conditions données: peut-elle évoluer spontanément? Jusqu'où la transformation peut-elle se faire ?

Pour pouvoir répondre à ces questions la thermodynamique s'appuie avant tout sur la description rigoureuse de la réalité observable, c'est-à-dire de l'état de la matière en fonction d'un certain nombre de paramètres physiques caractéristiques, elle étudie les transformations de la matière (physiques chimiques ou biochimiques) du point de vue des variations et des échanges de matières qui les accompagnent.

L'esprit de la thermodynamique est en particulier. C'est pourquoi, avant d'entrer directement dans le vif du sujet, nous présenterons son langage et ses modes de raisonnement en donnant les définitions et les notions propres à la thermodynamique.

## II.1. Notion d'un Système et le milieu extérieur

En thermodynamique, l'objet à étudier est appelé un **système** et l'**environnement** entouré par ce système est dite **milieu extérieur** (système **extérieur**), avec qui il s'échange de la matière ou de l'énergie pendant sa **transformation**. L'ensemble du système et son environnement forment ce qu'on appelle l'**univers**.



$$\text{Système} + \text{milieu (extérieur)} = \text{Univers}$$

**Exemple :** L'étude de la fusion d'un solide :

- ✚ Le système est constitué par l'échantillon de matière soumis à l'observation (solide, puis formé d'un mélange d'un liquide/solide et enfin totalement solide).
- ✚ Le bécher contenant l'échantillon fait partie du système.
- ✚ Le reste (four, Thermostat, atmosphère....) constitue l'environnement ou bien le milieu extérieur.

### II.1.2. Echange de La Matière et de L'énergie entre un Système et le milieu externe.

Le système et son environnement peuvent s'échanger de la matière ainsi que de l'énergie sous forme de chaleur de travail mécanique, électrique (électrochimie), de rayonnement (photochimie).

*On se limite dans notre étude aux échanges de matières, de chaleur et de travail.*

Un système peut être ouvert, fermé ou isolé et chacun de ces termes à un sens précis.

#### II.1.2.a. Système Ouvert :

Il peut échanger avec son milieu extérieur de la matière et de l'énergie. *Exemple* Un feu de bois.



### II.1.2.b. Système Fermé :

N'échange pas de la matière avec son milieu extérieur mais il peut échanger de l'énergie.

*Exemple* Le circuit d'un fluide d'un réfrigérateur, (Chauffage).

### II.1.2.c. Système Isolé :

Il n'échange avec son milieu externe ni de la matière ni de l'énergie.

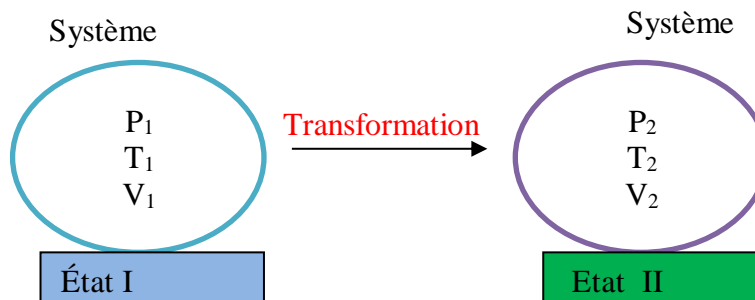
*Exemple* Un réacteur clos, de volume invariable et isolé thermiquement.

*Il est impossible de réaliser un système isolé en pratique.*

**Question :** Voici quelques exemples d'un système : arbre, une voiture, un récepteur de télévision, une marmite sous pression.

### II.1.3. Transformation d'un système

Lorsqu'un système se transforme, les grandeurs qui caractérisent son état d'équilibre varient du fait de la transformation : on dit que le système passe d'un état initial à un autre dit final.



#### II.1.3.a. Transformation physique, transformation chimique :

Certaines transformations ne modifient que les variables d'état du système ou encore l'état de système sans modifier sa composition, on parle d'une **transformation physique**.

D'autres transformations modifient la composition chimique du système. Ce sont des **transformations chimiques**. Pour l'étudier on est alors amené à modéliser cette transformation en écrivant un bilan stœchiométrique décrivant une réaction chimique.

Exemple Fusion de la glace en eau liquide (Transfer physique), décomposition de l'eau en H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> (Transfer chimique).

#### II.1.3.b. Transformation adiabatique, isotherme, isobare et isochore :

Si une transformation est réalisée de telle sorte que le système ne peut pas échanger de chaleur avec le milieu externe, cette transformation est dite **adiabatique**. La chaleur qu'elle produit, ou absorbé, ne peut alors être cédée ou emprunter qu'au système lui-même, dont la **température varie nécessairement**.

Si un système se transforme sans modification d'un variables d'état du système : on parle alors de transformation **isotherme** ( $T = \text{constante}$ ), **isobare** ( $P = \text{constante}$ ) et **isochore** ( $V = \text{constante}$ ).

- Transformation **isobare** ( $p = \text{cte}$ ) : la pression du système reste constante lors de la transformation.
- Transformation **isochore** ( $V = \text{cte}$ ) : le volume du système reste constant lors de la transformation.
- Transformation **isotherme** ( $T = \text{cte}$ ) : la température du système reste constante lors de la transformation.
- Transformation **adiabatique** ou ( $Q = 0$ ) : aucune chaleur n'est échangée avec l'extérieur : la transformation est très rapide et/ou calorifugée



### II.1.3.c. Transformation réversible – Transformation irréversible

Les transformations sont souvent possibles dans un sens et dans le sens opposé.

**Exemple :** Fusion et solidification, chauffage d'un corps et son refroidissement.

Le terme réversible s'applique à une transformation qui se fait dans les deux sens et en outre qui est réalisée dans des conditions particulières. La réversibilité thermodynamique exige qu'au cours de la transformation, le système passe par une infinité d'état d'équilibres intermédiaires, différents peu entre eux. Dans ces conditions, les deux transformations opposées passent par les mêmes états d'équilibres, mais dans un ordre qui est inversé. Par contre une réaction irréversible est une réaction qui s'effectue dans un seul sens.

### II.1.4. Gaz Parfait

Le **gaz parfait** est un modèle thermodynamique décrivant le comportement des gaz réels à basse pression. Ce modèle a été développé du milieu du XVII<sup>e</sup> siècle au milieu du XVIII<sup>e</sup> siècle et formalisé au XIX<sup>e</sup> siècle. Il est fondé sur l'observation expérimentale que tous les gaz tendent vers ce comportement à pression suffisamment basse, quelle que soit la nature chimique du gaz, ce qu'exprime la loi d'Avogadro, énoncée en 1811 : la relation entre la pression, le volume et la température est, dans ces conditions, indépendante de la nature du gaz. Cette propriété s'explique par le fait que lorsque la pression est faible, les molécules de gaz sont suffisamment éloignées les unes des autres pour que l'on puisse négliger les interactions électrostatique qui dépendent, elles, de la nature du gaz (molécules plus ou moins polaires). De nombreux gaz réels vérifient avec une excellente approximation le modèle du gaz parfait dans les conditions normales. C'est le cas des gaz principaux de l'air, le diazote et le dioxygène. On appelle un gaz parfait un gaz hypothétique qui a pour équation d'la relation :

$$PV = nRT$$

Où :

**P**: est la pression du gaz exprimée en Pascal (atm);

**V**: est le volume occupé par le gaz exprimé en mètre cube (l);

**T**: la température thermodynamique exprimée en Kelvin (°K); 0°C correspond à 273,15°K;

**n**: est le nombre de moles du gaz;

**R**: est la constante des gaz parfaits, exprimée en joules par degré et par mole ( $R = 0,082 \text{ L.atm.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ).

**Questions :**

- Déduire comment on a trouvé les valeurs et les unités de R suivantes :

$$R = 0,082 \text{ L.atm.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} = 8,314 \text{ Pa.m}^3 \cdot \text{K}^{-1}.\text{mol}^{-1}; [\text{Pa} = 1 \text{ N/m}^2 = 1 \text{ J/m}^3]$$

$$R = 1,987 \text{ Cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

- Calculer le volume V occupé par une mole d'un gaz parfait (proposition d'Avogadro).

*En réalité un gaz parfait n'existe pas ; c'est un modèle théorique idéale.*

#### II.1.4.1. Description d'un gaz parfait

Sur les plans macroscopiques, on appelle gaz parfait tout gaz vérifiant simultanément :

##### II.1.4.1.a. Loi de Boyle-Mariotte:

À **température constante**, le produit de la pression  $p$  par le volume  $V$  :  $pV$  est considéré comme constant lorsque la pression est faible ;

**II.1.4.1.c. Loi De Charles :** est une des lois de la thermodynamique. Elle relie la pression et la température d'un gaz tenu dans un volume constant,  $V = c^{\text{te}}$ .

##### II.1.4.1.d. Loi de gay-lussac:

À volume constant, la pression est proportionnelle à la température ;



#### II.1.4.1.e. Loi de Dalton :

La pression totale exercée par un mélange de gaz est égal à la somme des pressions que chaque gaz exercerait s'il était seul.

Sur le plan microscopique, la théorie cinétique des gaz permet de retrouver ce comportement de gaz parfait : un gaz parfait est un gaz dont les molécules n'interagissent pas entre elles en dehors des chocs et dont la taille est négligeable par rapport à la distance intermoléculaire moyenne. L'énergie du gaz parfait est donc la somme de l'énergie cinétique du centre de masse des molécules et de l'énergie interne de chaque molécule (rotation, oscillation). Lorsque ces deux énergies sont proportionnelles, on a le Gaz parfait de Laplace.

#### II.1.5. Etat d'un système

L'état d'un système est déterminé par des variables qui le caractérisent à chaque instant.

Exemple : la pression P, la température T et le volume V sont des variables d'état.

##### II.1.5.1. Etat d'équilibre :

On dit qu'un système est en équilibre lorsque toutes ses variables d'état demeurent constantes au cours du temps.

##### II.1.5.1.1. Les variables d'état

##### II.1.5.1.2. Définition d'une variable d'état

Elles permettent de définir l'état d'un système à l'échelle macroscopique :

- ✓ la pression P en Pa
- ✓ la température T en K
- ✓ le volume V en m<sup>3</sup>
- ✓ la masse m en g



Unité : MKSA

De nombreuses variables sont reliées entre elles ce qui induit de nouvelles variables d'état telle que le nombre de mole n, la concentration, la fraction molaire, la densité....

##### II.1.5.1.3.1. Première loi de Joule

L'énergie interne U d'un gaz parfait ne dépend que de la température :  $U = f(T)$

**1<sup>er</sup> Principe** :  $dU = \delta W + \delta Q$

$$\delta W = - PdV$$

$$\delta Q = mC_vdT + ldV$$

$$\Delta U = m C_v \Delta T \text{ avec } C_v = \text{cste}$$

U est donc fonction uniquement de T :  $U = f(T)$

Si la transformation est isochore :  $dV = 0$

La variation de l'énergie interne est égale à la chaleur échangée entre le système et le milieu extérieur à volume constant.

$$\Delta U = Q_v$$



### II.1.5.1.3.2. Deuxième loi de Joule

L'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température.  $dU = \delta Q + \delta W$

$$\delta W = -PdV$$

$$dU = m C_p dT + h dP - PdV$$

On montre que pour un gaz parfait :  $h = -V$

$$dU = m C_p dT - V dP - PdV$$

$$= m C_p dT - d(PV)$$

$$dU + d(PV) = m C_p dT$$

**La fonction  $U + PV$  est appelée enthalpie  $H$ .**

$$H = U + PV$$

L'enthalpie  $H$  est donc fonction uniquement de la température :  $H = f(T)$

Si la transformation est isobare :  $dP = 0$

La variation d'enthalpie est égale à la chaleur échangée entre le système et le milieu extérieur à pression constante :

$$\Delta H = Q_p$$

### II.1.5.1.3.3. Formule de Robert Mayer

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

$$dH = m C_p dT \text{ et } dU = m C_v dT$$

$$PV = n RT \quad d(PV) = n R dT$$

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

$$m(C_p - C_v) = n.R$$

$$\frac{m}{n}(C_p - C_v) = R$$

$$n = \frac{m}{M} \text{ est la masse molaire}$$

$$C_p - C_v = R \dots\dots\dots (\text{Relation de Robert Mayer})$$

### II.1.5.2. Variables extensives et intensives

Une **variable extensive** est une variable qui est proportionnelle à la quantité de matière du nombre de moles :  
masse, nombre de mole, volume, l'entropie, l'enthalpie  
Inversement. Une **variable intensive** ne dépend pas de la quantité de matière du système : température, pression, potentiel rédox, masse volumique, indice de réfraction...

### II.1.5.3. Les fonctions d'état

Ce sont des fonctions qui ont pour variables des variables d'état. Elles ont la particularité de ne dépendre uniquement de l'état initial et de l'état final quel que soit le chemin utilisé. Elles sont extensives.



Parmi les fonctions d'état l'on a l'enthalpie  $H$ , l'énergie interne  $U$ , l'entropie  $S$ , l'enthalpie libre  $G$ , le travail  $W$ .

#### II. 1.5.4. Equation d'état.

Les variables d'état qui caractérisent un système ne sont pas toutes indépendantes. On appelle **équation d'état** la relation qui les lie entre elles : pour un gaz :  $f(p, V, N, T) = 0$  ; pour un fil :  $g(F, L, T) = 0$  où  $L$  est la longueur du fil, et  $F$ , la force extérieure appliquée.

### II.2. Enonce du 1<sup>er</sup> principe en thermodynamique.

« L'énergie se conserve, elle ne peut être ni créée ni détruite. »

La variation d'énergie interne du système entre les deux états d'équilibre notés 1 et 2 est égale à la somme algébrique des quantités d'énergie mécanique  $W$  (travaux des forces extérieures appliquées au système) et calorifique  $Q$  (quantité de chaleur) reçues du milieu extérieur.

Ce que l'on écrit symboliquement

$$U(V_2, T_2) - U(V_1, T_1) = W_{1 \rightarrow 2} + Q_{1 \rightarrow 2}$$

#### II.2.1. Premier principe de la thermodynamique :

Selon le premier principe de la thermodynamique, lors de toute transformation, il y a **conservation de l'énergie**.

Dans le cas des **systèmes thermodynamiques fermés**, il s'énonce de la manière suivante :

« Au cours d'une transformation quelconque d'un système fermé, la variation de son énergie est égale à la quantité d'énergie échangée avec le milieu extérieur, sous forme de chaleur et sous forme de travail. »

##### II.2.1.1. Expression dans le cas d'un système quelconque

La variation de l'énergie d'un système qui subit une transformation peut s'exprimer selon la relation suivante :

$$\Delta E = \Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p = W + Q$$

- $\Delta E$  est la variation totale d'énergie du système.
- $\Delta U$  est la variation de l'énergie interne du système ; c'est-à-dire son énergie propre correspondant aux énergies cinétiques et potentielles microscopiques, des particules qui le constituent.
- $\Delta E_c$  est la variation de l'énergie cinétique à l'échelle macroscopique (mouvement du système dans un référentiel donné).
- $\Delta E_p$  est la variation de l'énergie potentielle à l'échelle macroscopique, du système en interaction avec des champs gravitationnels ou électro-magnétiques.



- **W** est la partie de l'énergie qui correspond au travail échangé avec le milieu extérieur. Le travail n'est pas une fonction d'état mais un mode de transfert ordonné d'énergie entre le milieu extérieur et le système.
- **Q** est la quantité d'énergie mise en jeu sous forme de chaleur. Elle est transmise essentiellement par trois processus d'échange thermique : conduction thermique, convection, rayonnement. La chaleur n'est pas non plus une fonction d'état mais un mode de transfert d'énergie microscopique désordonné. C'est en quelque sorte un transfert d'agitation thermique entre le système et le milieu extérieur, qui est par nature désordonné.

*En clair, pour que l'énergie d'un système varie, il faut qu'il y ait un échange d'énergie entre celui-ci et le milieu extérieur, que ce soit sous la forme de travail, de chaleur, ou des deux à la fois.*

### II.2.1.2. Cas des systèmes thermodynamiques.

Lorsque les systèmes sont au repos à l'échelle macroscopique, ce qui est en général le cas pour les transformations thermodynamiques affectant des systèmes physico-chimiques, les énergies cinétique  $E_c$  et potentielle  $E_p$  restent constantes et seule l'énergie interne  $U$  du système varie (par exemple : un réacteur chimique, un calorimètre...).

#### II.2.1.2.1. Le premier principe s'écrit alors : $\Delta U = W + Q$

Il existe plusieurs sortes de transfert ordonné d'énergie : travail des forces de pression,  $W_{fp}$  ; travail électrique fourni lors d'une réaction électrochimique de pile ou par rayonnement,  $W'$ .

Le travail induit par les forces de pression correspond à la forme de travail la plus courante rencontrée en thermodynamique classique, il s'exprime sous la forme différentielle suivante :

$$\delta W_{fp} = - p_{ext} dV$$

Le signe (-) tient compte du fait que lors d'une détente il y a augmentation de volume ( $dV > 0$ ) et le système fournit dans ce cas, du travail au milieu extérieur ; travail compté négativement d'après la règle des signes.

$p_{ext}$  étant la pression du milieu extérieur,

$dV$  étant une variation infinitésimale de volume du système qui correspond sur un plan mathématique à la différentielle du volume.

Expression différentielle du premier principe :  $dU = \delta Q - p dV + \delta W$

#### Remarque :

*Les expressions  $\Delta W_{fp}$  et  $\Delta Q$  employées pour exprimer les formes différentielles du travail et de la chaleur, signifient que ces grandeurs ne sont pas des fonctions d'état et donc que leur différentielle n'est pas exacte.*



Au cours d'une transformation quelconque d'un système fermé, la **variation** de son **énergie** est égale à la **quantité d'énergie échangée** avec le milieu extérieur, sous forme de **chaleur** et sous forme de **travail**,

Donc il est possible de l'écrire sous la forme :  $dU = dQ + dW$

**dU**: Est l'énergie interne du système

**dQ**: La quantité de chaleur échangée.

**dW**: Le travail échangé.

### **L'énergie interne**

Chaque système dans un état d'équilibre possède une énergie dite énergie interne U. Cette énergie se manifeste lors d'une transformation quelconque.

*Exemple* Un ressort à l'état d'équilibre.

### **Convention du signe**

La variation d'énergie du système liée à sa transformation est comptée algébriquement selon le sens dans lequel se fait l'échange d'énergie.

- Énergie reçue par le système est comptée positive et il sera le même pour le travail et la quantité de chaleur.  $dU = dQ + dW$

- Énergie fournie par le système est comptée négative  $dU = dQ - dW$

#### **II.2.1.2.2. Chaleur :**

Une autre manière de faire subir une transformation à un corps : on le chauffe.

1 calorie (ca) : quantité de chaleur nécessaire pour faire passer 1 g d'eau de 14,5 °C à 15,5 °C (sous pression atmosphérique).

Les expériences de Joule ont prouvé l'équivalence mécanique de la chaleur qui s'interprète comme une énergie sous forme d'agitation désordonnée. 1 ca = 4,1855 J.

Au passage, il est parfois utile de savoir que la constante des gaz parfaits vaut approximativement

$$R = 2 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}.$$

Un système qui reçoit de la chaleur peut réagir de plusieurs façons, sa température augmente ou son volume peut augmenter, et son état peut être aussi changé.

La chaleur reçue par un système peut donc provoquer une variation de la température du système dans ce cas on observe une relation de proportionnalité entre la chaleur et la variation de la température.

$$dQ = C dT$$

Avec C est la capacité calorifique du système exprimé en J.K<sup>-1</sup>. Elle dépend aussi de la quantité de matière de système (masse m ou nombre de mole n). On peut la définir comme : **C<sub>m</sub> ou C<sub>n</sub>**.

$$\text{Avec } C = m C_n \text{ et } C = n C_m$$

$$dQ = n C_m dT = m C_n dT$$





- Si le système est à l'état gazeux il faut préciser la façon dont la chaleur est reçue par le système:
  - $dQ_v = C_v dT$  si la chaleur est reçue à volume constant.
  - $dQ_p = C_p dT$  si la chaleur est reçue à pression constante.

$C_v$ ,  $C_p$  sont les capacités calorifiques à volume et à pression constantes respectivement (dans le cas des phases condensées ou liquides  $C_p = C_v = C$ ).

### II.2.1.2.2.1. Chaleur latente de changement de phase

Dans les processus avec **changement de phase** si la pression est fixée la température l'est aussi; l'apport de chaleur sert à faire passer une fraction du corps d'une phase à l'autre (du solide au liquide dans la fusion ; du liquide au gaz dans l'ébullition).

On définit alors **la chaleur latente de changement de phase** comme la différence d'enthalpie du système dans la phase finale du changement d'état (2) moins l'enthalpie dans la phase initiale du changement d'état (1) rapportée à l'unité de masse :

$$L = \frac{H_2 - H_1}{m} \text{ en } \text{J.kg}^{-1}$$

Par exemple, la chaleur latente de fusion de la glace sous la pression atmosphérique est égale à la différence entre l'enthalpie d'un kilogramme d'eau liquide (à 0°C et à la pression atmosphérique) et l'enthalpie d'un kilo de glace (dans les mêmes conditions). Cette quantité vaut :

$$L = 330 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

### II.2.1.2.3. Le travail

Pour expliquer le phénomène d'échange du travail ; l'exemple d'un piston est le plus souvent.

#### II.2.1.2.3.a. Travail des forces de pression

Avec une pression extérieure fixe  $P_{\text{ext}}$ , le piston s'étant déplacé de  $dx$ ,

alors les forces de pression ont fourni au système un travail  $\delta W = -P_{\text{ext}} dV$

Toujours prendre la convention :  $\delta W$  travail reçu par le système

et  $dV = V_{\text{final}} - V_{\text{initial}}$

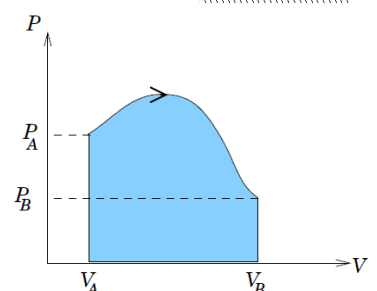
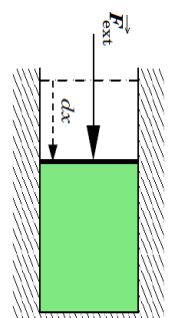
Pour une transformation finie d'un état A vers un état B cela donne

$$W = - \int_A^B P_{\text{ext}} dV$$

**Remarque** : il arrive très souvent que dans (1) et (2) on puisse faire

$P_{\text{ext}} = P$  (par exemple lors d'une transformation réversible).

Dans ce cas  $-W$  représente l'aire sous la courbe  $P(V)$  dans le **diagramme de Clapeyron**.





**Note :**

**CONVENTION :**

- $W > 0$  si le système reçoit effectivement du travail de l'extérieur.
- $Q > 0$  si le transfert calorifique se fait de l'extérieur vers le système.

**Exemple d'étude**

Un système est formé d'un gramme d'air. On suppose que l'air est un gaz parfait.

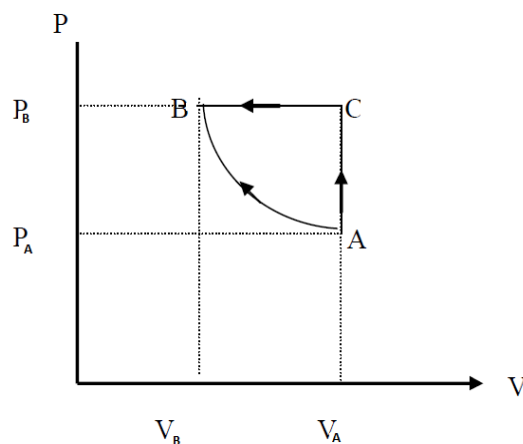
Nous envisageons deux chemins différents :

-1<sup>er</sup> chemin : une transformation isotherme A-B

-2<sup>ème</sup> chemin : une transformation isochore AC suivie d'une transformation isobare CB

On donne :  $T_A = 0^\circ\text{C}$  ;  $P_A = 10\text{ Pa}$  ;  $T_C = 320\text{ K}$  ;  $M = 29\text{g/mol}$  ;  $\gamma = 1,4$ .

**Diagramme de Clapeyron  $P=f(V)$**



Montrons que  $\Delta U$  ne dépend pas du chemin suivi, alors que  $W$  et  $Q$  en dépendent.



## II.3. Application du premier principe de la thermodynamique à la réaction chimique

### II.3.1. Thermochimie

#### II.3.1.1. Réaction chimique et énergie

Toutes les réactions chimiques sont associées à un échange d'énergie. De l'énergie peut être dégagée lors de la réaction ou au contraire consommée.

**Exemple :** La réaction de combustion du méthane ( $\text{CH}_4$ ) (gaz naturel), par exemple, dégage une quantité d'énergie équivalente à 890 kJ/mol de  $\text{CH}_4$  consommée.



Cette énergie dégagée peut prendre la forme de **chaleur** mais aussi de **travail** (mécanique, électrique, rayonnement...).

Au contraire, une réaction telle que celle qui prend place durant la photosynthèse des algues et des plantes vertes consomme de l'énergie. L'eau y est oxydée en oxygène, tandis que le gaz carbonique est réduit en hydrates de carbone. Dans ce cas, cette énergie, représentant 522 kJ/mol de  $\text{CO}_2$  consommée, est fournie aux réactifs (de manière très indirecte) sous forme de rayonnement (lumière). Cette réaction permet de stocker l'énergie lumineuse sous forme chimique. Les hydrates de carbone (sucres) sont en effet le carburant utilisé par la plupart des êtres vivants.



Une réaction chimique (comme tout autre processus) qui **dégage de l'énergie** est appelée **réaction exoénergétique**.

Une réaction qui **consomme de l'énergie** fournie aux réactifs sous quelque forme que ce soit est appelée **endoénergétique**.

#### II.3.1.1.a. Énergie interne U :

L'énergie globale caractérisant l'état d'un système est appelée énergie interne et est notée **U**. L'énergie interne ne dépend que des conditions (température, pression, ...) caractérisant l'état actuel d'un système chimique. Elle ne dépend pas de l'histoire des transformations subies. On dit qu'elle est une fonction d'état du système. Il est impossible de connaître la valeur absolue de U d'un système. On peut par contre déterminer une variation  $\Delta U$  de l'énergie interne lors d'une transformation d'un état initial (i) à un état final (f) :

$$\Delta U = U_f - U_i$$

On notera que, selon cette définition,  $\Delta U > 0$  pour un processus **endoénergétique** (accroissement de l'énergie interne du système), alors que  $\Delta U < 0$  pour un processus **exoénergétique** (abaissement de l'énergie interne par dégagement d'énergie).



Lorsqu'une transformation a lieu à volume constant (dans un récipient fermé), elle ne peut effectuer de travail de volume. En l'absence d'autres formes de travail échangé (électrique, par exemple)  $dw = 0$  et donc  $dU = Q_v$ . La variation de l'énergie interne devient égale à la chaleur échangée avec l'environnement.  $Q_v$  est appelée la chaleur de la transformation.

*L'énergie calorifique échangée lors d'une réaction chimique effectuée à  $V = C^te$ , correspond à la chaleur de la réaction à  $V = C^te$  donc  $Q_v = \Delta U$*

### II.3.1.1.b. Enthalpie de réaction chimique H :

Dans la majorité des cas toutefois, les transformations se déroulent à pression constante dans des récipients ouverts. Dans ce cas le volume peut varier et un travail mécanique être échangé. *La variation de l'énergie interne  $dU$  n'est plus égale à la seule chaleur.*

On définit une nouvelle **fonction d'état** du système appelée **enthalpie H** telle que:  $H = U + P.V$

$$dH = Q + dw + P.dV + V.dP$$

A  $P = C^te$  donc  $dP = 0$ . Si le seul travail fourni est celui de volume, on aura :

$dw = - P.dV$  et  $dH = Q_p$  (conditions isobares :  $P = C^te$ )

*L'énergie calorifique échangée lors d'une réaction chimique effectuée à  $P = C^te$ , correspond à la chaleur de la réaction à  $P = C^te$  donc  $Q_p = \Delta H$*

L'enthalpie d'un système est donc une mesure de l'énergie du système disponible sous forme de chaleur à pression constante. Un processus qui abaisse l'enthalpie d'un système sera appelé **exothermique** ( $\Delta H < 0$ ). Au contraire, un processus qui aboutit à une augmentation de l'enthalpie du système sera appelé **endothermique** ( $\Delta H > 0$ ).

### II.3.1.2. Capacité calorifique

La capacité calorifique spécifique  $C_p$  à pression constante d'une substance est la quantité de chaleur requise pour élever la température de 1 Kelvin (ou 1°C) par gramme de substance (ou par mole, si  $C_p$  est exprimée en unités molaires) :

$$C_p = \frac{1}{m} \cdot \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p$$

Lorsque la capacité calorifique d'une substance est connue, la chaleur dégagée ou au contraire consommée par une transformation de cette substance peut être simplement estimée par une mesure des températures initiale et finale du système soigneusement isolé thermiquement (conditions adiabatiques):



$$Q = m \cdot C_p \cdot (T_f - T_i) = m \cdot C_p \cdot \Delta T$$

Où **m** est la masse de substance et  $T_i$  et  $T_f$  les températures avant et après la transformation, respectivement.

Ou bien molaire **n** de substance et  $T_i$  et  $T_f$  les températures avant et après la transformation, respectivement.

$$Q = n \cdot C_p \cdot (T_f - T_i) = n \cdot C_p \cdot \Delta T$$

*Quelques exemples des capacités calorifiques :*

Matériau	Air	Eau (s)	Eau (l)	Eau (g)	Ethanol	Granit	Cuivre
$C_p$ [J·K <sup>-1</sup> ·g <sup>-1</sup> ]	1.01	2.03	4.18	2.01	2.42	0.80	0.38

### II.3.1.2.2. Enthalpie de vaporisation

L'élévation de la température d'un liquide jusqu'à sa température d'ébullition ne suffit pas pour impliquer sa vaporisation. A cette température, il faut en effet encore fournir de l'énergie au liquide pour vaincre les forces d'attraction intermoléculaires et libérer les molécules sous forme gazeuse.

La vaporisation est une transformation physique endothermique. La différence d'enthalpie par mole d'une substance entre l'état vapeur et l'état liquide est appelée **enthalpie de vaporisation**  $\Delta H_{vap}$ .

$$\Delta H_{vap} = H_{(vapeur)} - H_{(liquide)} > 0$$

Dans des **conditions standard**, soit à une pression  $P = 1$  atm et pour la substance pure, on parlera d'une **enthalpie standard** de vaporisation, notée  $\Delta H^\circ_{vap}$ .

### II.3.1.2.3. Fusion et sublimation

La fusion est également une transformation physique endothermique. La différence d'enthalpie par mole de molécules entre l'état liquide et l'état solide d'une substance est appelée **enthalpie de fusion**  $\Delta H_{fus}$  ( $\Delta H^\circ_{fus}$  dans les conditions standards).

$$\Delta H_{fus} = H_{(liquide)} - H_{(solide)} > 0$$

La transformation inverse à la **fusion**, soit la **congélation**, sera caractérisée par une enthalpie

$$\Delta H_{cong} = - \Delta H_{fus}.$$

Cette relation provient du fait que l'enthalpie est une fonction d'état. Une fusion suivie d'une congélation ramène le système dans le même état et le changement d'enthalpie global :

$$\Delta H = \Delta H_{fus} + \Delta H_{cong} = 0$$



Un solide fond à sa température de fusion lorsqu'on lui fournit de surcroît suffisamment d'énergie pour provoquer une violente vibration des molécules (ou des atomes) qui aboutit finalement à la destruction de la structure du solide et au roulement des particules les unes sur les autres dans l'état liquide.

La sublimation est la transformation directe d'un solide en gaz sans passage par l'état liquide.

L'**enthalpie de sublimation** sera donc, par analogie, la variation de l'enthalpie par mole de molécules entre l'état vapeur et l'état solide.

$$\Delta H_{\text{subl}} = H_{\text{(vapeur)}} - H_{\text{(solide)}} > 0$$

**Quelques exemples des Enthalpies de changement d'état :**

Substance	Formule	Point de Fusion [K]	$\Delta H_{\text{fus}}^{\circ}$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	Point d'ébullition [K]	$\Delta H_{\text{vap}}^{\circ}$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]
Acétone	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	177.8	5.72	329.4	29.1
Ammoniac	NH <sub>3</sub>	195.4	5.65	239.7	23.4
Argon	Ar	83.8	1.2	87.3	6.5
Benzène	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	278.6	10.59	353.2	30.8
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	158.7	4.60	351.5	43.5
Mercure	Hg	234.3	2.292	629.7	59.3
Eau	H <sub>2</sub> O	273.2	6.01	373.2	40.7 (44.0*)

*Ces valeurs correspondent à des conditions standard (P = 1 atm, substance pure).*

*Sans autre indication de température,  $\Delta H_{\text{fus}}^{\circ}$  et  $\Delta H_{\text{vap}}^{\circ}$  sont données respectivement aux températures des points de fusion et de vaporisation. \* valeur à T = 25°C.*

### II.3.1.2.3.a. Grandeurs standard :

Une grandeur standard est une grandeur relative à :

- Un constituant physico-chimique dans son état standard,
- Ou un système dont tous les constituants physico-chimiques sont dans leur état standard.

**Exemple :**  $H^{\circ}$  (H<sub>2</sub>O<sub>(g)</sub>, 25°C) est l'enthalpie molaire standard de l'eau gaz à 25°C ; c'est l'enthalpie molaire de l'eau gaz parfait sous 1 bar à 298 K.

*Les grandeurs molaires standard des constituants sont celles qui sont données dans les tables ; elles ne se rapportent pas nécessairement à l'état le plus stable du constituant à la température considérée sous la pression standard p<sup>°</sup>.*

### II.3.1.2.3.b. Approximation importante pour l'enthalpie et l'énergie interne

Avec une très bonne approximation, on peut écrire :

$$\Delta H_r = \Delta H^\circ_r$$

L'enthalpie de réaction est pratiquement égale à l'enthalpie standard de réaction.

De même :

$$\Delta U_r = \Delta U^\circ_r$$

Note : La grandeur standard de formation d'un élément dans son état standard de référence ou bien élément simple est nulle à toute température.

**Exemple :**  $\Delta H^\circ_f(\text{Cl}_2, \text{g}, 25^\circ\text{C}) = 0$  et  $\Delta H^\circ_f(\text{H}_2, \text{g}, 25^\circ\text{C}) = 0$ .

### I.3.1.2.4. Additivité des enthalpies

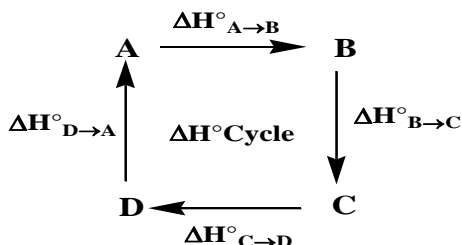
On note que le tableau de la page précédente ne contient pas les valeurs de l'enthalpie de sublimation.  $\Delta H^\circ_{\text{subl}}$  représente la variation d'enthalpie de l'état solide à l'état vapeur. Or, nous connaissons une suite de transformations dont la somme représente la même transformation globale **solide**  $\rightarrow$  **liquide**  $\rightarrow$  **vapeur**, soit une fusion suivie d'une vaporisation. Comme l'enthalpie est une fonction d'état, elle ne dépend pas du mécanisme ou du chemin de la transformation et donc :

$$\Delta H^\circ_{\text{subl}} = H^\circ(\text{vapeur}) - H^\circ(\text{solide}) = H^\circ(\text{vapeur}) - H^\circ(\text{liquide}) + H^\circ(\text{liquide}) - H^\circ(\text{solide}) = \Delta H^\circ_{\text{fus}} + \Delta H^\circ_{\text{vap}}$$

Un processus peut toujours être décomposé en une séquence de transformations physiques et/ou chimiques plus ou moins réalistes. L'enthalpie étant une fonction d'état, la variation de l'enthalpie globale sera toujours égale à la somme des enthalpies des étapes de transformation.

Lorsqu'un cycle de transformations ramène le système dans son état d'origine, la variation nette d'enthalpie sera globalement nulle.

$$\Delta H^\circ_{\text{cycle}} = \Delta H^\circ_{A \rightarrow B} + \Delta H^\circ_{B \rightarrow C} + \Delta H^\circ_{C \rightarrow D} + \Delta H^\circ_{D \rightarrow A} = 0$$



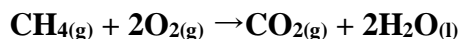
### II.3.1.2.5. Enthalpies de réaction

Les principes utilisés pour étudier les variations d'énergie des transformations physiques peuvent être appliqués à l'étude des réactions chimiques.

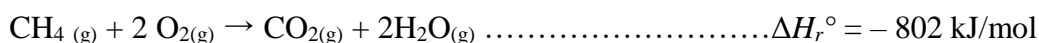




Considérons à nouveau la combustion du méthane. Admettons que la réaction se déroule à température constante  $T = 298 \text{ K}$ . Dans ce cas toute variation d'enthalpie sera due à la réaction chimique et non à un chauffage ou à un refroidissement.



Le calorimètre nous indique que la combustion de 1 mol de  $\text{CH}_4(\text{g})$  dégage une quantité de chaleur de 890 kJ à 298 K sous 1atm. Cela signifie que lorsque 1 mol de méthane et 2 mol d'oxygène réagissent entièrement à 298 K et que les produits ont restitué l'excès de chaleur en étant refroidis à 298 K, l'enthalpie du système a diminué de 890 kJ par mol de  $\text{CH}_4$  consommé. L'équation thermochimique s'écrit donc :



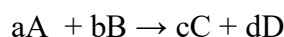
Dans la première équation l'eau formée est sous forme liquide. Dans la seconde,  $\text{H}_2\text{O}$  est sous forme de vapeur. Or nous avons vu que l'enthalpie de la vapeur d'eau est supérieure de  $44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  à celle de l'eau liquide à  $25^\circ\text{C}$ . Il en résulte que 88 kJ de plus (pour 2 mol  $\text{H}_2\text{O}$ ) restent stockés dans le système s'il se forme de la vapeur plutôt que de l'eau liquide. Si ces 2 mol  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  se condensent, les 88 kJ seront libérés sous forme de chaleur

### II.3.1.2.6.Loi de Hess

#### II.3.1.2.6.1.principe de calcul : loi de HESS

Si une équation de réaction est une combinaison linéaire d'autres équations de réactions d'indice « j », ses grandeurs standard de réaction  $\Delta_r X^\bullet$  ( $X : \Delta_r H^\circ, \Delta_r U^\circ, \Delta_r S^\circ, \dots\dots\dots$ ) se déduisent par la même combinaison linéaire de la grandeur standard de réaction  $\Delta_r X_j^\bullet$  de chacune des réactions composantes

Cette propriété a été mise en évidence expérimentalement pour les chaleurs de réaction et est connue de ce fait comme la loi de Hess. Elle est maintenant démontrée et constitue un théorème.



Réactifs

Produits

$$\Delta H_r^\bullet = \sum H^\bullet(\text{produits}) - \sum H^\bullet(\text{réactifs})$$

L'enthalpie standard de réaction  $\Delta H_r^\circ$  est la différence d'enthalpie entre les produits purs sous 1 atm et les réactifs purs à la même pression et à la même température.

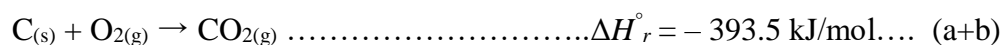
La température n'est pas spécifiée par les conditions standards.



Nous avons vu plus haut que l'enthalpie d'un processus physique global peut être exprimée comme la somme des enthalpies des différentes étapes. La même règle s'applique aux réactions chimiques. Dans ce contexte, on l'appelle la *loi de Hess*.

### Exemple :

L'oxydation du carbone en gaz carbonique :  $\text{C}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)}$  peut être considérée comme le résultat de deux étapes :



L'équation thermochimique globale est une combinaison linéaire des équations thermochimiques des différentes étapes d'une séquence réactionnelle.

### II.3.1.2.6.1. Enthalpies standard de formation

*Quelques exemples d'enthalpies standard de formation à  $T = 25^\circ\text{C}$*

Substance	$\Delta H_f^\circ [\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$	Substance	$\Delta H_f^\circ [\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$
$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	- 241.60	$\text{NO}_{(g)}$	+ 90.29
$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	- 285.58	$\text{NO}_{2(g)}$	+ 51.83
$\text{H}_2\text{O}_{2(l)}$	- 192.3	$\text{N}_2\text{O}_{4(g)}$	+ 9.6
$\text{NH}_3_{(g)}$	- 46.0	$\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$	- 87.8
$\text{OH}^{-}_{(aq)}$	- 229.73	$\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$	- 821.4
$\text{H}^{+}_{(aq)}$	0.0	$\text{Zn}^{2+}_{(aq)}$	- 152.2
$\text{CO}_{2(g)}$	- 393.3	$\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$	- 1668.2
$\text{CO}_{(g)}$	- 110.4	$\text{CaO}_{(s)}$	- 634.9
$\text{C}_{(\text{diamante})}$	+ 2.1	$\text{Ca(OH)}_{2(s)}$	- 985.6

### II.3.1.2.6.2. Enthalpies standard de formation



La loi de Hess permet de prévoir les **enthalpies de réactions** ( $\Delta H^\circ_r$ ) qu'on ne peut pas mesurer directement au laboratoire. Elle permet également de définir une référence pour l'enthalpie de n'importe quelle substance. On définit l'**enthalpie standard de formation** ( $\Delta H^\circ_f$ ) d'une substance comme l'enthalpie standard de la réaction formant une mole de la substance à partir de ses éléments constitutifs dans leur forme simple la plus stable.

### Exemple :

L'enthalpie standard de formation de l'éthanol est obtenue à partir de l'équation thermochimique de sa formation à partir du graphite (la forme la plus stable du carbone) et de l'hydrogène ( $H_2$ ) et de l'oxygène ( $O_2$ ) gazeux :



L'enthalpie standard de réaction :  $\Delta H^\circ_f(C_2H_5OH, l) = -555.38 / 2 = -277.69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

L'enthalpie standard de toute réaction peut être calculée à l'aide d'une combinaison linéaire des enthalpies standard de formation de ses réactifs et produits :

$$\Delta H^\circ_r = \sum H^\circ_{\text{finale}} - \sum H^\circ_{\text{initiale}} = \sum n_i \Delta H^\circ_{f(\text{produit})i} - \sum n_j \Delta H^\circ_{f(\text{réactif})j}$$

où  $n_i$  est le coefficient stœchiométrique du produit i et  $n_j$  celui du réactif j .

### II.3.1.2.7. Variation des grandeurs standard avec la température : Relations de KIRCHHOFF

Les **relations de Kirchhoff** en thermochimie furent proposées par Gustav Kirchhoff en 1858. Elles permettent d'exprimer les variations de l'énergie interne de réaction  $\Delta_r U(T, V)$ , de l'enthalpie de réaction standard  $\Delta_r H^\circ(T)$ , ou encore de l'entropie de réaction standard  $\Delta_r S^\circ(T)$  en fonction de la température.

Ces relations ont été établies par Gustav Kirchhoff en 1858.

La formule de Kirchhoff peut s'exprimer aussi de façon équivalente par la formule obtenue après intégration en fonction de T.

Exemple : cas de l'enthalpie de réaction

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

#### II.3.1.2.7.1. Démonstration de la relation de Kirchhoff

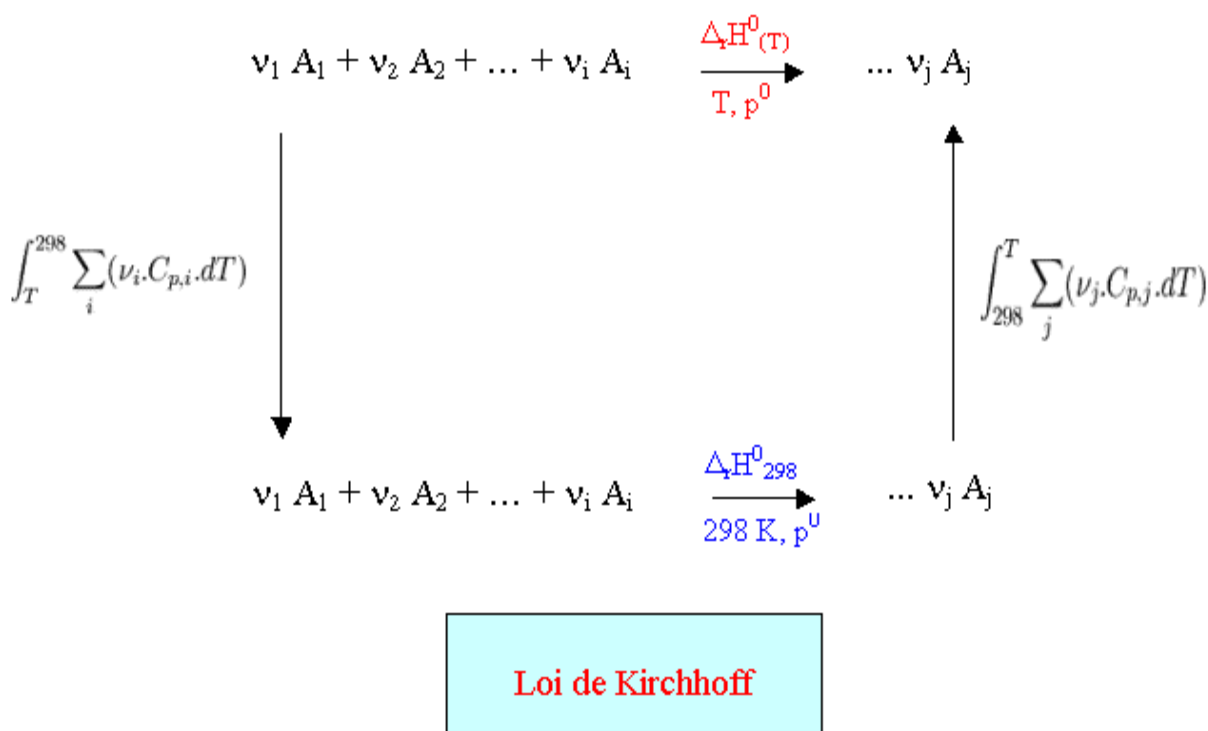
La relation de Kirchhoff sera établie pour l'enthalpie standard de réaction,  $\Delta_r H^\circ(T)$ . Le même raisonnement peut s'appliquer aux autres grandeurs de réactions.



L'enthalpie étant une fonction d'état, sa variation ne dépend pas du chemin suivi lors de la transformation. Il est alors possible de construire un cycle de Hess, constitué de plusieurs étapes pour lesquelles seront connues les grandeurs thermodynamiques associées. Comme les tables thermodynamiques sont établies à 298 K, il est astucieux de prendre cette température comme référence. Considérons une réaction chimique effectuée sous la pression standard, à la température de 298K et à la température T. Le passage de 298 K à T ou l'inverse correspond alors au chauffage ou au refroidissement, à pression constante, des corps purs intervenant dans la réaction. Pour chaque corps pur la chaleur mise en jeu, qui est égale à une variation d'enthalpie à pression constante, est donnée par la relation :

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

Ce cycle est schématisé sur la figure :



Il est possible d'écrire:

$$\Delta_r H^0(T) = \int_T^{298} \sum_i (\nu_i.C_{p,i}).dT + \Delta_r H^0_{298} + \int_{298}^T \sum_j (\nu_j.C_{p,j}).dT.$$

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0_{298} + \int_{298}^T (\sum_j (\nu_j.C_{p,j}) - \sum_i (\nu_i.C_{p,i})).dT.$$

L'expression:  $\Delta C_p = \sum C_p(\text{produits}) - \sum C_p(\text{réactifs})$

$$\sum_j (\nu_j.C_{p,j}) - \sum_i (\nu_i.C_{p,i}) = \Delta_r C_p$$

D'où la relation suivante, on en déduit **la loi de KIRCHHOFF** :



$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_r C_p \cdot dT$$

### Remarques

- Cette relation n'est valable que s'il n'y a pas de changement d'état physique de l'un des corps mis en jeu dans la réaction. Dans le cas contraire il faut en tenir compte dans le cycle.
- Les enthalpies standard de réaction ont généralement des valeurs égales à plusieurs dizaines voire centaines de kJ/mol. En revanche, le terme correspondant à la variation de température,  $\Delta T$ , prend des valeurs de l'ordre de quelques dizaines de J/mol. Il s'ensuit que ce terme est négligeable lorsque l'intervalle de température n'est pas trop grand (quelques dizaines voire quelques centaines de degrés).

Si  $T$  n'est pas trop éloignée de 298 K, on pourra, en première approximation considérer les  $C_p$  comme indépendants de la température ; sinon, il faudra tenir compte de l'expression empirique des  $C_p$  trouvée dans les tableaux des références.

$$C_p = \alpha + \beta \cdot T + \gamma \cdot T^2 + \frac{\delta}{T} \dots$$

### Activité 01 :

Déterminer l'enthalpie standard ( $\Delta_r H^\circ$ ) de la réaction suivante :



- En utilisant les chaleurs de formation standards ( $\Delta H_f^\circ$ ).
- En utilisant les chaleurs de combustion standards ( $\Delta H_{comb}^\circ$ ).

On donne :

Composés	$\text{C}_2\text{H}_{6(g)}$	$\text{C}_2\text{H}_{4(g)}$	$\text{H}_{2(g)}$
$(\Delta H_f^\circ) \text{ [kJ.mol}^{-1}\text{]}$	-84,66	52,25	0
$(\Delta H_{comb}^\circ) \text{ [kJ.mol}^{-1}\text{]}$	-1558	-1410	-295

### Activité 02 :

Soit la réaction suivante à 298 K et 1000 K:  $2\text{CO}_{(g)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)} + \text{C}_{(s)}$

- Calculer  $(\Delta_r H^\circ_{298K})_{\text{réac}}$  à la température 298K et 1000K.
- Calculer  $(\Delta_r U^\circ_{298K})_{\text{réac}}$  à la température 298K et 1000K.

Substance	$\Delta H^\circ_{298K} \text{ [J.mol}^{-1}\text{]}$	$C_p \text{ [J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}\text{]}$
$\text{C}_{(s)}$	0	$9 + 7,3 \cdot 10^{-3} T$
$\text{CO}_{(g)}$	-110,53	$27 + 2,5 \cdot 10^{-3} T$
$\text{CO}_{2(g)}$	-393,51	$30 + 1,1 \cdot 10^{-2} T$



### II.3.1.2.8. Enthalpies molaires de dissociation de liaison

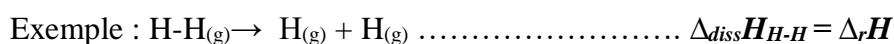
Enthalpies molaires de dissociation de liaison est plus connue sous le nom d'énergie de liaison.

- Elle mesure la stabilité des molécules ;
- C'est une grandeur positive en  $\text{J.mol}^{-1}$  : il faut de l'énergie pour détruire les liaisons d'une molécule.
- Symbole :  $D_{x-y}$  ou  $\Delta_{\text{diss}}H_{x-y}$

L'enthalpie molaires de dissociation de liaison correspond à la rupture, en phase gazeuse et à température donné, de la liaison X-Y en X et Y selon :



- Pour les molécules diatomiques, l'énergie de liaison est égale à l'enthalpie de la réaction.



- Pour les molécules diatomiques, l'énergie de liaison est égale à la valeur moyenne des énergies de liaisons de chaque liaison.

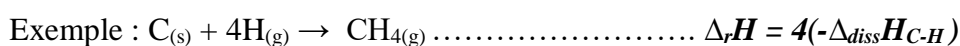


#### II.3.1.2.8.1. Enthalpies molaires de $H_{\text{formation}}$ $H_{\text{liaison}}$

L'énergie de formation de liaison est l'opposé de l'enthalpie molaire de dissociation de liaison

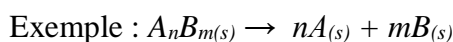


Il faut pas confondre cette enthalpie avec l'enthalpie de formation d'un composé.



#### II.3.1.2.8.2. Energies d'atomisation

Energie qu'il faut fournir pour dissocier toutes les liaisons d'un composé et obtenir, à l'état gazeux et dans leur état fondamental, les atomes qui la constituent.

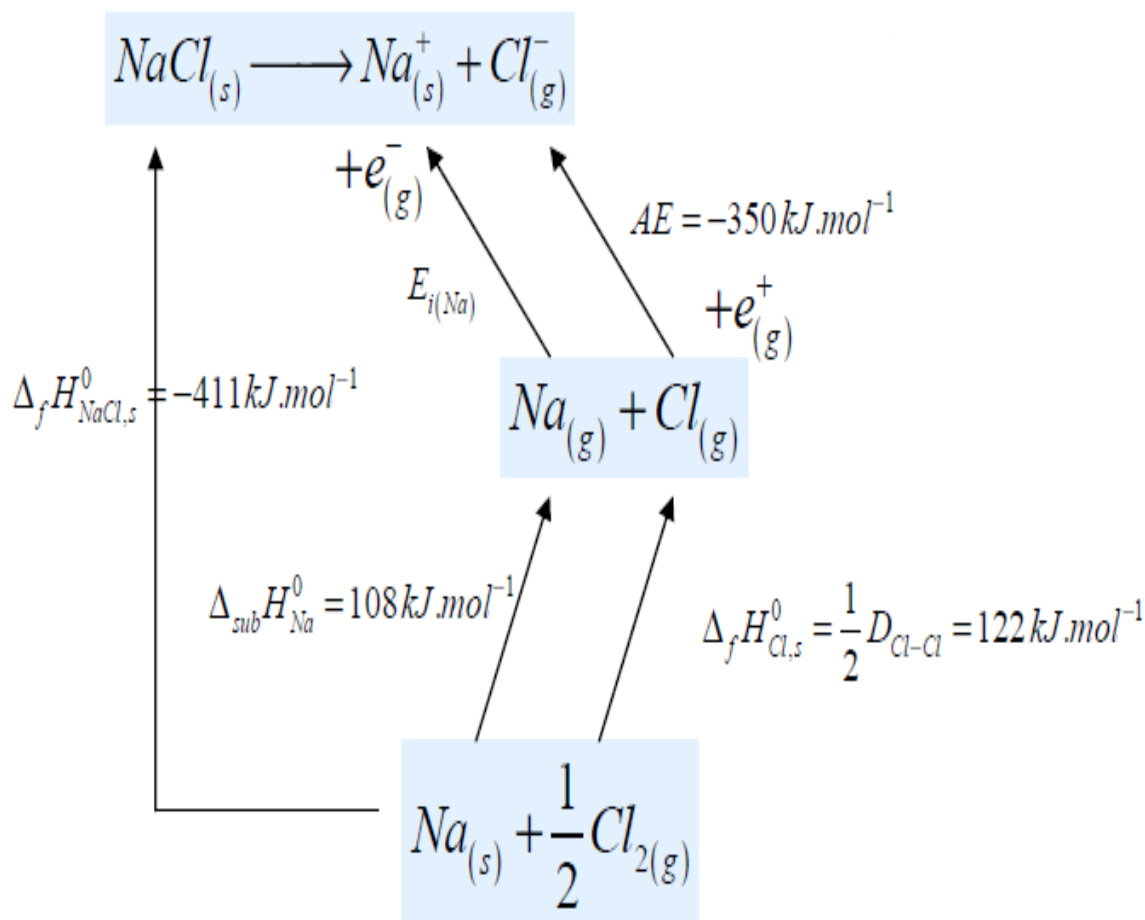


#### II.3.1.2.8.3. Energie réticulaire d'un cristal ionique

C'est l'énergie qu'il faut fournir à une mole du groupement formulaire d'un cristal ionique pour le transformer en ions à l'état gazeux. On la calcul en utilisant un cycle de BORN HABER



Exemple :



### Cycle de BORN HABER

On obtient donc l'énergie réticulaire du chlorure de sodium (NaCl) à partir des grandeurs suivantes :

- ❖ Enthalpie standard de formation de  $NaCl_{(s)}$ .
- ❖ Enthalpie standard de sublimation du sodium
- ❖ Enthalpie standard de formation de  $Cl_{(g)}$  ou demi-énergie de liaison Cl-Cl .
- ❖ Enthalpie d'ionisation du sodium.
- ❖ Affinité électronique du chlore.

On trouve l'énergie réticulaire du chlorure de sodium  $E_{r(NaCl)} = 787 \text{ kJ/mol}$ .

### Activité :

Définir l'énergie de liaison. Calculer l'énergie de la liaison O-H dans la molécule d'eau.

chaleur de dissociation de  $H_2$ :  $\Delta H_d = 432,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



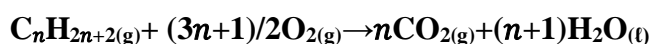


chaleur de dissociation de O<sub>2</sub>:  $\Delta H_d = 494,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

chaleur de formation de l'eau gazeuse:  $\Delta_f H^\circ = -241,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

### Exercice pour les étudiants

Soit la réaction de combustion d'un alcane gazeux, de formule générale C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub> :



En étudiant ses recueils de données thermodynamiques, collectées entre 1930 et 1950, Rossini a établi que l'enthalpie de cette réaction, à 298 K, varie avec le nombre d'atomes de carbone **n** selon la relation expérimentale :  $\Delta_r H^\circ = -(657n + 251) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Justifier cette relation, à partir des données suivantes (à 298 K) :

✚ Enthalpie standard de sublimation du carbone graphite :  $\Delta_{\text{sub}} H^\circ = 719 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

✚ Enthalpie standard de dissociation de la molécule H<sub>2</sub> :  $\Delta_{\text{diss}} H^\circ = 435 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

✚ Enthalpies standard de formation  $\Delta_f H^\circ$  des composés : CO<sub>2(g)</sub> :  $-392,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ; H<sub>2</sub>O<sub>(l)</sub> :  $-285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

✚ Enthalpies standard de liaison, supposées peu dépendantes de **n** :  $E_{\text{C-C}} = 360 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $E_{\text{C-H}} = 418 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .