# Chapitre III : Application du premier principe aux réactions chimiques (thermochimie)

# Introduction :

Une chaleur de réaction est définie pour une température donnée et pour une réaction totale à composition stœchiométrique.

Il arrive que l’on travaille à volume constant (bombe calorimétrique). La chaleur de réaction est alors égale à la variation d’énergie interne : , mais le plus souvent le chimiste travaille à P = cte = 1 bar. La connaissance de la variation de l’enthalpie lors d’une réaction chimique conduite dans ces conditions permettra connaitre la chaleur de cette réaction, puisque

# Etat 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 réaction est notée ; 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.

# Enthalpie de formation :

C’est l’enthalpie accompagnant la formation d’un composé (à pression constante) à partir de ses éléments constitutifs pris à l’état stable ou ils existent à la pression et à la température ou la réaction est considérée, Elle se note : .

 qui correspond à la formation de gazeux dans les conditions standard, est appelé enthalpie standard de formation (caractérisée par les indices )

La réaction est exothermique ; le composé est plus stable que les éléments.

Inversement, dans la réaction :

La réaction est endothermique et le composé est moins stable que les éléments.

Il résulte de cette définition que, par convention, l’enthalpie standard de formation d’un élément sous sa forme la plus stable est nulle.

Par exemple :

**Remarques**

L’enthalpie de formation d’un composé permet de connaitre la stabilité relative de ce composé ; plus l’enthalpie de formation est faible plus le composé est stable.

1.
2.

# Enthalpie de réaction

Considérons la réaction suivante ayant lieu à 298 K et à P = 1 bar

 Réactifs produits

On connait :

Considérons le cycle suivant :

 0

 0

Nous voyons donc que :

Ou encore

(Ou l’indice i se rapporte aux produits, l’indice j aux réactifs)

Que l’on peut écrire en abrégé :

Donc, à partir de cette équation on remarque que l’enthalpie standard d’une réaction chimique 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**.

**Exemple :**

Calculer l’enthalpie standard de la réaction suivante en appliquant la loi de HESS.

En appliquant la **Loi de HESS :**

Sachant que : (corps pur)

On aura :

 Réaction exothermique

# Energie de liaison

L’énergie de liaison est définie comme étant l’énergie libérée (donc <0) lors de la formation d’un produit gazeux à partir d’atomes eux même pris à l’état gazeux et supposés au départ éloignés à l’infini les uns des autres.

Si une liaison s’établit spontanément, c’est que le produit formé est stable que l’ensemble formé par les réactifs et donc son énergie interne est moindre. Le système perd de l’énergie, et donc :

 quelle que soit la liaison

L’énergie de dissociation est l’énergie que l’on doit fournir pour rompre cette liaison et donc :

Ainsi, considérons la réaction :

L’énergie de liaison de la molécule est :

On en déduit que l’énergie de formation de est :

# Différence entre énergie de liaison et enthalpie de formation

# Variation de avec la température (Loi de Kirchoff)

Connaissant la variation d’enthalpie pour une réaction à une température donnée, on peut avoir besoin de connaitre le de cette même réaction à une autre température. Pour cela considérons la réaction :

On a toujours :

 Soit :

On sait par ailleurs que

En combinant ces relations on peut écrire :

 =

 =

Avec

Soit en intégrant

**De même :**

C’est la loi de **Kirchoff.** Attention, dans le cas ou des changements de phases interviennt dans l’intervalle de température il est plus « prudent » de construire un cycle.

# Relation entre et ; et pour les gaz parfaits

La mesure d’une chaleur de réaction peut permettre de déterminer la variation d’énergie interne relative à cette transformation et, inversement, le calcul de la variation d’énergie interne d’un système, pour une transformation donnée, peut permettre d’atteindre le correspondant.

Pour cela, il faut déterminer les relations existant entre ces différentes grandeurs.

D’après la définition de l’enthalpie : H = U + PV

On peut écrire ou

De la loi des gaz parfaits on peut déduire :

Si le système subit une transformation isotherme, sans changement de phase ni réaction chimique, on a

Si la transformation est simplement isotherme :

Si le système est fermé et sans changement de phase ni réaction chimique :

**Exercice 01 :**

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

Sachant que : = 3;

**Solution :**

On applique la loi de KIRCHOFF :

Dans ce cas :

Donc :

**Exercice 02 :**

1. Ecrire la réaction de formation de l’éthanol liquide à 25 °C à partir de ses éléments constitutifs.
2. Calculer l’enthalpie de formation de l’éthanol gazeux.
3. Calculer l’énergie de dissociation de la liaison O-H dans l’éthanol gazeux.
4. Calculer la capacité calorifique molaire du méthanol liquide.

Données :

; ;

; ;

à 328 K.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | C(s) |  |  |
| 8,56 | 20,59 | 20 ;93 |

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Energie de dissociation (KJ/mol) | H-H | O-O | C-O | C-C | C-H |
| 436 | 495 | 351 | 347 | 414 |

**Solution :**

1. Réaction de formation de l’éthanol liquide :

C(s) + 3

1. Calcul de

Ecrivons la réaction de formation de :

On a alors :

 = -278 + 38,5 = -239,5 KJ/mol.

1. Calcul de l’énergie de dissociation de la liaison O-H dans l’éthanol gazeux :

Une molécule d’éthanol contient une liaison C-C, une liaison O-H, une liaison C-O et cinq liaisons C-H :

2C(g) + 6H(g) + O(g)

2C(s) + 3H2 + 1/2O2

Le bilan du cycle

= -2

1. Calcul de la capacité calorifique molaire du méthanol liquide : soit la réaction de formation du méthanol liquide :

 C(s) + 2

La loi de Kirchoff =

Calculons :

 =

=

= 93,53 J/mol.K

**Exercice 03 :**

En présence d’oxygène et de vapeur d’eau, le plomb tetraéthyle liquide forme du dioxyde de plomb et de l’éthanol en phase gazeuse.

1. Ecrire l’équation de cette réaction.
2. Calculer l’enthalpie standard de la réaction.
3. Calculer l’enthalpie standard de cette réaction à 400 K. la réaction est-elle endothermique ou exothermique ? Justifier.

Données :

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |  |  |
|  | - | -241,8 | -234,8 | -274,5 | 52,7 |
|  | 29,4 | 33,6 | 65,4 | 61,1 | 307,4 |

**Solution :**

1. Equation de la réaction :

1. Calcul de l’enthalpie standard de la réaction :

La loi de Hess

= -274,5 + 4(-234,8) – 52,7 -2(0) – 2(-241,8) = -782,8 KJ/mol.

1. Calcul de l’enthalpie standard de la réaction à 400 K:

La loi Kirchoff

Calculons

 = 61,1 + 4(65,4) – 307,4 -2(29,4) -2(33,6) = -110,7 J/K.

 **=** -782,8 - 110,7(400-298) = - 794.1 KJ/mol

 la réaction est exothermique