

THERMOCHEMIE

Applications des fonctions thermodynamiques aux réactions chimiques

Marie-Paule Bassez

<http://chemphys.u-strasbg.fr/mpb/teach>

Plan

1. La Réaction
2. Avancement d'une réaction
3. Grandeurs de réaction
4. Relations entre les grandeurs de réaction et les grandeurs molaires des constituants
5. Relation entre $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r U^0$
6. Variation de $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r U^0$ avec T ; Relations de Kirchhoff
7. Détermination des chaleurs de réaction
8. Energie de liaison
9. Enthalpie de formation
10. Enthalpie d'ionisation
11. Enthalpie d'attachement électronique
12. Energie réticulaire; cycle de Born-Haber et loi de Hess

1. La Réaction



Les coefficients ν_i sont les coefficients stoechiométriques. Ce sont des nombres arithmétiques positifs.

Cette réaction évolue d'un état initial à un état final. Ces états dépendent de T, P et V. L'état standard correspond à une pression $P^0 = 1 \text{ bar} \cong 1 \text{ atm} \cong 10^5 \text{ Pa}$ et à une certaine température: en général $T = 298 \text{ K}$.

2. Avancement d'une réaction

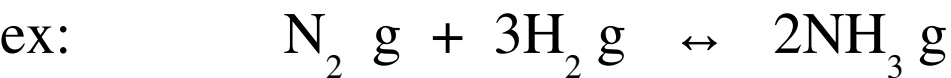
C'est le **nombre de moles ξ** (ksi) tel que:

$$n_A = n_{A,0} + \nu_A \xi \quad n_B = n_{B,0} + \nu_B \xi \quad n_C = n_{C,0} + \nu_C \xi \quad n_D = n_{D,0} + \nu_D \xi$$

n_A n_B n_C n_D sont les quantités de matière à l'instant t (en mol)

$n_{A,0}$ $n_{B,0}$ $n_{C,0}$ $n_{D,0}$ sont les quantités de matière à l'instant t_0

convention d'algébrisation: $\nu_i > 0$ pour les produits et < 0 pour les réactifs.



à $t = 0$
$$n_{A,0} \quad n_{B,0} \quad 0 \quad \text{mol}$$

à $t = t$
$$n_{A,0} - \xi \quad n_{B,0} - 3\xi \quad 2\xi \quad \text{mol}$$

Soit 10 mol de N_2 à $t = 0$ et 50 mol de H_2 ; si l'avancement de la réaction ξ est 1 mol, N_2 passe de 10 à 9 mol, la quantité de H_2 varie de -3 mol (3mol H_2 sont consommées pour 1 mol N_2) et celle de NH_3 de +2 mol. La totalité de N_2 a été consommée quand $\xi = 10 \text{ mol} = \xi_{\text{max}}$ et

il reste $n_{B,0} - 3\xi = 20 \text{ mol H}_2$.
$$\xi(t) = (n_{i,t} - n_{i,0}) / \nu_i = (n_{B,0} - 3\xi - n_{B,0}) / (-3) \quad (\text{mol})$$

$$d\xi = dn_i / \nu_i = \text{avancement élémentaire de la réaction.}$$

Taux ou degré d'avancement de la réaction = $\alpha = \xi / \xi_{\text{max}}$

3. Grandeurs de réaction

Soit la grandeur X, fonction de T, P et ξ .

La variation élémentaire de X est:

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{P,\xi} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial P}\right)_{T,\xi} dP + \left(\frac{\partial X}{\partial \xi}\right)_{T,P} d\xi \quad (1)$$

si T et P cts, $dX = \left(\frac{\partial X}{\partial \xi}\right)_{T,P} d\xi$

$\left(\frac{\partial X}{\partial \xi}\right)_{T,P}$ est la dérivée partielle de X par rapport à ξ ; c'est une valeur numérique qui représente la contribution de X à dX quand ξ varie. Elle est notée: $\Delta_r X$. $\Delta_r = \left(\frac{\partial}{\partial \xi}\right)$

$$\left(\frac{\partial X}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \Delta_r X$$

Energie interne de réaction:

$$\Delta_r U = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,P} \quad \text{J.mol}^{-1}$$

Enthalpie de réaction:

$$\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,P} \quad \text{J.mol}^{-1}$$

Entropie de réaction:

$$\Delta_r S = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,P} \quad \text{J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Energie libre de réaction:

$$\Delta_r A = \left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{T,P} \quad \text{J.mol}^{-1} \quad (\text{F})$$

Enthalpie libre de réaction:

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} \quad \text{J.mol}^{-1}$$

Grandeurs de réaction standard: $\Delta_r X^0 = \left(\frac{\partial X^0}{\partial \xi}\right)_T \quad \text{J.mol}^{-1}$ sous $P^0 = 1 \text{ bar}$

$\Delta_r U$, $\Delta_r H$, $\Delta_r F$ et $\Delta_r G$ sont des **énergies par mole d'avancement.**

4. Relation entre les grandeurs de réaction et les grandeurs molaires des constituants

En considérant X fonction de T, P et n:

$$dX = (\partial X / \partial T)_{P, n_i} \cdot dT + (\partial X / \partial P)_{T, n_i} \cdot dP + \sum (\partial X / \partial n_i)_{T, P, n_j} \cdot dn_i$$

à T et P cts: $dX = \sum (\partial X / \partial n_i)_{T, P, n_j} \cdot dn_i$

$(\partial X / \partial n_i)_{T, P, n_j}$ est la grandeur X molaire partielle du constituant i notée: $X_{i,m}$

donc: $dX = \sum X_{i,m} \cdot dn_i$ et avec $d\xi = dn_i / \nu_i$, $dX = \sum X_{i,m} \cdot \nu_i \cdot d\xi$ **$dX = \sum \nu_i \cdot X_{i,m} \cdot d\xi$**

donc: **$dX = (\partial X / \partial \xi)_{T, P} \cdot d\xi = \Delta_r X \cdot d\xi = \sum \nu_i \cdot X_{i,m} \cdot d\xi$**

$$\Delta_r X = \sum \nu_i \cdot X_{i,m}$$

$$\Delta_r H = \sum \nu_i \cdot H_{i,m}$$

L'enthalpie de réaction est la somme des enthalpies molaires des produits et des réactifs auxquelles on a appliqué les coefficients stoechiométriques algébriques. Son unité est le joule par mole (d'avancement).

autre démonstration:

$$dX = (\partial X / \partial T)_{P, n_i} \cdot dT + (\partial X / \partial P)_{T, n_i} \cdot dP + \sum (\partial X / \partial n_i)_{T, P, n_j} \cdot dn_i$$

à T et P cts: $dX = \sum (\partial X / \partial n_i)_{T, P, n_j} \cdot dn_i$

avec $dn_i = \nu_i \cdot d\xi$

$$dX = \sum (\partial X / \partial n_i)_{T, P, n_j} \cdot dn_i = \sum (\partial X / \partial n_i)_{T, P, n_j} \cdot \nu_i \cdot d\xi$$

équation (1): $dX = (\partial X / \partial \xi)_{T, P} d\xi$

donc: $(\partial X / \partial \xi)_{T, P} = \sum (\partial X / \partial n_i)_{T, P, n_j} \cdot \nu_i$

avec les notations $\Delta_r = (\partial / \partial \xi)$ et $\partial X / \partial n_i)_{T, P, n_j} = X_{i, m}$

$$\Delta_r X = \sum \nu_i \cdot X_{i, m}$$

$$\Delta_r H = \sum \nu_i \cdot H_{i, m}$$

L'enthalpie de réaction est la somme des enthalpies molaires des produits et des réactifs auxquelles on a appliqué les coefficients stoechiométriques algébriques. Son unité est le joule par mole (d'avancement de la réaction).

$(\partial X / \partial n_i)_{T, P, n_j}$ est la grandeur X molaire partielle du constituant i notée: $X_{i, m}$

$(\partial X / \partial \xi)_{T, P}$ est la dérivée partielle de X par rapport à ξ notée: $\Delta_r X$

5. Relation entre $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r U^0$

$$H = U + PV$$

$$H_{i,m}^0 = U_{i,m}^0 + P^0 V_{i,m}^0 \quad (V_{i,m}^0 \text{ est le volume molaire standard du constituant } i)$$

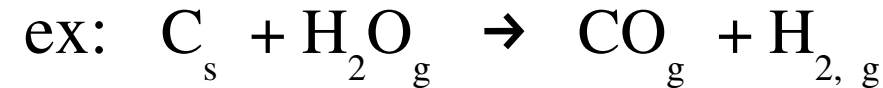
$$\text{si le constituant est un gaz: } H_{i,m}^0 = U_{i,m}^0 + RT$$

$$\Delta_r H^0 = \sum \nu_i H_{i,m}^0 = \sum \nu_i (U_{i,m}^0 + P^0 V_{i,m}^0)$$

$$\Delta_r H^0 = \Delta_r U^0 + \sum \nu_{i \text{ gaz}} RT \quad \Delta_r H^0 = \Delta_r U^0 + RT \Delta \nu_{\text{gaz}} \quad (\text{par mol})$$

$$\text{ou: } dH^0 = dU^0 + \sum d(n_i RT) = dU^0 + RT \cdot \sum dn_i = dU^0 + RT \cdot \sum \nu_i \cdot d\xi$$

$$dH^0 / d\xi = dU^0 / d\xi + RT \cdot \sum \nu_i \quad \Delta_r H^0 = \Delta_r U^0 + RT \Delta \nu_{\text{gaz}}$$



$$\text{données: } \Delta_r H^0 = 131,0 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ à } 298\text{K}$$

calculer l'énergie interne de cette réaction à 298K: $\Delta_r U^0$.

$$\Delta_r H^0 = \Delta_r U^0 + \sum \nu_{i \text{ gaz}} RT \quad ; \quad \Delta_r U^0 = 131,0 \cdot 10^3 - 8,314 \cdot 298 \cdot (1+1-1)$$

$$\Delta_r U^0 = 128,5 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ à } 298\text{K}$$

6. Variation de $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r U^0$ avec T

Relations de Kirchhoff

$$C_P = (\partial H / \partial T)_P \quad C_{P,i,m} = (\partial H_{i,m} / \partial T)_P = dH_{i,m} / dT$$

$$d(\Delta_r H^0) / dT = d(\sum \nu_i H_{i,m}^0) / dT = \sum \nu_i (dH_{i,m}^0 / dT) = \sum \nu_i C_{P,i,m}^0$$

$$\int_1^2 d(\Delta_r H^0) = \int_1^2 \sum \nu_i C_{P,i,m}^0 \cdot dT$$

relations de Kirchhoff:

$$\Delta_r H^0(T_2) - \Delta_r H^0(T_1) = \int_1^2 \sum \nu_i C_{P,i,m}^0 \cdot dT$$

$$\Delta_r U^0(T_2) - \Delta_r U^0(T_1) = \int_1^2 \sum \nu_i C_{V,i,m}^0 \cdot dT$$

$$\text{ou: } (\partial H^0 / \partial \xi)_{T_2, P} - (\partial H^0 / \partial \xi)_{T_1, P} = \int_1^2 (\partial C_P^0 / \partial \xi) \cdot dT = \int_1^2 (\sum \nu_i C_{P,i,m}^0)$$

Rem: de même que: $\Delta_r H = (\partial H / \partial \xi)_{T, P} = \sum \nu_i H_{i,m}$

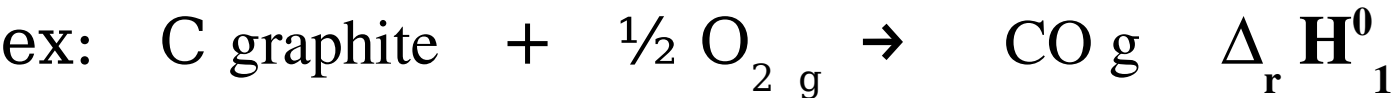
$$\Delta_r C_P^0 = (\partial C_P^0 / \partial \xi) = \sum \nu_i C_{P,i,m}^0$$

donc: $d(\Delta_r H^0) / dT = \sum \nu_i C_{P,i,m}^0 = \Delta_r C_P^0$

$$\text{et: } \Delta_r H^0(T_2) - \Delta_r H^0(T_1) = \int_1^2 \sum \nu_i C_{P,i,m}^0 \cdot dT = \int_1^2 \Delta_r C_P^0 \cdot dT$$

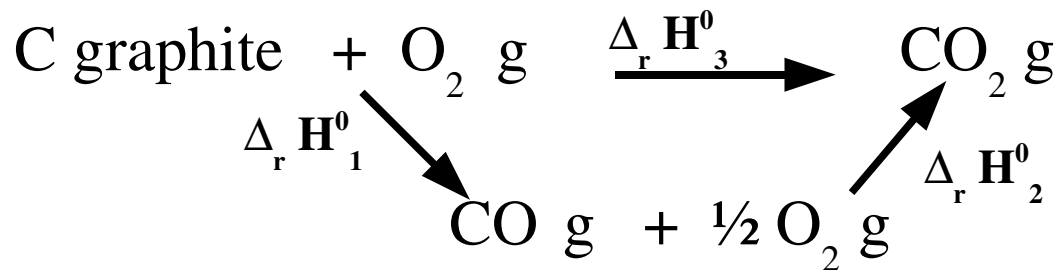
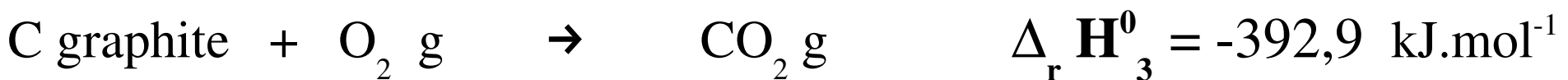
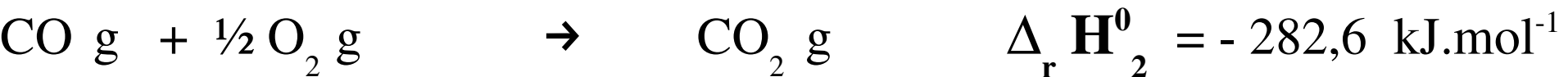
7. Détermination des chaleurs de réaction

- Détermination directe: par calorimétrie
- Détermination indirecte: **Loi de Hess**



$\Delta_r \mathbf{H}_1^0$ ne peut pas être mesuré car il se produit simultanément du CO_2

On peut mesurer:

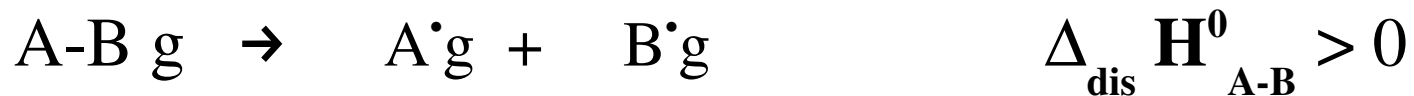


$$\Delta_r \mathbf{H}_3^0 - \Delta_r \mathbf{H}_2^0 - \Delta_r \mathbf{H}_1^0 = 0$$

$$\Delta_r \mathbf{H}_1^0 = -110,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

8 Energie de liaison

C'est l'énergie interne standard de la réaction de dissociation hypothétique à $T=0K$ de la liaison A-B à l'état gazeux ou énergie de liaison ou énergie de dissociation de A-B. C'est aussi l'enthalpie standard de la réaction de dissociation de la liaison A-B à l'état gazeux, ou enthalpie standard de liaison: $\Delta_{\text{dis}} H^0_{\text{A-B}}$



$\text{A}\cdot\text{g}$ et $\text{B}\cdot\text{g}$ sont des atomes ou des groupes d'atomes.



$$\Delta_{\text{dis}} U^0_{\text{A-B}} (0K) = E_{\text{liaison A-B}} = D_{\text{A-B}} \text{ par définition;}$$

L'enthalpie standard de dissociation de la molécule A-B est :

$$\Delta_r H^0_{\text{A-B}} = \Delta_{\text{dis}} H^0_{\text{A-B}} = \Delta_r U^0_{\text{A-B}} + RT \cdot \Delta \nu_{\text{gaz}}$$

donc à 0 K:

$$\Delta_{\text{dis}} U^0_{\text{A-B}} (0K) = \Delta_{\text{dis}} H^0_{\text{A-B}} (0K)$$

$$\text{donc } E_{\text{liaison A-B}} = D_{\text{A-B}} = \Delta_{\text{dis}} U^0_{\text{A-B}} (0K) = \Delta_{\text{dis}} H^0_{\text{A-B}} (0K)$$

$$\Delta_{\text{dis}} H^0_{\text{A-B}}(T) = \Delta_{\text{dis}} H^0_{\text{A-B}}(0\text{K}) + \int_0^T \sum \nu_i C^0_{\text{P},i,m} dT$$

$$= \Delta_{\text{dis}} H^0_{\text{A-B}}(0\text{K}) + \int_0^T \Delta_r C^0_{\text{P}} dT$$

$\Delta_{\text{dis}} H^0_{\text{A-B}}(T) - \Delta_{\text{dis}} H^0_{\text{A-B}}(0\text{K})$ est négligeable devant $\Delta_{\text{dis}} H^0_{\text{A-B}}(T)$
 qq $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ devant plusieurs centaines de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

donc $\Delta_{\text{dis}} H^0_{\text{A-B}}(T) \simeq \Delta_{\text{dis}} H^0_{\text{A-B}}(0\text{K})$

$$\mathbf{E_{\text{liaison A-B}} = D_{\text{A-B}} = \Delta_{\text{dis}} U^0_{\text{A-B}}(0\text{K}) \simeq \Delta_{\text{dis}} H^0_{\text{A-B}}(T)}$$

L'énergie de liaison est positive.

C'est l'énergie que le système reçoit pour se dissocier en atomes à l'état gazeux.

9. Enthalpie de formation

L'enthalpie standard de formation de HCl g est l'enthalpie standard de la réaction de formation de 1 mole de HCl g à partir des corps simples pris dans leur état standard de référence.

Par convention, l'enthalpie standard de formation des corps purs simples pris dans leur état standard de référence est 0 kJ.mol^{-1} :

$$\Delta_f H^0 \text{ (corps purs simples)} = 0 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

ex. $\Delta_f H^0 (\text{I-I s}) = 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$. $\Delta_f H^0 (\text{I-I g}) = 62,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Car l'état physique le plus stable du diiode à 298K est sous la forme solide. C'est l'état standard de référence.

Mais: $\Delta_f H^0 (\text{Cl-Cl g}) = 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ car Cl_2 est gazeux à 298K.

L'état de référence des corps simples (constitués d'atomes d'un même élément) dont la température d'ébullition sous 1 atm est $<25^\circ\text{C}$: H_2 O_2 N_2 Cl_2 ..., est le corps simple diatomique gazeux à toute température.

Dans le cas de l'oxygène, l'état de référence est O_2 et non O ni O_3 (en + faible quantité).

L'état de référence du carbone est le graphite à toute température.

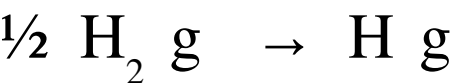


L'énergie de formation est négative.

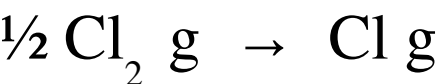
On peut écrire:



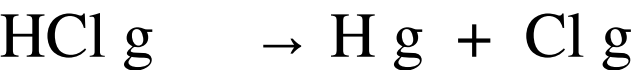
$$\Delta_{\text{r}} \mathbf{H}^0 = +92,2 \text{ kJ.mol}^{-1} = -\Delta_{\text{f}} \mathbf{H}^0_{\text{HCl}}$$



$$\Delta_{\text{r}} \mathbf{H}^0 = +217,7 \text{ kJ.mol}^{-1} = \frac{1}{2} \Delta_{\text{dis}} \mathbf{H}^0_{\text{H-H}}$$



$$\Delta_{\text{r}} \mathbf{H}^0 = +125,5 \text{ kJ.mol}^{-1} = \frac{1}{2} \Delta_{\text{dis}} \mathbf{H}^0_{\text{Cl-Cl}}$$



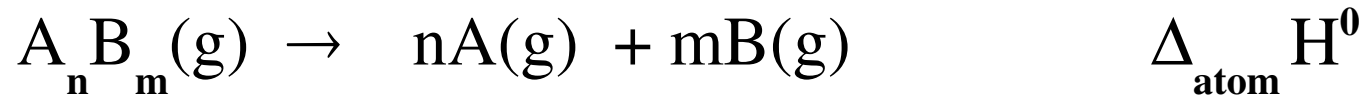
$$\Delta_{\text{dis}} \mathbf{H}^0_{\text{H-Cl}} = \mathbf{D}^0_{\text{H-Cl}} = 435,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$\text{HCl g} \rightarrow \text{H g} + \text{Cl g}$ est une **réaction d'atomisation**, au cours de laquelle une molécule à l'état gaz est dissociée en ses atomes à l'état gaz.

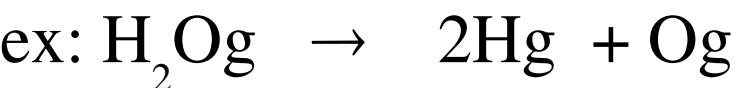
$$\Delta_{\text{dis}} \mathbf{H}^0_{\text{H-Cl}} = \mathbf{D}_{\text{H-Cl}} \neq \Delta_{\text{f}} \mathbf{H}^0_{\text{H-Cl}}$$

rem. $\mathbf{D}^0_{\text{H-Cl}}$ est souvent écrit $\mathbf{D}_{\text{H-Cl}}$

Si la molécule contient plus de 2 atomes:



Enthalpie standard de la réaction = Enthalpie standard d'atomisation



$$\Delta_r H^0 = \Delta_{\text{atom}} H^0 \simeq 2D_{\text{OH}}$$



$$\Delta_{\text{dis}} H^0_{\text{OH dans H}_2\text{O}} = 498 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



$$\Delta_{\text{dis}} H^0_{\text{OH}} = 428 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

donc: enthalpie standard d'atomisation $\Delta_{\text{at}} H^0 (H_2O)g = 498+428 = 926 \text{ kJ.mol}^{-1}$

On définit l'**enthalpie moyenne de dissociation** d'une liaison O-H:

$$\langle \Delta_{\text{dis}} H^0 (O-H) \rangle = [\Delta_{\text{atom}} H^0 (H_2O)g] / 2$$

10. Enthalpie d'ionisation

L'enthalpie standard d'ionisation est l'énergie minimale que l'atome A reçoit pour qu'un électron soit arraché.



$$\Delta_{\text{ion}} U^0(0K) = E_{\text{ionisation}} \quad \text{par définition}$$

c'est l'énergie interne standard de la réaction à 0 K ou énergie d'ionisation

de même que précédemment:

$$E_i = \Delta_{\text{ion}} U^0(0K) = \Delta_{\text{ion}} H^0(T)$$

Energie de deuxième ionisation:



11. Enthalpie d'attachement électronique

C'est l'enthalpie standard de la réaction:



C'est l'énergie libérée par un atome quand il capte un électron.

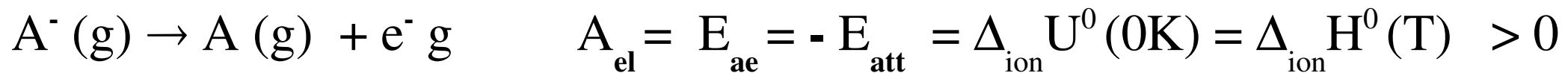
$$E_{\text{att}} = \Delta_{\text{att}} U^0(0K) = \Delta_{\text{att}} H^0(T)$$

Energie d'attachement = énergie interne d'attachement électronique standard à 0K = enthalpie standard d'attachement électronique à T.

Afin que les valeurs des tableaux soient > 0 , on définit:

$$\text{l'affinité électronique} = A_{\text{el}} = E_{\text{ae}} = -E_{\text{att}} > 0$$

C'est l'opposée de l'énergie interne standard d'attachement électronique.



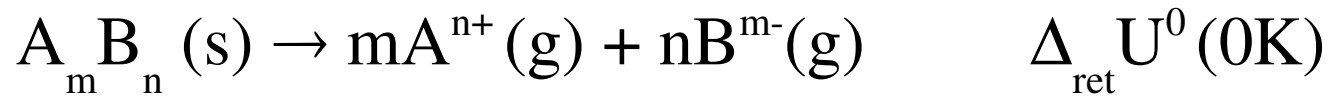
(attention, on rencontre aussi E_{ae} pour énergie attachement électronique).



12. Energie réticulaire d'un cristal ionique

$$E_{\text{ret}} = \Delta_{\text{ret}} U^0(0\text{K}) = \Delta_{\text{ret}} H^0(\text{T})$$

L'énergie réticulaire est l'énergie interne standard, à 0K, de la réaction de dissociation du cristal en ions à l'état gaz:



$\Delta_{\text{ret}} H^0(\text{T})$ est l'enthalpie réticulaire standard.

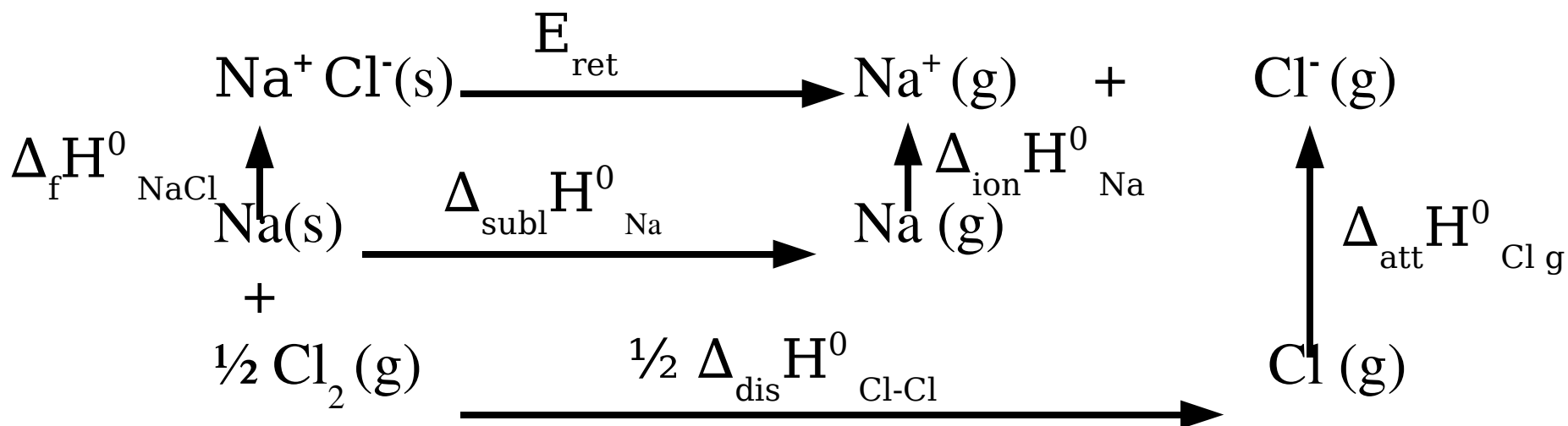
E_{ret} ne peut pas être mesurée. Elle peut être calculée grâce au cycle de Born-Haber.

Attention: l'énergie réticulaire est également définie comme l'enthalpie de la réaction de formation d'une mole du cristal à partir des ions à l'état gaz. Sa valeur négative est opposée à la valeur précédente:



Cycle de Born-Haber

Calculer l'énergie réticulaire du cristal NaCl.



Loi de Hess:

$$\Delta_{\text{ret}} \text{H}^0_{\text{NaCl}} - \Delta_{\text{ion}} \text{H}^0_{\text{Na}} - \Delta_{\text{att}} \text{H}^0_{\text{Cl g}} - \frac{1}{2} \Delta_{\text{dis}} \text{H}^0_{\text{Cl-Cl}} - \Delta_{\text{subl}} \text{H}^0_{\text{Na}} + \Delta_{\text{f}} \text{H}^0_{\text{NaCl}} = 0$$