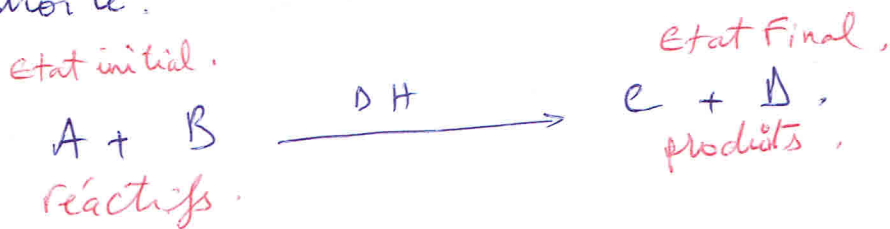


réactions chimiques 150 thèmes et 150 tableaux, de fondement de la thermodynamique et l'équation $\Delta_r H = 0$.

II.1 les Réactions Chimiques:

II.1.1 Chaleur de Réaction:

Une réaction chimique est une transformation au cours de laquelle, le système initial constitué par les réactifs évolue vers un état final constitué par les produits. Une réaction chimique est symbolisée par l'équation chimique qui fait intervenir les réactifs à gauche et les produits à droite.



$\Delta H = \Delta_r H$ si la réaction a lieu à P cte.

$\Delta U = \Delta_r U$ " " " " " " " " " " "

La plupart des réactions chimiques sont conduites à pression Atmosphérique donc à pression constante. On utilise dans ce cas la quantité de chaleur à pression constante qu'on appelle Enthalpie de réaction.

Remarque: D'une façon générale une réaction chimique sera correctement écrite lorsque:

1/ les formules chimiques des réactifs et des produits seront correctes et placées convenablement par rapport à la flèche de la réaction.

2/ On pourra compter le même nombre d'atomes d'un élément donné à droite et à gauche de la flèche, cette observation correspond à ce

que l'on appelle la conservation des éléments chimiques au cours d'une réact.

3/ Si la réaction fait intervenir des ions la réaction devra également respecter la conservation des charges électriques, c'est à dire que l'on devra avoir les mêmes valeurs des charges à droite et à gauche de la flèche.



$P = 1 \text{ atm}, \quad \Delta_r H = -94,05 \text{ kcal/mole}$

Une réaction chimique est donc représentée à l'aide d'une équation chimique équilibrée. Cette équation chimique nous fournit des renseignements concernant la réaction tels que : l'état des substances, les proportions selon lesquelles ces substances se combinent et éventuellement les valeurs des quantités d'énergie mises en jeu au cours de ces réactions.

Cependant, une équation chimique ne nous renseigne pas sur le mécanisme de la réaction. Nous savons seulement par expérience qu'une certaine quantité de chaleur est intervenue, d'une part, pour briser les liaisons existant entre les atomes et les molécules des substances réagissantes (les réactifs) et, d'autre part, pour établir les liens chimiques existant entre les atomes et les molécules des produits de la réaction (produits).

Du point de vue de l'énergie, il existe trois types de réactions chimiques

- réaction exothermique ($\Delta H < 0$) ; dégagement de chaleur.
- réaction endothermique ($\Delta H > 0$) ; Absorption de chaleur.
- réaction athermique ($\Delta H = 0$).

II. 2. Détermination des enthalpies de réaction:

2.1 Loi de Hess: soit la réaction suivante: Réactifs $\xrightarrow{\Delta H_R^\circ}$ Produits

La loi de Hess est exprimée à l'aide de la relation suivante:

$$\Delta H_R^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{produits}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{réactifs})$$

D'une façon générale et pour une réaction dont les coefficients stoechiométriques sont différents de 1, la loi de Hess s'écrit:

$$\Delta H_R^\circ = \sum_j \gamma_j \Delta H_{fj}^\circ(\text{produits}) - \sum_i \delta_i \Delta H_{fi}^\circ(\text{réactifs})$$

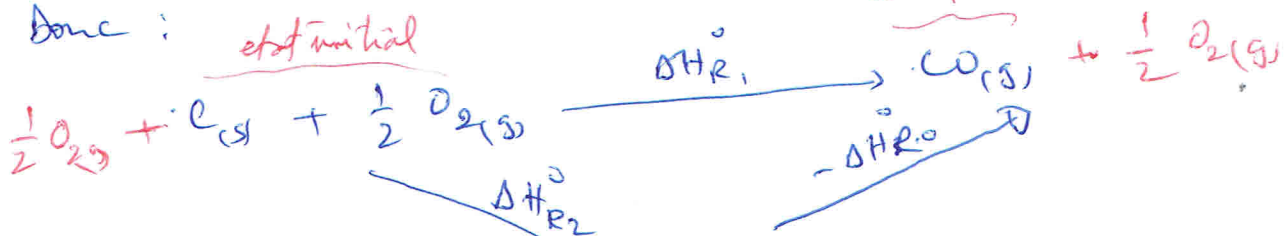
γ_j, δ_i sont les coefficients stoechiométriques des réactifs et des produits.

2.2 Autre méthode pour déterminer ΔH_R° :

(A) Méthode de BORN-HABER:

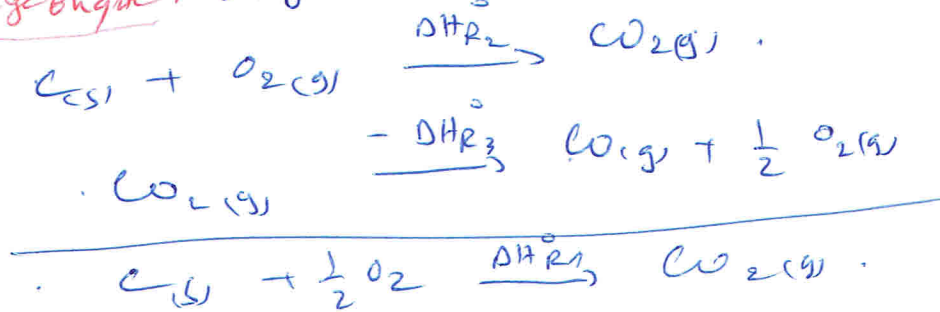
soit la réaction suivante: $C(s) + \frac{1}{2} O_2(g) \xrightarrow{\Delta H_{R1}^\circ} CO(g)$ (1)
 Trouver ΔH_{R1}° sachant: $C(s) + O_2(g) \xrightarrow{\Delta H_{R2}^\circ} CO_2(g)$ (2) $\Delta H_{R2}^\circ = -94,05 \text{ kcal/mole}$
 $CO(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \xrightarrow{\Delta H_{R3}^\circ} CO_2(g)$ (3) $\Delta H_{R3}^\circ = -67,64$
 état final.

Donc:



Donc: $\Delta H_{R1}^\circ = \Delta H_{R2}^\circ + (-\Delta H_{R3}^\circ) = -26,41 \text{ kcal/mole}$

(B) Méthode Algébrique: on fait (2) + (-3) \rightarrow (1)



$$\Rightarrow \Delta H_{R1}^\circ = \Delta H_{R2}^\circ + (-\Delta H_{R3}^\circ) = -94,05 + 67,64$$

$$\Rightarrow \Delta H_{R1}^\circ = -26,41$$

2.2. Enthalpie standard de formation:

(1)

ⓐ Etat standard: l'état standard d'un élément (ou composé) est par définition sa forme physique la plus stable sous une pression de 1 atm et une température de 25°C (298.15 K).

exemple: pour l'hydrogène, l'état standard est $H_2(g)$,
pour le carbone graphite: C_{graphite} ...

Remarque: L'enthalpie de formation à l'état standard pris dans leur état standard est nulle: $\Delta H_f^\circ H_2 = 0$, $\Delta H_f^\circ F_2 = 0$, $\Delta H_f^\circ O_2 = 0$...

ⓑ Enthalpie standard de formation: on appelle enthalpie standard de formation d'un corps pur dans un état physique donnée, la variation d'enthalpie correspondant à la réaction de formation, dans les C.S., d'une mole de ce corps simple pris également dans les C.S., symbolisée par ΔH_f° (C.S. = condition standard).

2.3 Energie de liaison:

L'énergie d'une liaison est l'énergie nécessaire à sa rupture selon:

$A-B \xrightarrow{E} A(g) + B(g)$. Donc l'énergie de liaison est l'énergie qu'il faut fournir à la molécule gazeuse pour la dissocier en atomes.

L'énergie de liaison est une grandeur positive, symbolisée E

2.3.1 Utilisation des énergies de liaison.

Les valeurs des E (énergies de liaison) à l'état standard sont tabulées et permettent de calculer les enthalpies de réaction selon la relation suivante

$$\Delta H_R^\circ = \sum E_{\text{rompus}} - \sum E_{\text{créés}}$$

exemple d'application: considérons la réaction $C_2H_4 + H_2 \xrightarrow{\Delta H_f^\circ} C_2H_6$.

Calculer ΔH_R° de cette réaction?

Données: $E_{C=C} = 145 \text{ kcal/mole}$, $E_{C-C} = 80 \text{ kcal/mole}$, $E_{H-H} = 103 \text{ kcal/mole}$

$E_{C-H} = 98 \text{ kcal/mole}$.

Solution:



liaisons rompus : 1 C=C et 1 H-H .

liaisons crées : 1 C-C et 2 C-H .

$$\Delta H_R^\circ = [\epsilon_{\text{C}=\text{C}} + \epsilon_{\text{H}-\text{H}}] - [\epsilon_{\text{C}-\text{C}} + 2\epsilon_{\text{C}-\text{H}}] = [145 + 103] - [80 + 2 \times 98]$$

$$\Rightarrow \Delta H_R^\circ = -28 \text{ Kcal/mole.}$$

2. 4. Détermination de ΔH_R pour $T \neq 298 \text{ K}$, loi de KIRCHOFF.

Le ΔH_R d'une réaction varie avec la T, c'est la raison pour laquelle la valeur de ΔH_R doit être accompagnée de la T à laquelle la réaction a été effectuée. Dans les tables ce sont en générale des valeurs de ΔH_R° à 298 K que l'on donne. On se propose d'établir la relation entre ΔH_T et ΔH_R° , pour cela on utilise

la loi de Kirchhoff, énoncée en 1858: $\Delta H_T = \Delta H_R^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p dT$,
avec: $\Delta C_p = \sum_j \nu_j C_{p,j} - \sum_i \nu_i C_{p,i}$, j = produits, i = réactifs.