

PHY2001 - cours 2.4

Thermochimie

8.1 – Introduction

Mise au point

Nous avons étudié les transformations d'énergies et leurs conséquences sur l'état des gaz parfaits et des gaz réels. Cependant les transformations d'énergie dans notre planète sont bien plus diversifiées.

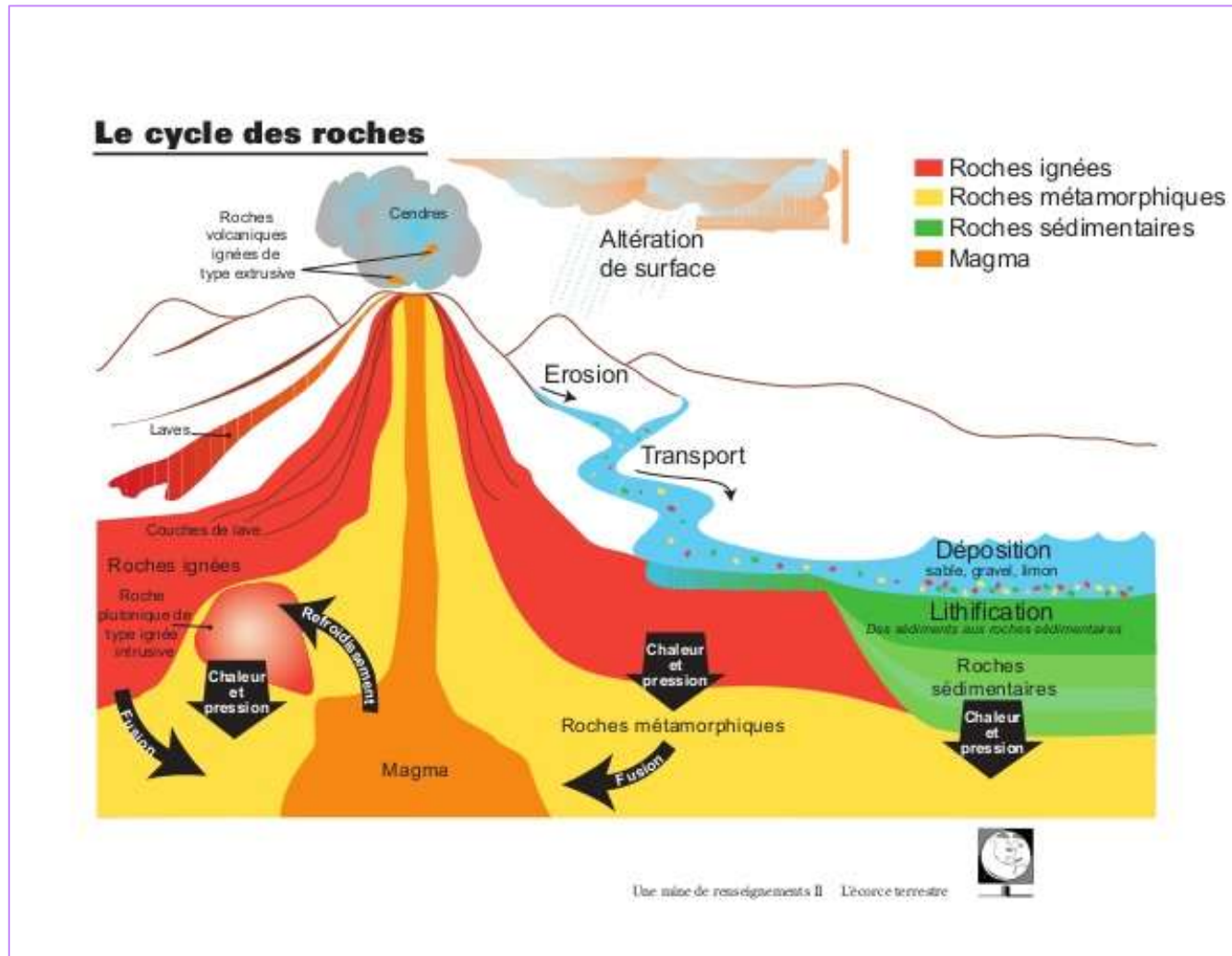
Notre planète est un immense laboratoire où, à chaque instant, des matériaux changent d'état. Leur température et leur volume changent mais aussi leur phase et leur composition. Les réactions chimiques et les changements de phase (cas particulier de réaction chimique) sont les grands moteurs des transformations d'état.

La thermodynamique étudie les transformations d'énergie sous toutes ses formes, ainsi que leurs conséquences sur l'état de la matière. Elle est la science qui nous permet de comprendre comment l'énergie change la nature des matériaux qui constituent notre monde.

La partie de la thermodynamique qui étudie les conditions susceptibles de favoriser une transformation chimique plutôt qu'une autre est la **thermochimie**.

8.1 – Introduction

Exemple de l'importance des réactions chimiques et des changements de phase – le cycle des roches

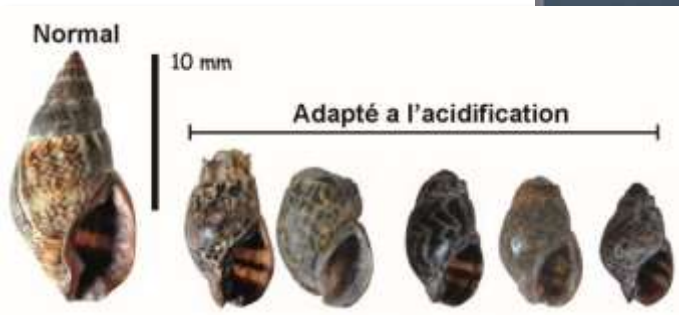


8.1 – Introduction :

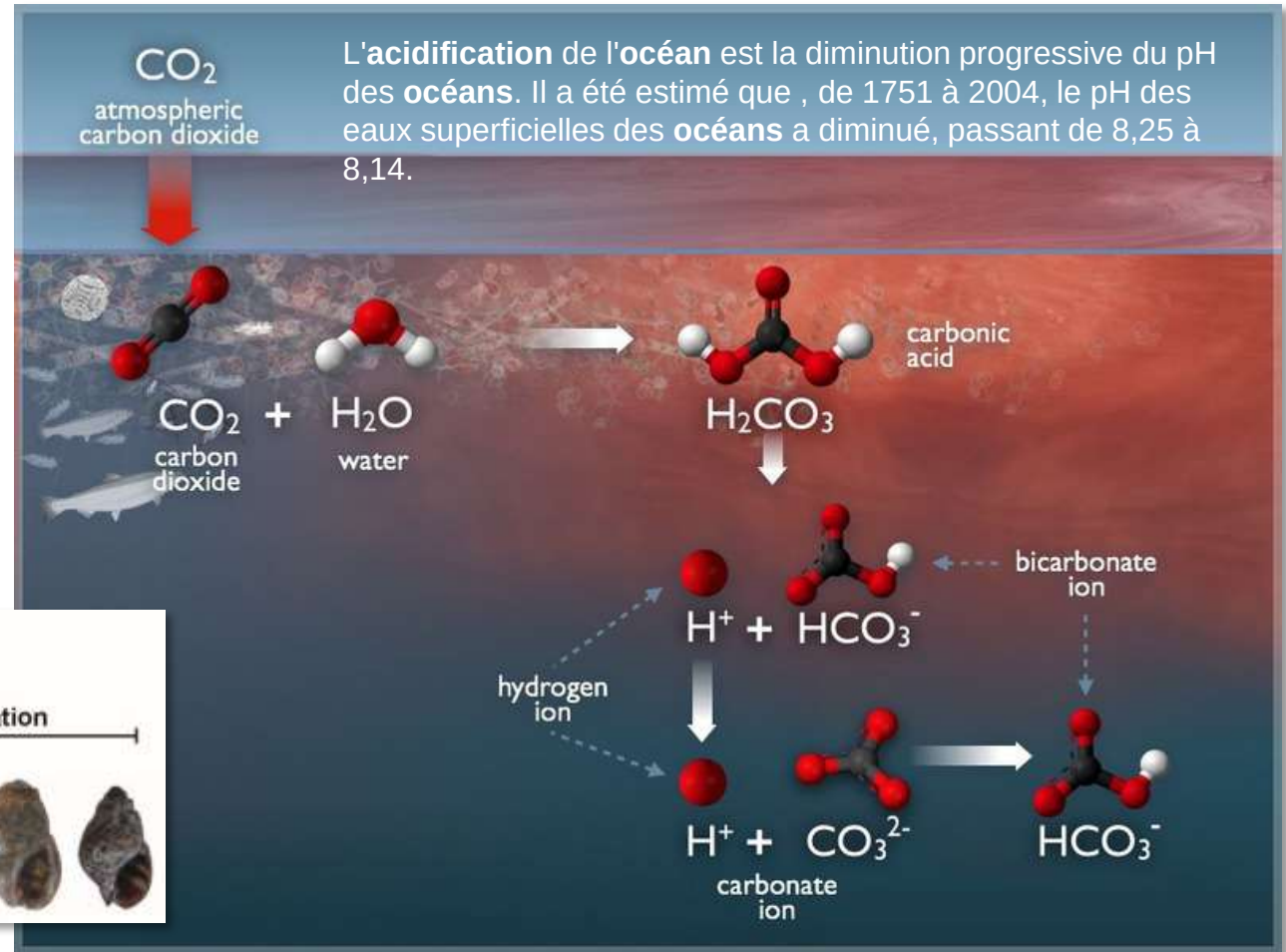
Exemple de l'importance des réactions chimiques et des changements de phase : Acidification des océans

L'acidification des océans se réfère au processus de diminution du pH des océans par la dissolution du dioxyde de carbone apporté dans l'eau de mer par l'atmosphère.

<https://www.ird.fr/toute-l-actualite>



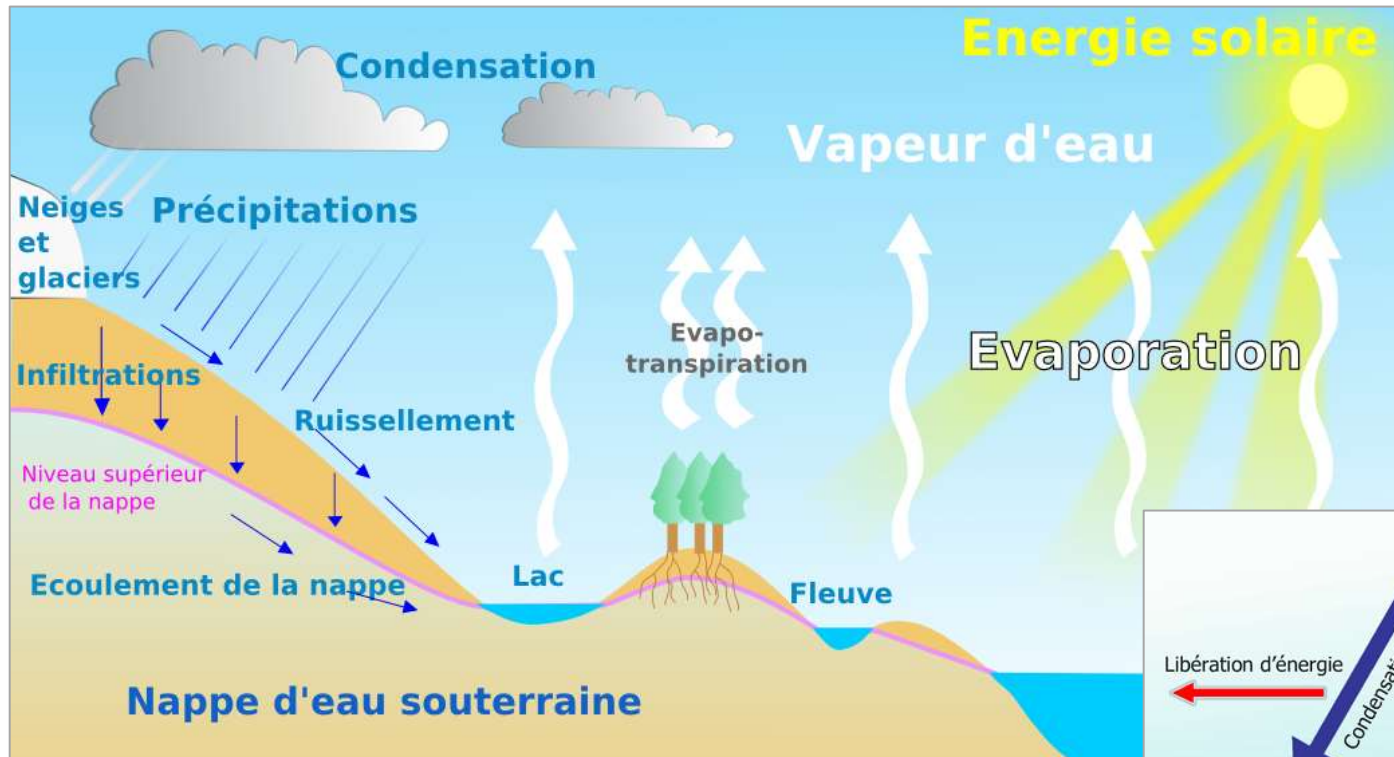
L'acidification des océans réduit la taille des coquillages marins



Source : http://www.cev.washington.edu/file/Ocean_Acidification_Chemistry

8.1 – Introduction

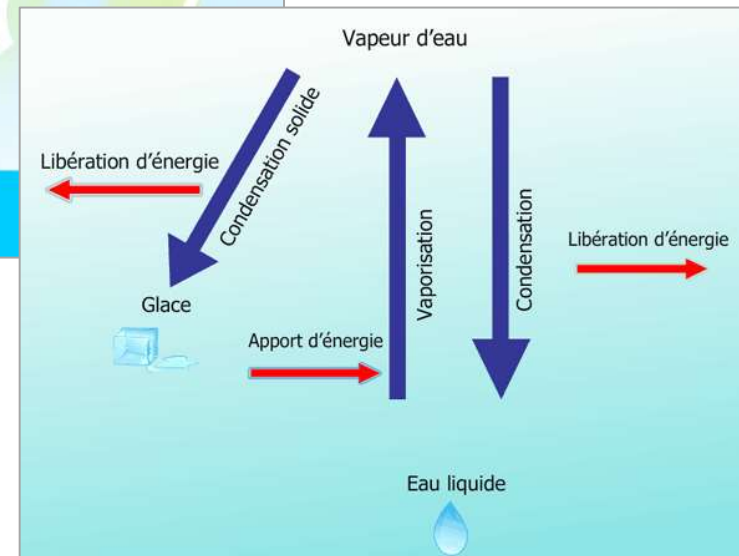
Exemple de l'importance des réactions chimiques et des changements de phase : le cycle d'eau



L'énergie solaire est absorbée par la surface et est transmise à l'atmosphère par radiation, conduction et convection de chaleur sensible et chaleur latente

Source : <https://upload.wikimedia.org/>

Les changements de phase sont responsables d'une grande partie du transport d'énergie de la surface terrestres vers l'atmosphère.



Source : <http://education.meteofrance.fr/>

8.1 – Introduction

Transformations de la matière : où est l'énergie d'un système thermodynamique?

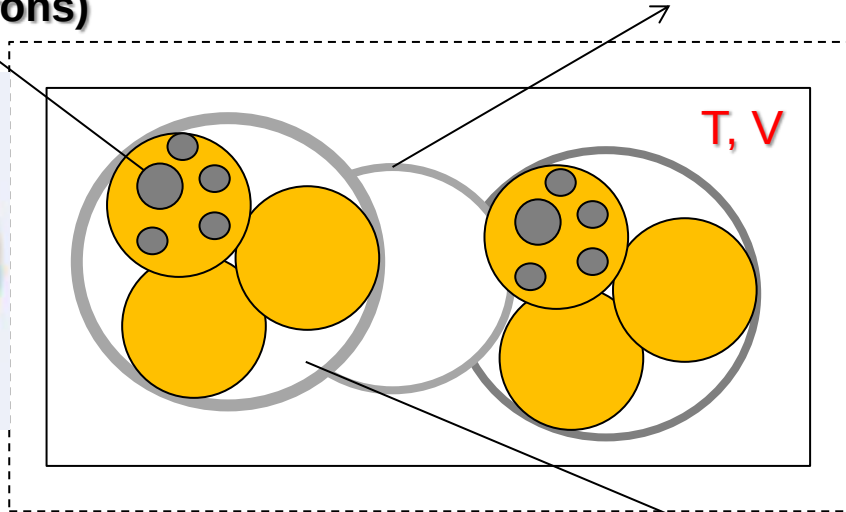


Source : <https://lesbeautesdemontreal.com/>

**Énergie sensible
(Température + volume) :**
mouvement des
particules qui constituent
la matière (chaleur et
travail d'expansion)

**Énergie latente : changements
de phase (énergie de liaison
entre les molécules)**

Énergie nucléaire :
Réactions nucléaires
(énergie de liaison entre les
protons et neutrons)



**Énergie chimique : réactions
chimiques (énergie de liaison
entre les atomes)**

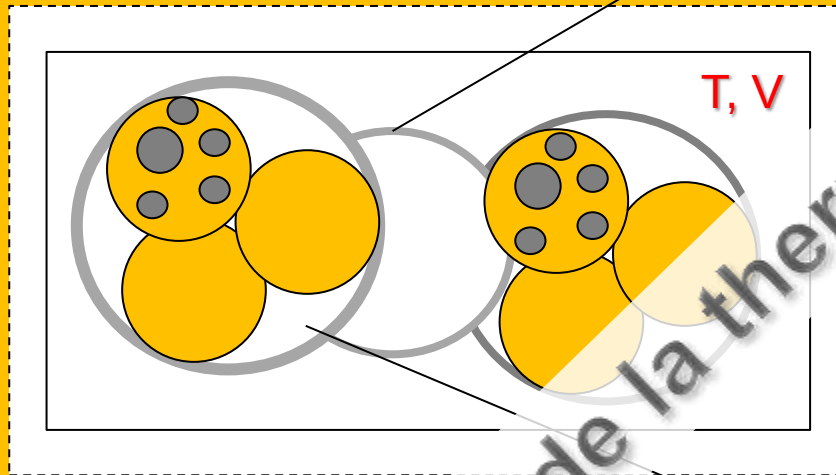


Paradise, USA. Source BBC

8.1 – Introduction

Transformations de la matière : où est l'énergie d'un système thermodynamique?

Énergie latente : changements de phase (énergie de liaison entre les molécules)



Source: <https://lesbeautesdemontreal.com/>



Énergie chimique : réactions chimiques (énergie de liaison entre les atomes)

8.1 – Introduction

Objectifs de la thermochimie

Un des objectifs les plus importants de la thermochimie est la prédiction d'états d'équilibre des systèmes naturels. La thermodynamique permet de répondre aux questions suivantes :

1. Pour des conditions environnementales données, **DE TOUTES LES TRANSFORMATIONS POSSIBLES**, lesquelles auront lieu spontanément?
2. Quel sera **l'ÉTAT D'ÉQUILIBRE**?

Table de matières

8.2 Rappels

- Première loi de la thermodynamique
- Deuxième loi de la thermodynamique

8.3 Les réactions chimiques

- Définition
 - Réaction chimique endothermique
 - Réaction chimique exothermique
 - Enthalpie de réaction
 - Enthalpie de formation
 - Lois de la chimie
 - Loi de Lavoisier et Laplace (premier principe de la thermodynamique)
 - Loi de Hess (définition de variable d'état)

8.2 – Rappels

Le premier principe de la thermodynamique (système fermé)

Le premier principe énonce la conservation d'énergie d'un système fermé et s'exprime par la relation

$$dU = \delta Q + \delta W$$

Énergie interne Chaleur Travail

Nous avons alors défini plusieurs fonctions thermodynamiques dont l'enthalpie, H

$$H = U + p_{ext} V$$

$$dH = dU + p_{ext} dV + V dp_{ext}$$

$$dH = \delta Q - p_{ext} dV + p_{ext} dV + V dp_{ext}$$

$$dH = \delta Q + V dp_{ext}$$

Processus isobare

$$(dH)_p = (\delta Q)_p$$

Processus isochore

$$(dU)_V = (\delta Q)_V$$

8.2 – Rappels

Le deuxième principe de la thermodynamique

Le deuxième principe énonce la spontanéité d'une transformation à travers la variation de l'entropie de l'univers

$$dS_{univ} = dS_{ext} + dS_{sys} \geq 0$$

Cette loi demande que l'on considère à la fois la variation d'**entropie** du **système** et de l'**environnement**. On a vu que cette dernière est reliée à la **chaleur impliquée** dans le processus réel qui peut être réversible ou irréversible, mais qui, dans les deux cas, peut être interprétée strictement du point de vue du système. De ce point de vue, cette chaleur serait :

- une variation de **l'énergie interne** si le processus se fait à **volume constant**,
- une variation de **l'enthalpie** si le processus est à **pression constante**.

Rappel

Introduction d'autres fonctions thermodynamiques : F et G

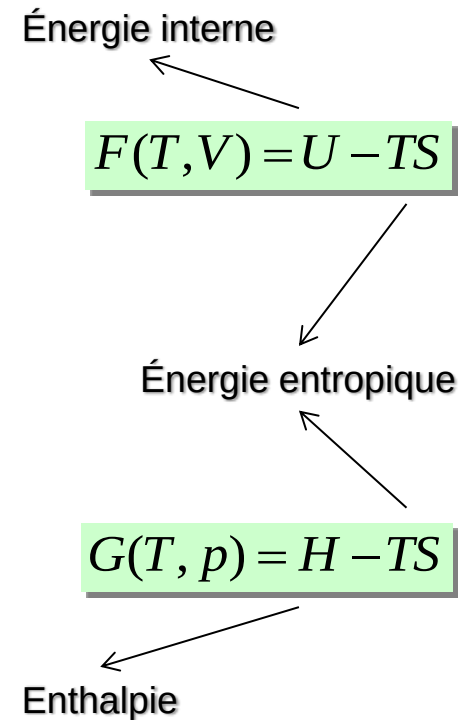
Ces considérations ont conduit à l'introduction de deux nouvelles fonctions d'état appelées énergies et enthalpie libres, et définies par :

Énergie de Helmholtz ou énergie libre

Utile pour décrire des transformations isothermes et à volume constante - rares dans la nature

Énergie de Gibbs ou enthalpie libre

Utile pour décrire des transformations isothermes et à pression constante – très fréquentes dans la nature



Rappels

Énergie de Helmholtz ou énergie libre (F) : première et deuxième lois

$$F(T, V) = U - TS$$

$$dF = dU - TdS - SdT$$

$\geq \delta Q$

La deuxième loi de la thermodynamique : $TdS \geq \delta Q$

Cette fonction est utile pour décrire des processus **isothermes** à **volume constant** :

$$(\delta Q)_V = (dU)_V$$

$$(dF)_{V,T} = dU - TdS = \delta Q - TdS$$

$$(dF)_{V,T} = \delta Q - TdS \leq 0$$

Dans le cas de **transformations isothermes et isochores**, la seconde loi s'exprime donc sous la forme

$$dF \leq 0$$

Pour tout processus spontané ($dF < 0$) et à l'équilibre ($dF = 0$) à **V et T constants**.

8.2 - Critère de spontanéité et d'équilibre à **volume et température constantes**

À V et T constants, la seconde loi s'exprime donc sous la forme

$$dF \leq 0$$

Pour prédire si un processus **isotherme et isochore** sera spontané on a besoin de calculer la variation ΔF du système seulement. On n'as pas besoin de calculer la variation de l'entropie de l'environnement :

$$\Delta F < 0$$

Processus spontané

$$\Delta F = 0$$

Processus réversible (quasi-équilibre)

$$\Delta F > 0$$

Processus impossible (le processus inverse est spontané)

Applications de F en géologie

L'énergie libre de Helmholtz est utilisée dans le calcul des équations d'état de matériaux géologiques comme le fer, l'olivine et le pyroxène. À voir plus tard dans votre cheminement.



Xénolithe de péridotite, échantillon du manteau lithosphérique (San Carlos, Gila Co., Arizona, États-Unis). Le xénolithe est dominé par l'olivine (forstérite) vert-miel, avec de l'orthopyroxène (enstatite) noir et des cristaux de spinelle et de rares grains de clinopyroxène (diopside) vert-bouteille. La roche à grain fin gris dans cette image est le basalte hôte. (Échelle inconnue). Source : wikipédia

Rappels

Énergie libre de Gibbs ou enthalpie libre (G) : première et deuxième lois

Comme la plupart des réactions chimiques sont conduites à p constante, la fonction privilégiée est **l'enthalpie libre** :

$$G(T, p) = H - TS$$

$$dG = dH - TdS - SdT$$
$$\delta Q_{rev} \geq \delta Q$$

La deuxième loi de la thermodynamique : $TdS \geq \delta Q$

Cette fonction est utile pour décrire des processus isothermes à p constante :

$$(\delta Q)_p = (dH)_p$$

$$(dG)_{p,T} = dH - TdS = \delta Q - TdS \leq 0$$

À T et p constantes la seconde loi s'exprime donc sous la forme

$$dG \leq 0$$

Pour tout processus spontané ($dG < 0$) et à l'équilibre ($dG = 0$) à **p et T constants**.

8.2 - Critère de spontanéité et d'équilibre à pression et température constantes

À p et T constants, la seconde loi s'exprime donc sous la forme

$$dG \leq 0$$

Pour pouvoir prédire si un processus isotherme et isobare sera spontané on a besoin de calculer la variation ΔG du système seulement. On n'a pas besoin de calculer la variation de l'entropie de l'environnement :

$$\Delta G < 0$$

Processus spontané

$$\Delta G = 0$$

Processus réversible (quasi-équilibre)

$$\Delta G > 0$$

Processus impossible (le processus inverse est spontané)

8.3 – Les réactions chimiques

Une **réaction chimique** est une transformation de la matière au cours de laquelle les espèces chimiques (atomiques, ioniques ou moléculaires) qui constituent la matière sont modifiées : les espèces qui sont consommées sont appelées **réactifs**. Les espèces formées au cours de la réaction sont appelées **produits** de réaction.

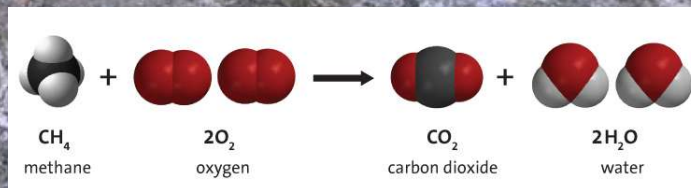
La thermochimie étudie l'évolution énergétique qui accompagne les réactions chimiques. Plus particulièrement, la thermochimie se préoccupe de l'état initial et de l'état final du système réactionnel.

Dans une réaction chimique, la variation de l'énergie interne du système réactionnel dépend de la température, de la pression (ou du volume), mais aussi de la chaleur latente (changements de phase) et de l'énergie chimique (la réaction chimique elle même).

8.3 – Les réactions chimiques

Première loi de la thermodynamique et enthalpie de réaction

Dégagement enflammé de méthane sur le site dit de la Chimère, Cirali, Sud de la Turquie



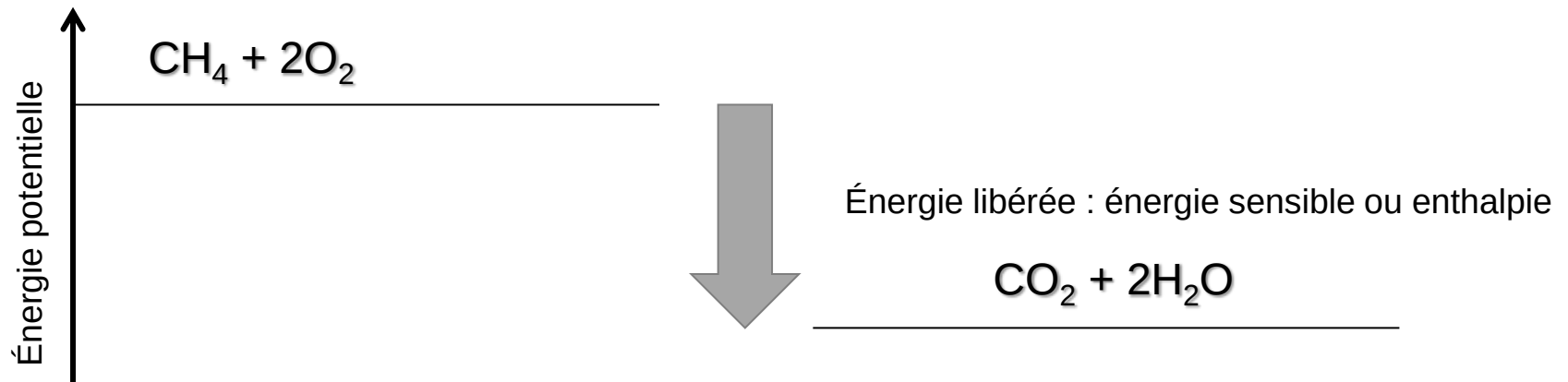
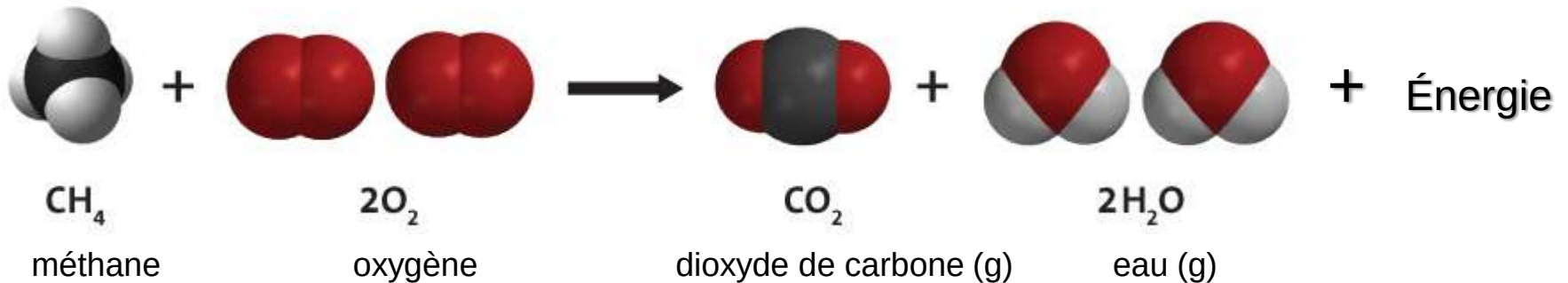
Photographie : Pierre Thomas

Source : <http://planet-terre.ens-lyon.fr/>

8.3 – Les réactions chimiques

Première loi de la thermodynamique et enthalpie de réaction

Que se passe-t-il pendant cette réaction chimique (à $p = \text{cste}$) ?



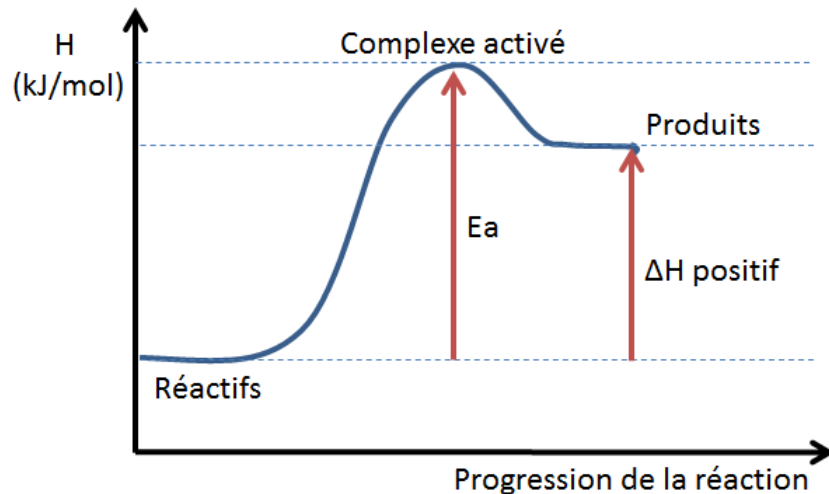
L'énergie sensible est donnée par la variation de l'enthalpie **si la réaction se fait à pression constante**, on l'appellera la chaleur de réaction ou, **enthalpie de réaction**.

8.3 – Les réactions chimiques

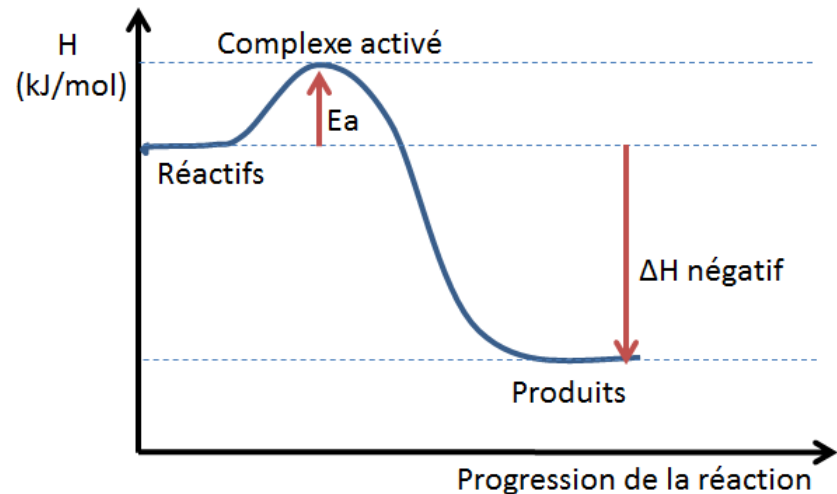
Première loi de la thermodynamique et enthalpie de réaction

Transformation **monobare**, $p_{\text{initial}} = p_{\text{final}}$, et **monotherme**, $T_{\text{initiale}} = T_{\text{finale}}$

Dans ce cas, l'enthalpie de réaction correspondra à une augmentation de l'enthalpie du système si la réaction est **endothermique** (absorption de chaleur provenant de l'environnement) et une diminution si la réaction est **exothermique**.



Endothermique $\Delta H > 0$



exothermique $\Delta H < 0$

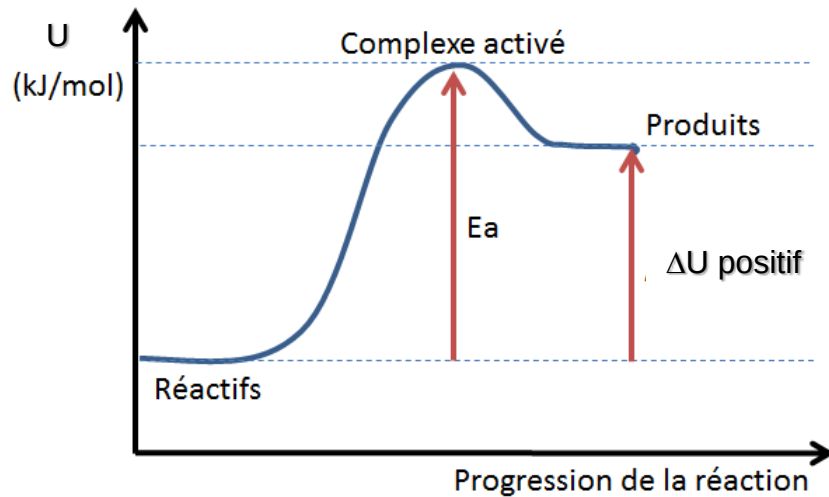
Très commune dans la nature

8.3 – Les réactions chimiques

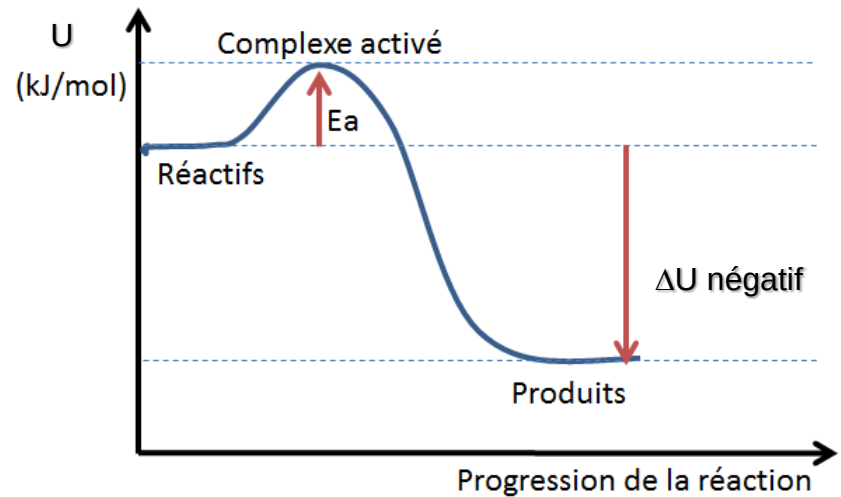
Première loi de la thermodynamique et enthalpie de réaction

Transformation **isochore**, $V_{\text{initial}} = V_{\text{final}}$, et **monotherme**, $T_{\text{initiale}} = T_{\text{finale}}$

Dans ce cas, l'enthalpie de réaction correspondra à une augmentation de l'énergie interne du système si la réaction est **endothermique** (absorption de chaleur provenant de l'environnement) et une diminution si la réaction est **exothermique**.



Endothermique $\Delta U > 0$



exothermique $\Delta U < 0$

Rare dans la nature mais pas impossible. Étudiée en calorimétrie dans une «bombe calorimétrique»

8.3 – Les réactions chimiques

Première loi de la thermodynamique et chaleur de réaction

Premier principe de la thermodynamique : $\delta Q = dU + p dV$

Réaction à volume constant ($dV = 0$) et monotherme. La chaleur de réaction est identifiée à la variation de l'énergie interne : $Q_v = \Delta U$

Premier principe de la thermodynamique : $\delta Q = dH - V dp$

Réaction à pression constant ($dp = 0$) et monotherme. La chaleur de réaction est identifiée à la variation de l'énergie interne : $Q_p = \Delta H$

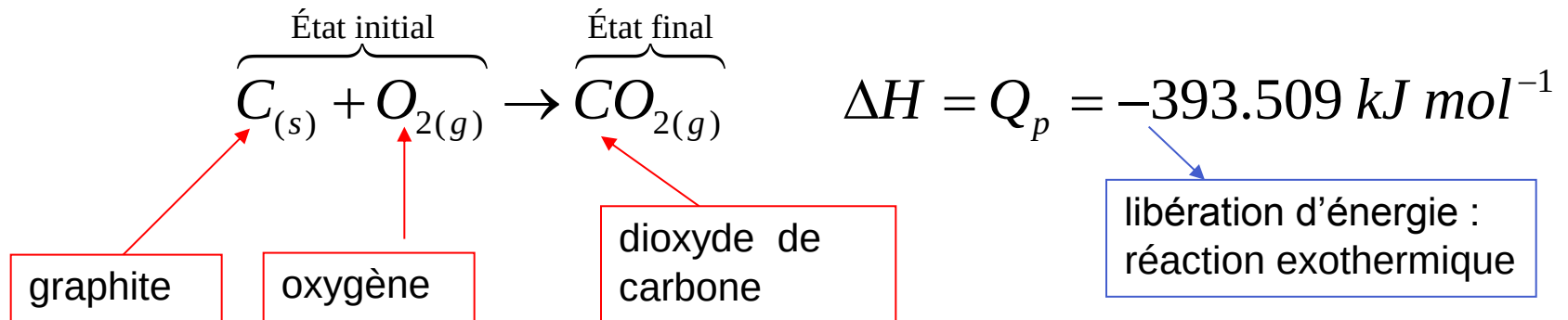
Comme U et H sont des variables d'état, la chaleur échangée dans ces conditions dépend seulement des états initial et final.

8.3 – Les réactions chimiques

Première loi de la thermodynamique = Loi de Lavoisier et Laplace

Loi de Lavoisier et Laplace : Application du premier principe aux réactions chimiques. La chaleur mise en jeu dans une réaction à volume ou à pression constantes est égale et de signe contraire à celle de la réaction inverse.

Réaction à pression constant : $Q_p = \Delta H$



absorption d'énergie :
réaction endothermique

8.3 - Chaleur ou enthalpie de réaction

Le dégagement ou l'absorption d'énergie au cours d'une réaction chimique où le nombre de moles des produits gazeux est égale au nombre de moles des réactifs gazeux, est presque entièrement dû au fait que la somme des énergies des liaisons détruites diffère de la somme des énergies des liaisons reformées.

À pression constante :

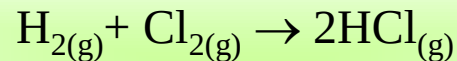
$$\Delta H = \sum(\text{énergie des liaisons dans les produits}) - \sum(\text{énergies des liaisons dans les réactifs})$$

Ainsi, lorsqu'une réaction dégage de l'énergie c'est parce que l'énergie dégagée par la formation des molécules de produits est plus grande que l'énergie absorbée par la rupture des liaisons dans les molécules de réactifs.

8.3 - Chaleur ou enthalpie de réaction

$$\Delta H = \sum(\text{énergie des liaisons dans les produits}) - \sum(\text{énergies des liaisons dans les réactifs})$$

Exemple 1 : Appliquons la relation qui précède au cas de la réaction :



On connaît les valeurs des énergies de liaisons suivantes :

$$E_{\text{H-H}} = -436 \text{ kJ/mol}; E_{\text{Cl-Cl}} = -242 \text{ kJ/mol}; E_{\text{H-Cl}} = -431 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H = \underbrace{2(-431 \text{ kJ/mol})}_{\text{État final}} - \underbrace{(-436 \text{ kJ/mol} - 242 \text{ kJ/mol})}_{\text{État initial}} = -184 \text{ kJ}$$

Cette valeur calculée à partir des énergies de liaisons correspond bien à la valeur de la variation d'enthalpie mesurée expérimentalement qui est -186 kJ

Les énergies de liaison sont difficiles à calculer et elles dépendent de la phase de la substance, c'est-à-dire de sa température et de sa pression.

8.3 - Chaleur ou enthalpie de réaction

Dépendance de la température et de la pression

Étant donnée que les énergie de liaison varient avec la température, l'enthalpie de réaction aussi.

Le ΔH d'une réaction doit être accompagné de la température à laquelle la réaction a été effectuée.

Dans les tables, ce sont généralement des valeurs de ΔH à 298 K (25°C) qu'on donne : ces valeurs représentent la quantité de chaleur absorbée ou dégagée au cours de la réaction effectuée à pression constante, les réactifs se trouvant initialement à la température de 298 K et les produits ayant aussi été ramenés à 298 K.

L'enthalpie change aussi avec la pression. On doit ainsi choisir une pression de référence.

8.3 - État de référence ou standard

En thermodynamique, on ne s'intéresse pas à la valeur absolue de variables d'état mais plutôt à leurs variations. De ce fait, on postule un état de référence arbitraire pour les transformations qui font intervenir les réactions chimiques.

L'état de référence choisi est celui correspondant aux conditions du laboratoire :

Pression atmosphérique : 1 atm ~ 1 bar

Les variables thermodynamiques dans cet état sont désignées à l'aide d'un exposant ($^{\circ}$) comme par exemple l'enthalpie standard H° ou l'énergie interne standard U° .

Enthalpies de formation standard

Le qualificatif **standard** s'applique aussi bien aux substances élémentaires qu'aux corps composés et signifie :

- pour un solide ou un liquide : le solide ou le liquide pur sous une pression de **1 bar** et une température **T constante**.
- pour un gaz : le gaz parfait sous une pression partielle de **1 bar** et une température **T constante**.

Le qualificatif standard suppose aussi que l'on se réfère à une température fixée, sans toutefois préciser cette température.

La **température conventionnelle** utilisée dans les tables thermodynamiques est de **298 K (25°C)**.

8.3 – État de référence ou standard

Convention représentant les variables

Dans les tables thermodynamiques les valeurs molaires sont représentées par des majuscules. Les grandeurs extensives aussi.

Par souci de cohérence avec les données qui nous allons utiliser, pendant la deuxième partie du cours on adoptera la même notation. La meilleure méthode de travail consiste à être toujours attentif aux dimensions physiques (unités) des données. Le document à consulter est «Tables-Standard.pdf»

Thermodynamic Values at Standard State (298K)

Data Retrieved From: Kots, Treichel, Weaver *Chemistry & Chemical Reactivity (Sixth Edition)* COPYRIGHT 2006

Species	Name	Enthalpy " ΔH° " (kJ/mol)	Entropy " S° " (J/mol $\cdot$ K)	Gibbs energy " ΔG° " (kJ/mol)
<i>Water</i>				
H ₂ O (l)	liquid water	-285.83	69.95	-237.15
H ₂ O (g)	water vapor	-241.83	188.84	-228.59
<i>Aluminum</i>				
Al(s)	Aluminum solid	0	28.3	0
AlCl ₃ (s)	Aluminum Chloride	-705.63	109.29	-630.0
Al ₂ O ₃ (s)	Aluminum Oxide	-1675.7	50.92	-1582.3

8.3 - Enthalpie de formation standard

Une fois les conventions précédentes admises, on peut comparer le niveau d'enthalpie des divers composés par l'intermédiaire de leur enthalpie de formation standard.

L'enthalpie de formation standard d'un composé, symbolisée par ΔH_f^0 est égale, par définition, au ΔH de la réaction, effectuée à température constante, au cours de laquelle on obtient une mole de ce composé dans son état standard à partir de ces éléments dans leur état **standard de référence**. On trouve habituellement dans les tables l'enthalpie de formation standard à 298 K que l'on note $\Delta H_{f,298}^0$

$$\Delta H_{f,298}^0 = H_{298}^0 - \sum_{\text{éléments}} H_{298,\text{éléments}}^0$$

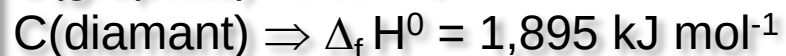
8.3 - Enthalpie de formation standard

Les enthalpies de formation sont égales à la différence d'enthalpie entre le composé et ses éléments simples.

Comme on ne connaît pas la valeur absolue de l'enthalpie (les chaleurs de réaction donnent seulement ΔH) on pose arbitrairement que l'enthalpie des **éléments purs** (substance élémentaire pure ou substance simple) pris dans leur **état standard de référence** est nulle.

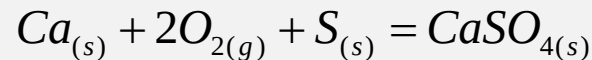
Cette quantité est appelée **enthalpie standard molaire de référence** et notée H^0 .

L'état standard est représenté par le corps pur, sous pression **d'un bar**. Si une substance peut exister sous plusieurs formes allotropiques, **l'état standard de référence** ou **état de référence** est celui de **la forme la plus stable** (graphite dans le cas du carbone, par exemple.)



8.3 - Enthalpie de formation standard

Exemple 2 - l'enthalpie de formation, $\Delta_f H^0$ de l'anhydrite (CaSO_4) est donnée par l'enthalpie de la réaction de la formation **d'une mole d'anhydrite** par la synthèse de ces éléments pris à leur état de référence :



Tables
thermodynamiques

Éléments à leur état standard
de référence (= 0 ou tables
thermodynamiques)

$$\Delta_f H^0_{\text{CaSO}_4(s)} = H^0_{\text{CaSO}_4(s)} - H^0_{\text{Ca}(s)} - H^0_{\text{S}(s)} - 2H^0_{\text{O}_2(g)}$$
$$\Delta_f H^0_{\text{CaSO}_4(s)} = -1434,11 - (0) - (0) - 2(0) = -1434,11 \text{ kJ mol}^{-1}$$

8.3 - Enthalpie de formation standard

Première interprétation physique

Les tables thermodynamiques permettent de constater que la gamme de valeurs de l'enthalpie de formation est assez étendue : il y a des composés dont l'enthalpie de formation est fortement négative (CaSO_4 : -1434,52 kJ/mol) et il y en a d'autres dont elle est positive ($\text{C}_{\text{diamant}}$: 1,895 kJ/mol).

De façon générale, on peut considérer que la valeur de l'enthalpie de formation standard d'un composé constitue une estimation, sous la pression d'un bar et à la température à laquelle elle est donnée, du degré de stabilité de ce composé par rapport à ses éléments.

«Tendance vers l'énergie minimum»

Exemple 3 : À la pression de 1 bar et à la température de 298 K, le CO_2 est plus stable que le CO.

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{CO}_2) = -393,509 \text{ kJ/mol} < \Delta H_{f,298}^0(\text{CO}) = -110,525 \text{ kJ/mol}$$



Le raisonnement précédent est approximatif car il faut tenir compte du terme **d'entropie**

8.3 - Enthalpie de formation standard

Les tables d'enthalpie standard

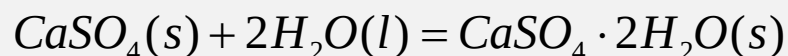
Les **tables d'enthalpies standard de formation**, $\Delta_f H^0$, permettent de calculer toutes les enthalpies de réaction. En effet, on peut supposer la réaction réalisée en deux étapes :

1. Dissociation (rompre les liens) des réactifs en leurs éléments, ce qui requiert une quantité d'énergie égale et de signe contraire à la valeur de leur enthalpie de formation.
2. Combinaison des éléments pour donner les produits du deuxième membre, ce qui libère les enthalpies de formation de ceux-ci.

Une fois toutes les **enthalpies de formation** connues, il est possible de déterminer **l'enthalpie d'une réaction**.

8.3 - Enthalpie de formation standard et enthalpie de réaction standard

Exemple 4 : Dans le cas de la formation du gypse à partir de l'hydratation de l'anhydrite on a la réaction :

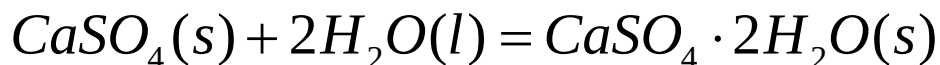


$$\Delta_f H_{298, \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(s)}^0 = -2022,63 \text{ kJ} / \text{mol}$$

$$\Delta_f H_{298, \text{CaSO}_4(s)}^0 = -1434,11 \text{ kJ} / \text{mol}$$

$$\Delta_f H_{298, \text{H}_2\text{O}(l)}^0 = -285,83 \text{ kJ} / \text{mol}$$

Tables



$$\Delta H_r^0 = \Delta H_{f, \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(s)}^0 - \Delta H_{f, \text{CaSO}_4(s)}^0 - 2\Delta H_{f, \text{H}_2\text{O}(l)}^0$$

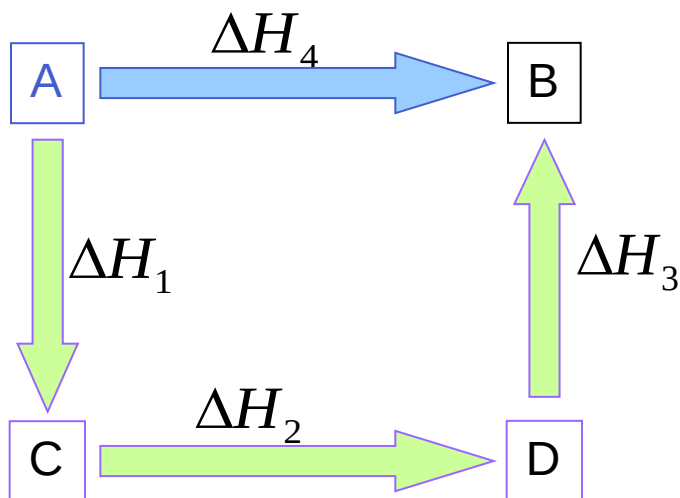
$$\Delta H_r^0 = -2022,63 \text{ kJ} / \text{mol} - (-1434,11 \text{ kJ} / \text{mol}) - 2(-285,83 \text{ kJ} / \text{mol})$$

$$\Delta H_r^0 = -16,86 \text{ kJ}$$

8.3 - Loi de Hess

Puisque l'énergie interne et l'enthalpie sont des variables d'état, la chaleur d'une réaction réalisée à volume ou à pression constants est indépendante du nombre et de la nature des états intermédiaires.

$$(\delta Q)_V = (dU)_V \quad \text{et} \quad (\delta Q)_p = (dH)_p$$



Première loi de la thermo

$$\sum_i \Delta H_i = 0$$

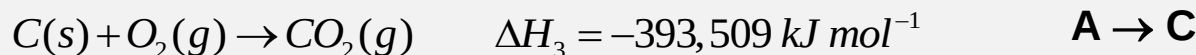
$$\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + (-\Delta H_4) = 0$$

$$\Delta H_4 = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

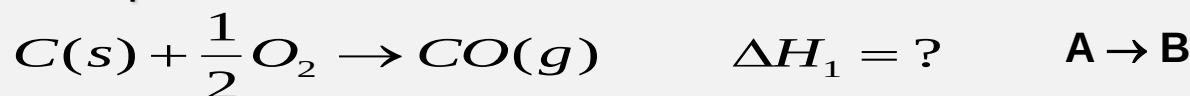
8.3 - Loi de Hess

La loi de Hess permet de calculer la chaleur de réaction d'une réaction difficile à réaliser expérimentalement à travers le résultat de deux réactions relativement faciles à réaliser en laboratoire.

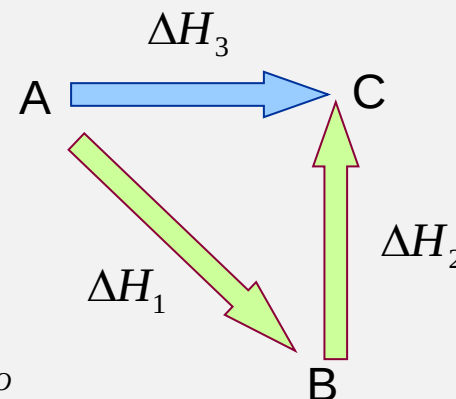
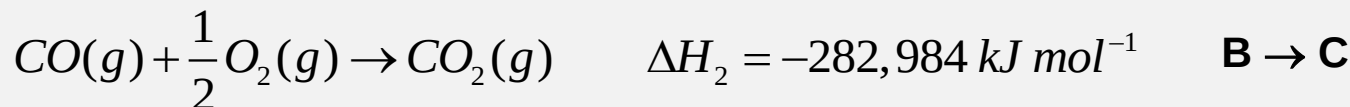
Exemple 5 : Le dioxyde de carbone peut être obtenu par oxydation de la graphite (C) ou du monoxyde de carbone (CO) assez facilement:



Il est plus difficile à déterminer expérimentalement l'enthalpie de réaction de la formation du CO.

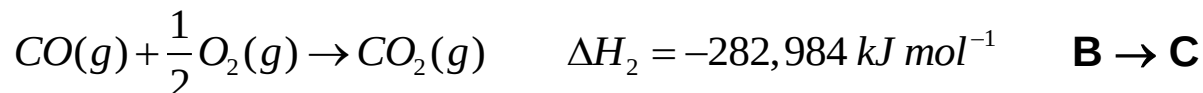
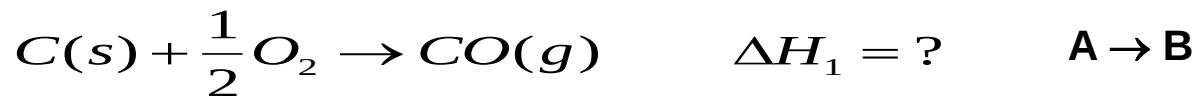
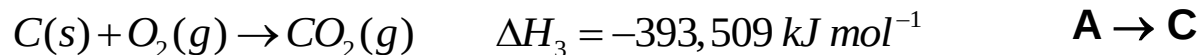


L'utilisation de la transformation intermédiaire d'oxydation du CO, (réaction très facile...) permet de trouver $\Delta H_1 = \Delta H_{f,CO}^0$



8.3 - Loi de Hess

Exemple 5 (suite)



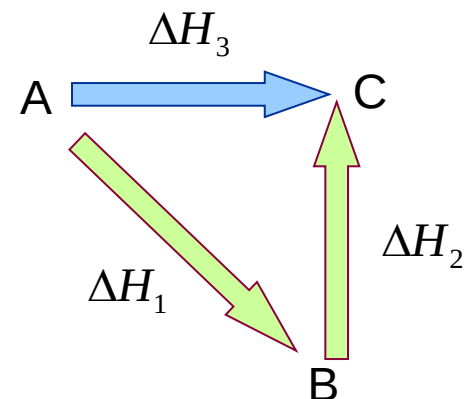
$$\Delta H_1 + \Delta H_2 + (-\Delta H_3) = 0$$

$$\Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_2 = -393,509 \text{ kJ mol}^{-1} - (-282,984 \text{ kJ mol}^{-1})$$

$$\Delta H_1 = -110,525 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta H_1 = \Delta H_{f,CO}^0 = -110,525 \text{ kJ mol}^{-1}$$



Résumé

- Thermochimie : science qui étudie les échanges énergétiques qui accompagnent les réactions chimiques
- Critères de spontanéité ou d'équilibre
 - V et T constants : $\Delta F \leq 0$ ($F = U - TS$)
 - p et T constants : $\Delta G \leq 0$ ($G = H - TS$)
- Enthalpie et énergie interne de réaction
 - Réaction exothermique : dégagement de chaleur vers l'environnement
 - Réaction endothermique : absorption de chaleur
 - Réaction isochore : $Q_v = \Delta U$
 - Réaction isobare : $Q_p = \Delta H$
 - Loi de Lavoisier et Laplace : par conservation d'énergie (premier principe de la thermodynamique), la chaleur mise en jeu dans une réaction à volume ou pression constante est égale et de signe contraire à celle de la réaction inverse.

Résumé

- État standard : état d'une substance pure à la pression de 1 bar
- État standard de référence
 - Solide et liquide pur : la phase la plus stable, à la pression de 1 bar et à la température sous laquelle les mesures ont été faites
 - Gaz : le gaz parfait sous pression de 1 bar.
- Changement d'enthalpie standard : la variation d'enthalpie pendant un processus dans le quel les constituants sont à leur état standard initialement et finalement.
- Enthalpie standard de formation d'un composé : est égale, par définition, au ΔH de la réaction, effectuée à température constante, au cours de laquelle on obtient ce composé dans son état standard à partir de ces éléments dans leur état standard de référence.
- Enthalpie standard de réaction : est définie, pour chaque réaction à une température donnée, comme la chaleur de réaction échangée à pression standard (1 bar).
- On peut généraliser ces définitions à d'autres variables d'état, comme l'énergie interne, l'entropie et l'enthalpie de Gibbs

Résumé

- Enthalpie de changement de phase : le changement d'enthalpie qui accompagne les changements d'état physique d'une substance . Ex.: enthalpie de fusion, enthalpie de vaporisation, etc.
- Loi de Hess : puisque la chaleur échangée à pression ou à volume constants est une variable d'état (ΔH ou ΔU), elle est indépendante du nombre et de la nature des états intermédiaires entre l'état initial et l'état final.
- Équation thermochimique : une combinaison d'équation chimiques et de leur changement d'enthalpie.



une petite pause!

APRÈS LA PAUSE

- Et si la transformation ne se réalise pas à la température de référence?
- As-t-on oublié l'entropie?