



Au cours du chapitre sur le potentiel chimique, nous avons abordé la notion de grandeur molaire partielle : elle tient compte des caractéristiques du mélange étudié. Ces grandeurs vont jouer tout leur rôle dans l'étude des systèmes sièges de réactions chimiques.

Dans les systèmes sièges d'une unique transformation chimique, les variations des quantités de matière ne sont pas indépendantes les unes des autres : elles s'expriment toutes en fonction de l'avancement de la réaction. Il est alors judicieux de définir de nouvelles grandeurs, appelées grandeurs de réaction, qui vont faciliter l'étude des systèmes en réaction.

## 1. Outils d'étude

### 1.1. Rappel : Définitions

<b>Constituant physico-chimique :</b>	<i>On distingue les notions de constituant chimique et de constituant physico-chimique dès lors que l'état physique est précisé. <math>CO_{2(l)}</math> et <math>CO_{2(g)}</math> sont deux constituants physico-chimiques différents, mais ils correspondent au même constituant chimique, le dioxyde de carbone <math>CO_2</math>.</i>
<b>Corps pur simple :</b>	<i>Simple : Tout composé formé à partir d'un seul élément chimique. Pur : un seul constituant chimique (pas d'impureté).</i>
<b>Etat standard d'un <u>constituant physico-chimique</u> :</b>	<i>Comme rappelé au chapitre précédent, quand on parle d'état standard, cela signifie que l'on envisage le constituant physico-chimique sous <math>P^\circ = 1,0 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}</math>. La température est systématiquement précisée puisqu'on peut définir pour chaque température un état standard. On considère le constituant pur s'il est liquide, solide ou gazeux (pour avoir son activité égale à 1) à l'état standard. S'il s'agit d'un soluté, l'état standard est associé à l'état particulier (et hypothétique) où on extrapole à <math>1 \text{ mol.L}^{-1}</math>, le comportement de ce soluté en solution infiniment diluée.</i>

### 1.2. Grandeur de réaction

Soit X, une grandeur **extensive**. Le système étudié est **fermé** et siège d'une **unique transformation chimique**.

1. Unicité de la transformation chimique : diminution du nombre de variables de description du système :

2. Nouvelle forme de la différentielle de X :

**Grandeur de réaction associée à l'équation de réaction :**  $0 = \sum_i \nu_i B_i$

Définition :

Unité :

Expression :

Exemples de grandeurs de réactions usuelles :

### 1.3. Grandeur standard de réaction

**Grandeur standard de réaction d'une grandeur extensive, associée à l'équation de réaction :**  $0 = \sum_i \nu_i B_i$

Définition :

Unité :

Variable dont dépend la grandeur standard de réaction :

Exemples de grandeurs standard de réactions usuelles :

### 1.4. Remarques : $\Delta_r \neq$ Variation ; Coefficients stœchiométriques

1. Le symbole  $\Delta$ , dans  $\Delta_r X$ , ne représente pas une variation. C'est simplement une notation permet d'éviter de manipuler des expressions avec de nombreuses dérivées partielles.

Exercice d'application :

Calculer la variation d'enthalpie  $\Delta H$  lors d'une transformation chimique à T et P constantes, pour laquelle on donne  $\Delta_r H^\circ = 30 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et avancement final  $\xi_f = 1,5 \text{ mol}$ . On supposera que  $\Delta_r H \approx \Delta_r H^\circ$  (ce qui sera justifié plus tard).

2. Les coefficients stœchiométriques intervenant dans l'expression de  $\Delta_r X$ , la valeur de  $\Delta_r X$  ne sera pas la même si on multiplie l'équation par un autre coefficient :

### 1.5. Relations entre grandeurs de réaction

Les fonctions d'état, on l'a vu, vérifient le théorème de Schwartz sur l'égalité des dérivées croisées (l'ordre de dérivation n'a pas d'importance).

Comme les grandeurs de réaction sont obtenues en dérivant les fonctions d'état par rapport à l'avancement, toutes les relations établies précédemment pour les fonctions d'état se transposent aux grandeurs de réaction ainsi qu'aux grandeurs standard de réaction.

Relation entre fonctions d'état	Entre grandeurs de réaction	Entre grandeurs standard de réaction
$G = H - TS$	$\Delta_r G = \Delta_r H - T \cdot \Delta_r S$	$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$
$\left(\frac{\partial \left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right)_{P,\xi} = -\frac{H}{T^2}$	$\left(\frac{\partial \left(\frac{\Delta_r G}{T}\right)}{\partial T}\right)_{P,\xi} = -\frac{\Delta_r H}{T^2}$	$\left(\frac{\partial \left(\frac{\Delta_r G^\circ}{T}\right)}{\partial T}\right)_{P,\xi} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2}$
$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,\xi} = -S$	$\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T}\right)_{P,\xi} = -\Delta_r S$	$\left(\frac{\partial \Delta_r G^\circ}{\partial T}\right)_{P,\xi} = -\Delta_r S^\circ$

## 2. Energie interne de réaction et enthalpie de réaction

### 2.1. Premier principe : quelle fonction d'état choisir : $U$ ou $H$ ?

Beaucoup de transformations utilisées en chimie se font  $T$ ,  $P$  ou  $V$  constants.

- $V$  constant : réacteur indéformable
- $P$  constante : utilisation de soupapes pour réguler la pression ou contact avec l'atmosphère
- $T$  constante : réacteur plongé dans un thermostat

En dehors du cas des transformations d'oxydoréduction, le travail s'appliquant au système est réduit à celui des forces pressantes :

Si  $V$  est constant :

Si  $P$  est constante :

**V constant** :  $U$  fonction d'état intéressante car le premier principe se résume à  $\Delta U = Q_{\text{si } V \text{ cte}}$

**P constante** :  $H$  fonction d'état intéressante car le premier principe se résume à  $\Delta H = Q_{\text{si } P \text{ cte}}$

### 2.2. Approximation des mélanges idéaux

Voir démonstration dans le cours de PCSI :

On retiendra que pour tous les mélanges qui seront étudiés dans ce cours :

**Attention !!! Cette relation n'est pas vraie pour les grandeurs  $\Delta_r G$  (enthalpie libre de réaction) et  $\Delta_r S$  (entropie de réaction).**

### 2.3. Relation entre $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r U^\circ$

Voir démonstration dans le cours de PCSI :

Application :

- $2 \text{CH}_3\text{OH}_{(g)} = (\text{CH}_3)_2\text{O}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$
  
- $\text{CO}_{2(g)} + \text{Ca}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{HO}^{-}_{(aq)} = \text{CaCO}_{3(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$

2.4. Chaleur de réaction à T,P constantes

Soit une transformation chimique se déroulant à T et P constantes. On utilise l'enthalpie comme fonction d'état de choix puisque la pression est constante.

D'après le premier principe :

Expression de la différentielle de H dans les conditions étudiées :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,\xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\xi} dP + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,P} d\xi =$$

Lors d'une réaction, à T et P constantes, le transfert thermique Q est donné par :

**Réaction endothermique :  $Q > 0 \rightarrow \Delta_r H^\circ > 0$**

**Réaction exothermique :  $Q < 0 \rightarrow \Delta_r H^\circ < 0$**

**Réaction athermique :  $Q = 0 \rightarrow \Delta_r H^\circ = 0$**

Remarques :

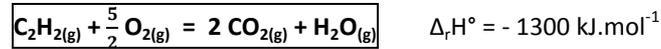
1. Si le sens direct est exothermique, le sens inverse est endothermique (et inversement...).
2. Cette relation reste vraie pour les variations des autres grandeurs de réaction pour des évolutions à T,P constantes :

## 2.5. Application au calcul d'une température de flamme

Les transferts thermiques sont généralement lents, et il n'est pas rare de rencontrer des réactions chimiques qui se déroulent bien plus rapidement que les transferts thermiques. En première approximation, on peut considérer ces systèmes comme **adiabatiques**.

Dans de telles situations, l'énergie libérée par une réaction exothermique sert à réchauffer les composés présents dans le réacteur.

Prenons l'exemple de la réaction suivante :



Hypothèses de l'étude :

- Les réactifs ont été introduits, à 298 K, dans les proportions stœchiométriques.
- Le dioxygène est amené par de l'air composé à 80 % de N<sub>2</sub> et 20 % de O<sub>2</sub>.
- La réaction est supposée totale.
- La transformation se déroule à pression constante et on peut considérer son évolution adiabatique.

Système fermé siège d'une unique transformation chimique, donc H dépend de T, P et  $\xi$ . Sa différentielle s'écrit :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,\xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\xi} dP + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,P} d\xi$$

Deux paramètres vont évoluer au cours de la transformation : T et  $\xi$ .

L'intégration de dH pour trouver  $\Delta H$  est en général impossible car les expressions des fonctions à intégrer en fonction de T et  $\xi$  sont inconnues ou compliquées à intégrer.

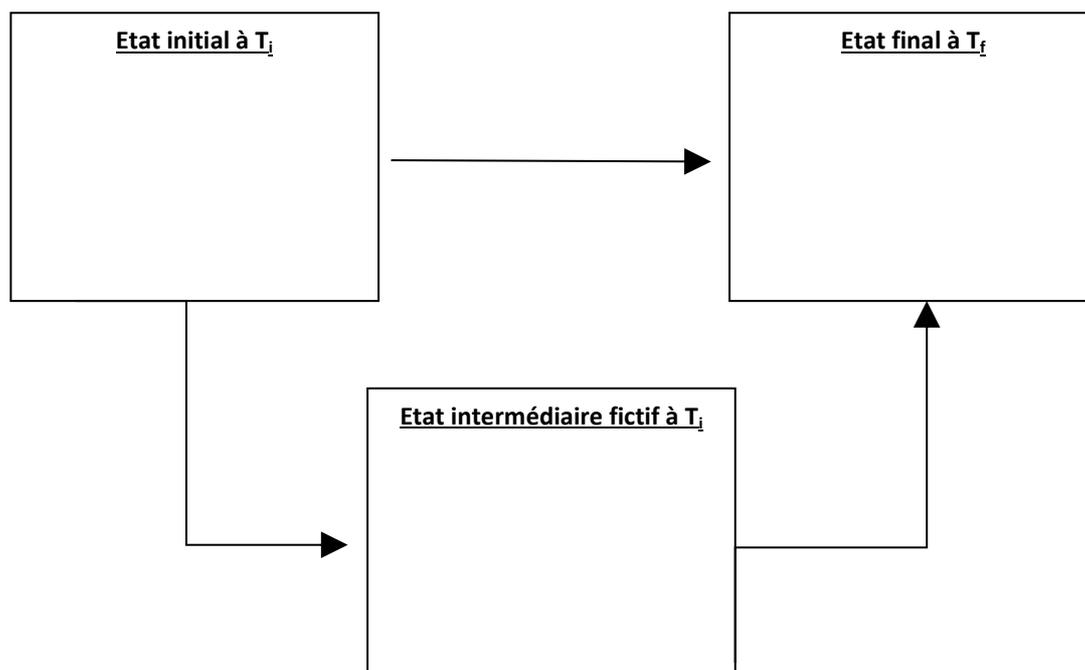
H étant une fonction d'état, ses variations ne dépendent pas du chemin suivi. On peut donc inventer un chemin fictif partant du même état initial au même état final que le système réel.

Le chemin fictif habituellement choisi considère que la transformation se déroule en deux étapes :

- Transformation chimique à T constante : à la fin de cette étape, le réacteur contient les constituants du mélange final, mais à la température initiale.
- Réchauffement du milieu final par la chaleur produite par la transformation chimique.

Tableau d'avancement de la transformation :

Explication du chemin fictif :



Phase A : Réaction chimique à T constante.

Phase B : Chauffage des composés présents dans le milieu

Constituant	$C_p$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )
O <sub>2(g)</sub>	29,96
CO <sub>2(g)</sub>	44,22
H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	33,58
N <sub>2(g)</sub>	29,12

## 4. Sens physique des grandeurs standard de réaction usuelles

### 4.1. Sens physique de $\Delta_r H^\circ$

On l'a dit plus tôt, le signe de l'enthalpie standard de réaction permet de savoir si la réaction est exothermique, endothermique ou athermique.

Réaction endothermique :  $Q > 0 \rightarrow \Delta_r H^\circ > 0$

Réaction exothermique :  $Q < 0 \rightarrow \Delta_r H^\circ < 0$

Réaction athermique :  $Q = 0 \rightarrow \Delta_r H^\circ = 0$

### 4.2. Sens physique de $\Delta_r S^\circ$

L'entropie donne une information sur le degré de désordre du système. Toute augmentation d'entropie est donc le signe d'une augmentation du désordre du système.

Ainsi, à T et P constantes, la différentielle de S s'écrit :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,\xi} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,\xi} dP + \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,P} d\xi =$$

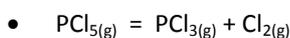
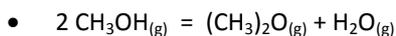
On en conclut que :

$\Delta_r S^\circ > 0$  :

$\Delta_r S^\circ < 0$  :

$\Delta_r S^\circ = 0$  :

Il est en général possible de **prévoir le signe de  $\Delta_r S^\circ$**  quand des **composés gazeux** sont mis en jeu.



### 4.3. Sens physique de $\Delta_r G^\circ$ , Constante d'équilibre standard

La constante d'équilibre (standard) d'un équilibre chimique est une grandeur reliée à celle de  $\Delta_r G^\circ$  par la relation :

#### Définition de la constante d'équilibre :

On remarquera que la constante d'équilibre est :

- **Reliée à une équation de réaction** particulière : si on modifie les coefficients stœchiométriques, la valeur de  $\Delta_r G^\circ$  est modifiée et par conséquent, celle de  $K^\circ$ .
- **Uniquement dépendante de la température** (c'est une grandeur standard).
- **Indépendante de la composition du mélange réactionnel** : on remarquera que, hormis la température, aucun terme ne dépend de la composition du système (concentrations, pressions, ...). Il ne faut donc pas confondre le quotient de réaction (qui dépend de la composition) et la constante d'équilibre.

Sens physique :

Valeur de $K^\circ$	Signe de $\Delta_r G^\circ$	Sens physique
$K^\circ > 1$	$\Delta_r G^\circ < 0$	
$K^\circ < 1$	$\Delta_r G^\circ > 0$	
$K^\circ = 1$	$\Delta_r G^\circ = 0$	



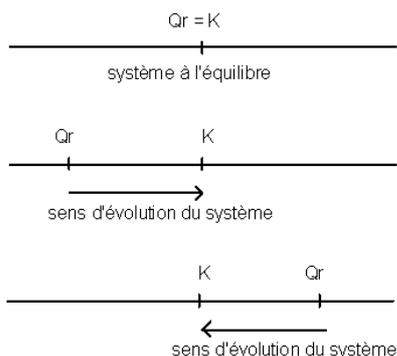
*Ce panneau n'indique pas au conducteur le sens de conduite qu'il doit adopter.*

*Le panneau indique simplement l'inclinaison de la route.*

*Le conducteur peut décider de monter ou de descendre.*

*L'un des sens est favorable ( $K^\circ > 1$ ), l'autre défavorable ( $K^\circ < 1$ ) sur le plan énergétique.*

**ATTENTION :** Rien n'indique ici le sens dans lequel se déroule la transformation !!! Le sens de réaction dépend de la composition du système : la constante d'équilibre n'en tient pas compte.



### 5.4. Température d'inversion d'un équilibre

Nous allons voir plus loin que dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, sur des intervalles de température où aucun constituant ne change d'état, l'enthalpie libre standard de réaction est une fonction affine de la température :

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \cdot \Delta_r S^\circ(T) \text{ devient } \Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$$

La représentation graphique de  $\Delta_r G^\circ$  en fonction de T est donc une droite de coefficient directeur  $-\Delta_r S^\circ$ .

Prenons comme exemple, le cas où  $\Delta_r S^\circ < 0$  : la droite a une pente positive.

**Température d'inversion d'un équilibre :**

**Sens physique de la température d'inversion :**

## 5. Variation des grandeurs standard de réaction avec la température

### 5.1. Variation de $\Delta_r H^\circ(T)$

Comme toute grandeur standard, l'enthalpie standard de réaction dépend exclusivement de la température. La loi de Kirchhoff permet de trouver la valeur de  $\Delta_r H^\circ(T_2)$  connaissant  $\Delta_r H^\circ(T_1)$ .

**Première loi de Kirchhoff :** donnant les variations de  $\Delta_r H^\circ$  avec T

Démonstration : Voir cours PCSI

Exercice d'application :

Le méthane réagit avec le dioxygène selon la réaction, à 298 K :  $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{CO}_2(\text{g})$ .

L'enthalpie standard de réaction à 298 K vaut  $\Delta_r H^\circ(298\text{K}) = -607 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Calculer sa valeur à 370 K.

Corps	Etat physique	$C_p^\circ (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
CH <sub>4</sub>	Gaz	23,65
O <sub>2</sub>	Gaz	29,97
CO	Gaz	28,42
H <sub>2</sub> O	Liq	75,47

### 5.2. Variation de $\Delta_r S^\circ(T)$

C'est la seconde loi de Kirchhoff qui permet de déterminer l'expression de  $\Delta_r S^\circ$  en fonction de T.

Seconde loi de Kirchhoff : donnant les variations de  $\Delta_r S^\circ$  avec T

Démonstration :

### 5.3. Variation de $\Delta_r G^\circ(T)$

Il y a 3 façons de déterminer l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction en fonction de la température.

Grandeur dont on connaît déjà l'expression en fonction de T	Loi à utiliser
$\Delta_r H^\circ = f(T)$	
$\Delta_r S^\circ = f(T)$	
$\Delta_r H^\circ = f(T)$ et $\Delta_r S^\circ = f(T)$	

### 45.4. Approximation d'Ellingham

L'approximation d'Ellingham est très couramment utilisée en chimie pour simplifier les calculs. Son énoncé doit être parfaitement connu car il est couramment demandé dans les sujets de concours, tant à l'écrit qu'à l'oral :

**Approximation d'Ellingham :**

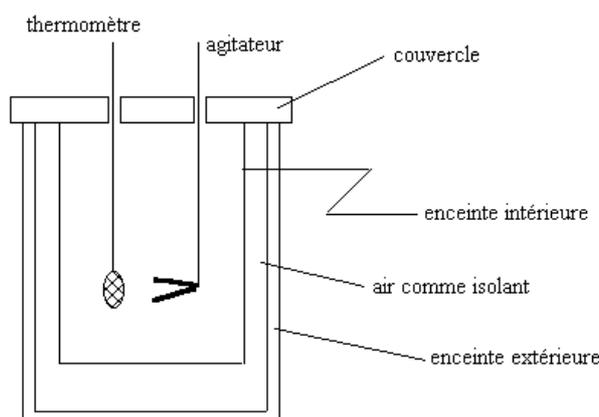
Conséquence sur les variations de  $\Delta_r G^\circ$  :

## 6. Détermination de la valeur d'une grandeur standard de réaction

### 6.1. Détermination expérimentale : exemple pour $\Delta_r H^\circ$ par calorimétrie

L'enthalpie standard d'une réaction peut être déterminée par **calorimétrie**, dans un réacteur aux **parois calorifugées**, évoluant à **pression constante**. En appliquant les résultats précédents, on en déduit que :

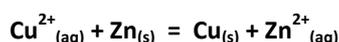
Le dispositif expérimental est constitué comme suit :



L'expérience se déroule en **trois phases** :

- Les réactifs doivent être sortis suffisamment tôt de leur zone de stockage pour qu'ils prennent la température de la pièce, notée  $T_i$ .
- On détermine la capacité thermique  $C_{cal}$  du calorimètre.
- A  $t = 0$ , les réactifs sont introduits dans le calorimètre. On suit l'évolution de la température jusqu'à l'établissement de l'équilibre thermique à  $T_f$ .

Illustrons le principe de cette étude sur l'exemple de la réaction entre les ions  $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$  et le zinc métallique  $\text{Zn}_{(s)}$ . L'équation de la réaction est :



Sa constante d'équilibre est donnée par :

$$\log K^\circ = \frac{2 (E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}))}{0,06}$$

→  $K^\circ \approx 10^{37}$  : la réaction peut être considérée comme **quantitative**.

#### a. Détermination de la capacité thermique du calorimètre.

On introduit dans le calorimètre  $m_1 = 200$  g d'eau. Quand l'équilibre thermique est atteint, le calorimètre et l'eau ont la température de la pièce,  $T_i = 20$  °C.

On ajoute alors dans le calorimètre  $m_2 = 100$  g d'eau à  $T_2 = 60$  °C. On referme le calorimètre et on agite.

Au bout de quelques minutes, la température tend à se « stabiliser » vers  $T_f = 32$  °C.

On donne la capacité thermique massique de l'eau :  $c_{eau} = 4,18 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ .

Systeme étudié :

L'enthalpie étant une **fonction d'état extensive**, on en déduit que :

Pour les phases condensées,  $dH =$

**b. Détermination d'une enthalpie de réaction.**

On introduit dans le calorimètre, à  $T_i = 20,0\text{ °C}$ , 150 mL d'une solution de sulfate de cuivre (II) à  $0,20\text{ mol.L}^{-1}$ . On ajoute ensuite rapidement une masse  $m = 3,2\text{ g}$  de poudre de zinc également à  $T_i$ . Le calorimètre est refermé rapidement, le milieu agité en continu. Au bout de quelques minutes, la température se stabilise à  $T_f = 28,6\text{ °C}$ . On donne la masse molaire du zinc :  $M_{\text{Zn}} = 65,4\text{ g.mol}^{-1}$ .

Tableau d'avancement de la réaction chimique :

Système auquel est appliqué le premier principe :

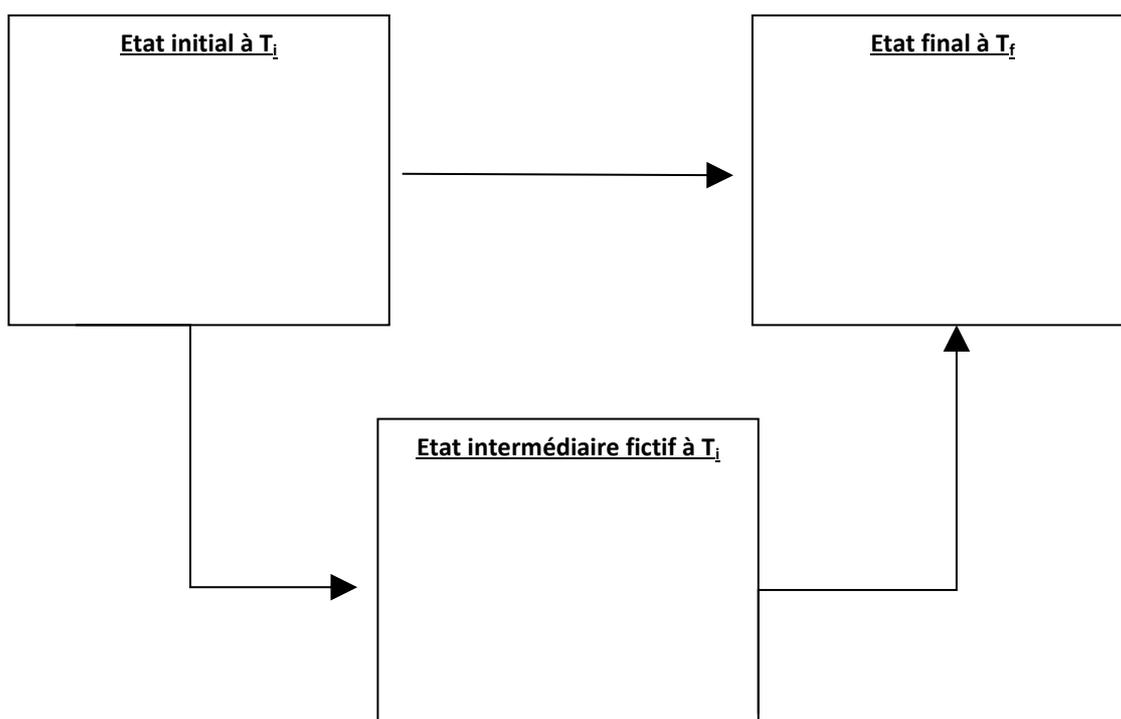
Premier principe et extensivité de H :

Détermination de l'expression de chacun de ces termes :

→ Variation d'enthalpie du calorimètre :

→ Variation d'enthalpie du mélange dans lequel se déroule la réaction chimique :

Le problème est qu'au cours de la réaction, deux de ces paramètres vont changer : l'avancement et la température. On invente donc un **chemin fictif** entre l'état initial et l'état final :



## Détermination de $\Delta_r H^\circ$ :

### 6.2. Principe de détermination « théorique » par le calcul : loi de Hess

La détermination expérimentale des grandeurs de réactions n'est pas toujours réalisable, et d'autre part, elle est fortement chronophage (le nombre de réactions est illimité !). Les chimistes ont donc mesuré des enthalpies standard pour quelques réactions modèles, à 25 °C, et ont compilé les valeurs correspondantes dans des tables (Handbook par exemple).

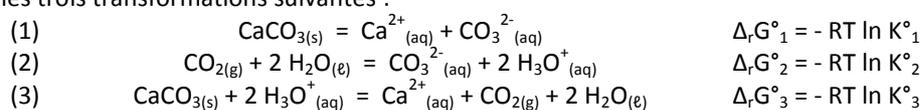
L'enthalpie étant une fonction d'état, ses variations ne dépendent pas du chemin suivi : il est alors possible d'**inventer des chemins fictifs** entre les réactifs et les produits afin de calculer des enthalpies standard de réactions, sans avoir à faire d'expérience, mais simplement en se servant de données tabulées.

C'est la loi de Hess qui sous-tend ces calculs théoriques :

**Loi de Hess :**

*Traduction mathématique :*

*Exemple :* on considère les trois transformations suivantes :



Conséquence 1 : Calcul de constantes standard d'équilibres :

**Calcul de constantes d'équilibres par combinaison d'équations de réactions :**

Conséquence 2 : Utilisation de cycles pour traduire la loi de Hess :

**Utilisation de cycles en thermodynamique chimique :**

Par construction de cycle pour passer des réactifs aux produits en utilisant les réactions « modèles » de la thermodynamique, la somme des enthalpies standard de réactions des différentes étapes de ce cycle conduit à trouver l'enthalpie standard de la réaction étudiée.

### 6.3. *Les réactions modèles de la thermodynamique*

#### a. Réaction de formation d'un constituant physico-chimique

**Etat standard de référence d'un élément chimique (ESR) :**

### Exemples :

Exceptions : Pour tous les éléments dont l'état standard de référence à 25 °C est un gaz diatomique, il est convenu que ce gaz diatomique sera choisi comme ESR quelle que soit la température, que ce gaz soit ou non stable à la température considérée.

**Réaction de formation d'un constituant physico-chimique à la température T :**

Exemples, à 298 K :

Constituant à former	ESR de ses éléments	Equation de la réaction de formation
CaCO <sub>3(s)</sub>		
CH <sub>4</sub> ON <sub>2(l)</sub>		
CH <sub>4</sub> ON <sub>2(s)</sub>		

L'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H^\circ$  de la réaction de formation est appelée **enthalpie standard de formation** à la température T. Cette enthalpie de réaction sera notée  $\Delta_f H^\circ (A_{(\text{état physique})}, T)$ , « f » remplaçant le « r » pour signifier qu'il s'agit de la réaction de formation.

$$\Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(g)}, 298 \text{ K}) = - 241,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

On procède de même pour l'enthalpie libre de formation, notée  $\Delta_f G^\circ (A_{(\text{état physique})}, T)$ .

#### **Propriétés :**

Les grandeurs standard de formation des ESR des éléments sont nécessairement nulles : en effet, leur équation de formation les fait apparaître comme unique produit et unique réactif.

$$\Delta_f H^\circ (\text{ESR}) = 0 \text{ et } \Delta_f G^\circ (\text{ESR}) = 0$$

Exemple :  $\Delta_f H^\circ (\text{Fe, solide}, 298 \text{ K}) = 0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  car le fer solide est l'état standard de référence du fer à 25 °C.

**b. Réaction d'ionisation**

**Energie d'ionisation :**

C'est donc l'énergie minimale à fournir, à l'état gazeux, pour arracher un électron à un atome.

**Attention, les réactifs et les produits sont à l'état gazeux dans cette réaction !**

Exemple :  $\Delta_{\text{ion}}H^\circ(\text{H}) = 1312 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  est l'enthalpie de réaction associée à l'équation :  $\text{H}_{(\text{g})} = \text{H}^+_{(\text{g})} + \text{e}^-_{(\text{g})}$

C'est une grandeur toujours positive puisqu'il faut fournir de l'énergie à un atome pour lui arracher un électron.

**c. Réaction d'attachement électronique**

**Energie d'attachement électronique :**

On utilise également l'**affinité électronique** qui est l'opposé de l'énergie d'attachement, c'est-à-dire l'enthalpie standard de la réaction inverse.

**Attention, les réactifs et les produits sont à l'état gazeux dans cette réaction !**

Exemple :  $\Delta_{\text{att}}H^\circ(\text{I}) = -295 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  est l'enthalpie de réaction associée à l'équation :  $\text{I}_{(\text{g})} + \text{e}^-_{(\text{g})} = \text{I}^-_{(\text{g})}$

**d. Changement d'état**

**Enthalpie standard de changement d'état :**

Exemples :

Transformation	T (K)	Equation de « réaction »	$\Delta_{1 \rightarrow 2}H^\circ$
Fusion de H <sub>2</sub> O	273	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	$\Delta_{\text{fus}}H^\circ = 6,00 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Vaporisation de Na	1156	$\text{Na}_{(\text{l})} = \text{Na}_{(\text{g})}$	$\Delta_{\text{vap}}H^\circ = 98,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Sublimation de CO <sub>2</sub>	195	$\text{CO}_{2(\text{s})} = \text{CO}_{2(\text{g})}$	$\Delta_{\text{sub}}H^\circ = 25,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

**e. Réaction de dissociation de liaison**

**Energie de liaison :**

**Attention, les réactifs et les produits sont à l'état gazeux dans cette réaction !**

Exemple :  $D_{\text{C-H}} = 415 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  est l'enthalpie de réaction associée à l'équation :  $\text{C-H}_{(\text{g})} = \text{C}_{(\text{g})} + \text{H}_{(\text{g})}$

C'est une grandeur toujours positive puisqu'il faut fournir de l'énergie pour casser une liaison.

## 6.4. Exemples d'utilisation des cycles en thermodynamique

### a. Calcul d'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ à partir des enthalpies standard de formation :

**Utilisation des grandeurs de formation :**

Exemple : Calculer l'enthalpie standard de la réaction suivante à 298 K :  $\text{CaCO}_{3(s)} = \text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$

Constituant	$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
CaCO <sub>3(s)</sub>	- 1206
CaO <sub>(s)</sub>	- 635
CO <sub>2(g)</sub>	- 393

### b. Calcul d'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ à partir des énergies de liaison :

Exemple : Calculer l'enthalpie standard de formation de l'octane gazeux à 298 K.

Liaison	$D_e$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
C-C	345
C-H	415
H-H	436

$\Delta_{\text{sub}} H^\circ$ (C)	717 kJ.mol <sup>-1</sup>
-----------------------------------	--------------------------

c. Calcul d'une énergie réticulaire :

**Energie réticulaire :**

C'est l'enthalpie standard de réaction de la dissociation d'un sel (solide) en ses ions constitutifs à l'état gazeux.

Exemple : Calculer l'énergie réticulaire du chlorure de potassium  $\text{KCl}_{(s)}$  à 298 K.

$\Delta_f H^\circ (\text{KCl}, s)$	$- 453 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta_{\text{sub}} H^\circ (\text{K})$	$89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta_{\text{ion}} H^\circ (\text{K})$	$418 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$D_{\text{Cl-Cl}}$	$244 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta_{\text{att}} H^\circ (\text{Cl})$	$- 349 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$