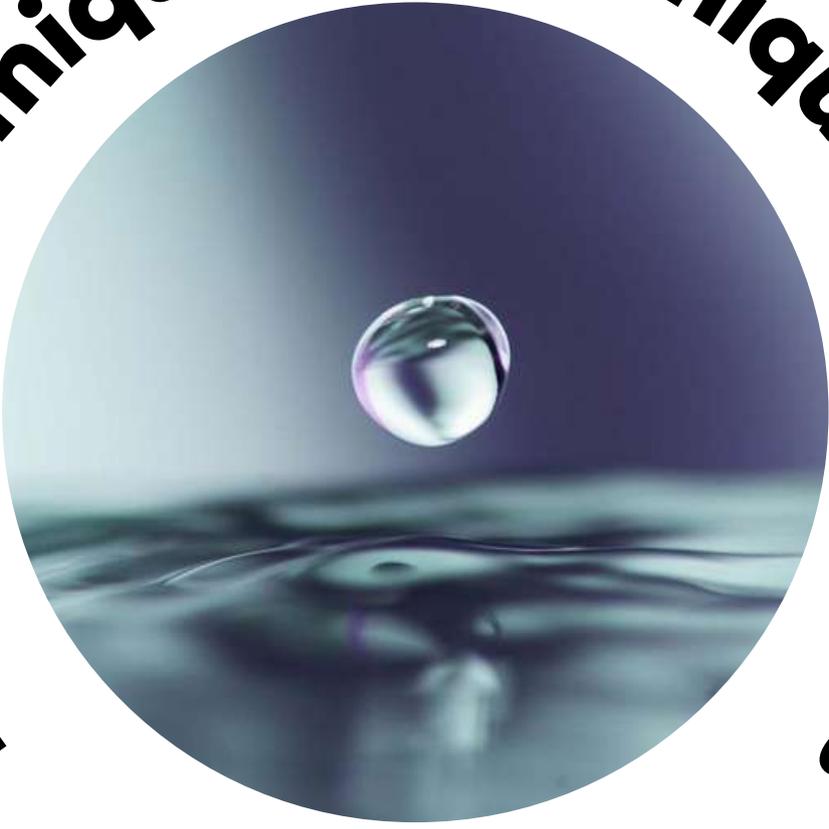


# Thermodynamique & Mécanique des Fluides



## Shop

- Cahiers de Biologie + Lexique
- Accessoires de Biologie



## Etudier

Visiter [Biologie Maroc](http://www.biologie-maroc.com) pour étudier et passer des QUIZ et QCM en ligne et Télécharger TD, TP et Examens résolus.



## Emploi

- CV • Lettres de motivation • Demandes...
- Offres d'emploi
- Offres de stage & PFE

## Chapitre III - THERMOCHIMIE

1. **Etat standard** Etat standard = état de référence conventionnel, souvent hypothétique  
L'état standard d'un corps pur est sa forme physique stable à la température T sous la pression de référence  $P^\circ = 1 \text{ bar}$  ( $10^5 \text{ Pa}$ )

Gaz pur (ou gaz dans un mélange de gaz) : l'état standard (ES) est le gaz pur, supposé parfait, à la température T, sous  $P^\circ = 1 \text{ bar}$ .

Exemple : état standard de l'hydrogène =  $\text{H}_2$  sous 1 bar à la température 298 K.

Corps pur condensé, constituant d'un mélange, solvant d'une solution : l'état standard est le constituant pur isolé, sous sa forme stable à la température T sous la pression  $P^\circ = 1 \text{ bar}$ .

Exemples : état standard du carbone = le graphite à la température T sous 1 bar (le diamant est une variété allotropique instable du carbone).

L'état standard de  $\text{H}_2\text{O}$  est l'eau liquide à 300 K sous  $P^\circ = 1 \text{ bar}$ , mais c'est l'eau vapeur (supposée gaz parfait) à 500 K sous  $P^\circ = 1 \text{ bar}$ .

Soluté d'une solution aqueuse : l'état standard est le soluté à la température T sous la pression  $P^\circ = 1 \text{ bar}$ , à la concentration de  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Exemple : solution de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , état standard du soluté =  $\text{CH}_3\text{COOH}$  à la température T sous la pression  $P^\circ = 1 \text{ bar}$  et à la concentration 1 M.

## 2. Enthalpie standard.

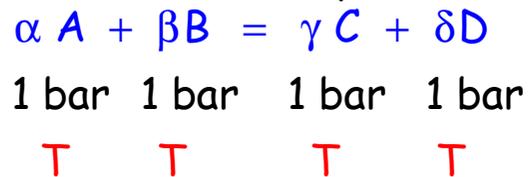
Par convention internationale, l'enthalpie de tout corps pur simple dans son état standard à 298 K est égale à 0.

$$H^{\circ} = 0 \text{ à } 298 \text{ K}$$

Exemples :  $H^{\circ}(\text{H}_2)_{\text{gaz}} = 0$  ;  $H^{\circ}(\text{C})_{\text{graphite}} = 0$

## 3. Enthalpie standard de réaction.

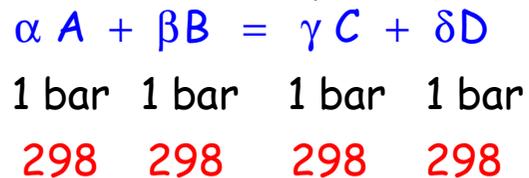
A une température  $T$ , l'enthalpie standard de réaction associée à l'équation-bilan ci-dessous est égale à la variation d'enthalpie au cours de la réaction fictive où  $A$  et  $B$ , supposés purs et isolés sous 1 bar à la température  $T$ , sont transformés en  $C$  et  $D$ , supposés purs et isolés sous 1 bar à la température  $T$ .



Cette réaction hypothétique est la **réaction standard à la température  $T$** .

L'**enthalpie standard de réaction** est notée :  $\Delta_r H^{\circ}(T)$

En particulier à 298 K, température prise en compte pour le calcul et la publication des données thermodynamiques. Dans ces conditions :



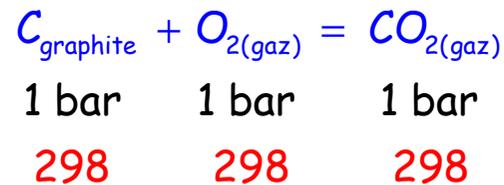
**Réaction standard à 298 K**

La variation d'enthalpie accompagnant cette réaction hypothétique est l'**enthalpie standard de réaction à 298 K**.

Notation :  $\Delta_r H^{\circ}(298)$  ou simplement  $\Delta_r H^{\circ}$

#### 4. Enthalpie molaire standard de formation à 298 K.

Considérons la réaction fictive (équation-bilan ci-dessous) où 1 mole du composé  $\text{CO}_2$  dans son état standard à 298 K est formé à partir des corps purs qui le constituent (carbone et oxygène), supposés purs et isolés dans leur état standard à 298 K :



C'est la **réaction standard de formation** de  $\text{CO}_2$  à 298 K.  
La variation d'enthalpie accompagnant cette réaction est l'enthalpie molaire standard de formation :  
Notation :  $\Delta_f H^0(\text{CO}_2)$  à 298 K

La variation d'enthalpie de la réaction étant égale à  $H^0(\text{CO}_2)_{\text{gaz}} - [H^0(\text{C})_{\text{graphite}} + H^0(\text{O}_2)_{\text{gaz}}]$

On a donc :  $\Delta_f H^0(\text{CO}_2) = H^0(\text{CO}_2)_{\text{gaz}} - [H^0(\text{C})_{\text{graphite}} + H^0(\text{O}_2)_{\text{gaz}}] = H^0(\text{CO}_2)_{\text{gaz}}$

les enthalpies standard des corps purs à 298 K (ici C et  $\text{O}_2$ ) étant nulles par convention !

L'enthalpie molaire standard de formation d'un corps pur composé est la variation d'enthalpie qui accompagne la formation d'une mole de ce composé dans son état standard, à partir des corps purs simples qui le constituent, également pris dans leur état standard.

Notation :  $\Delta_f H^0$

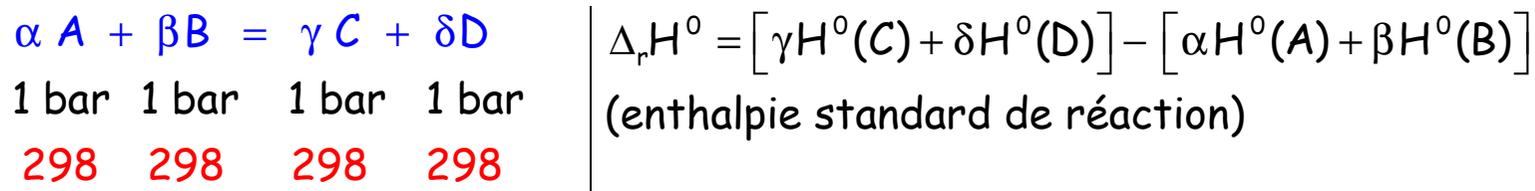
Unité :  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

Exemple :  $\Delta_f H^0(\text{CO}_2) = -393,1 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  à 298 K

Les valeurs des  $\Delta_f H^0$  à  $T = 298 \text{ K}$  sont disponibles dans les tables de données thermodynamiques.

## 5. Calcul des enthalpies standard de réaction.

Pour la réaction standard à 298 K :



Etant donné que  $H^\circ(A) = \Delta_f H^\circ(A)$  ;  $H^\circ(B) = \Delta_f H^\circ(B)$  ;  $H^\circ(C) = \Delta_f H^\circ(C)$  ;  $H^\circ(D) = \Delta_f H^\circ(D)$

$$\Delta_r H^\circ = [\gamma \Delta_f H^\circ(C) + \delta \Delta_f H^\circ(D)] - [\alpha \Delta_f H^\circ(A) + \beta \Delta_f H^\circ(B)]$$

Exemple : calculer  $\Delta_r H^\circ$  de la réaction :  $\text{CH}_{4(g)} + 2 \text{O}_{2(g)} = \text{CO}_{2(g)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(liq)}$

sachant qu'à 298 K :  $\Delta_f H^\circ(\text{CH}_4)_g = -74,7 \text{ KJ.mol}^{-1}$

$$\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2)_g = -393,1 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

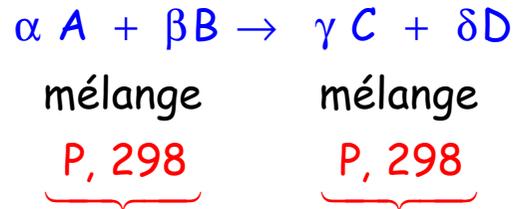
$$\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O})_{liq} = -284,2 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

Solution :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2)_g + 2 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O})_{liq} - [\Delta_f H^\circ(\text{CH}_4)_g + 2 \Delta_f H^\circ(\text{O}_2)_g] = -886,8 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

## 6. Calcul des enthalpies de réaction.

Pour la réaction effective (ou réelle) :



Enthalpie de réaction :  $\Delta H$

On montre que :  $\Delta H = x \Delta_r H^0$

$x$  = avancement de réaction.

$\Delta H$  peut être déterminé expérimentalement.

Plus généralement :

$$\Delta H(T,P) = x \Delta_r H^0(T)$$

si  $\Delta H(T,P) < 0$  : réaction exothermique

si  $\Delta H(T,P) > 0$  : réaction endothermique

Suite de l'exemple précédent :

Quelle est la quantité de chaleur dégagée par la combustion de 10g de  $CH_4$  à 298 K ?

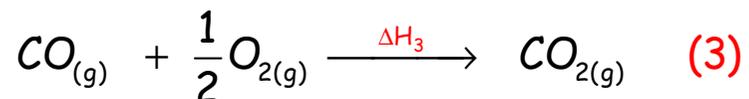
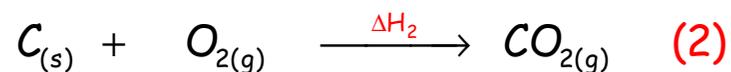
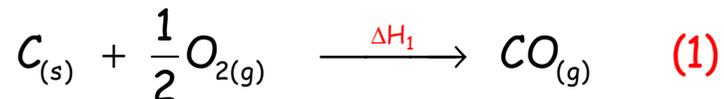
Réponse : 10g de  $CH_4$  correspondent à 0,625 mol.

L'avancement de réaction est égal à 0,625 mol. La quantité de chaleur dégagée est de :

$$\Delta H = x \Delta_r H^0 = 0,625 \times (-886,8) = -554,25 \text{ KJ}$$

## 7. Loi de Hess.

Considérons les trois réactions  
(mêmes T et P) :

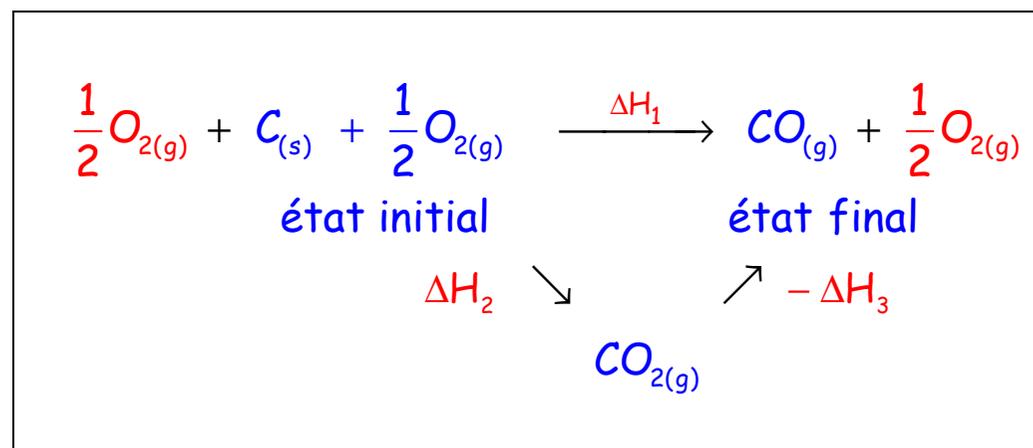


$\Delta H_2$  et  $\Delta H_3$  peuvent être déterminés  
expérimentalement.

Ce n'est le cas pour  $\Delta H_1$ , car les réactions  
(2) et (3) ont lieu simultanément à la  
réaction (1) !

Calculer  $\Delta H_1$  ?

Il est possible, à partir des trois réactions, d'envisager deux transformations distinctes  
entre un même état initial  $[C_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)}]$  et un même état final  $[CO_{(g)}]$  :



L'enthalpie H étant une fonction  
d'état, on aura nécessairement :

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 - \Delta H_3$$

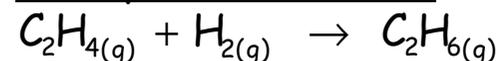
Loi de Hess = principe de l'état  
initial et de l'état final

## 8. Les énergies de liaison.

L'enthalpie de la liaison A-B (ou énergie de liaison) correspond à l'énergie qu'il faut fournir pour rompre la liaison A-B selon :



Exemple d'utilisation :



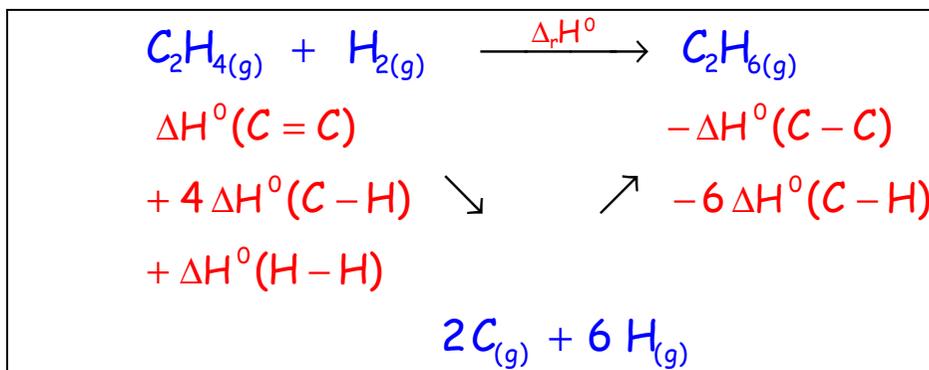
Calculer  $\Delta_r H^0$

Données :  $\Delta H^0(C = C) = 606,1 \text{ KJ.mol}^{-1}$

$$\Delta H^0(H - H) = 430,5 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H^0(C - C) = 334,4 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H^0(C - H) = 409,6 \text{ KJ.mol}^{-1}$$



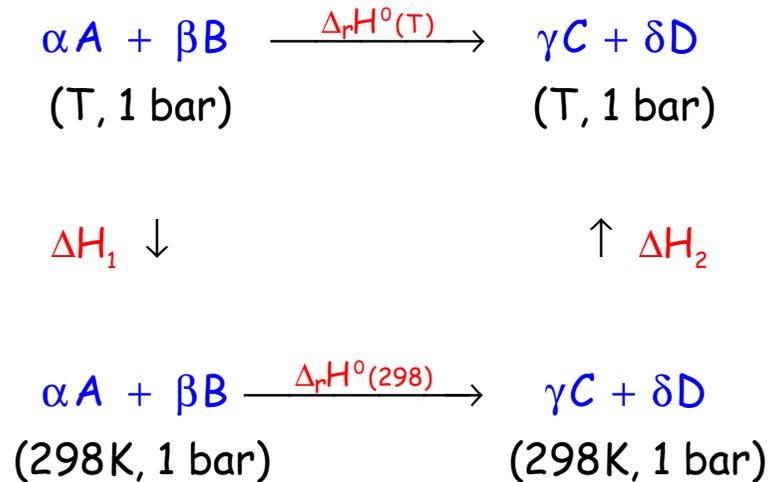
$$\Delta_r H^0 = [\Delta H^0(C = C) + \Delta H^0(H - H)] - [\Delta H^0(C - C) + 2 \Delta H^0(C - H)] = -117 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

## 8. Calcul des enthalpies standard de réaction à $T \neq 298 \text{ K}$

Pour calculer une enthalpie standard de réaction à une température différente de 298 K (température à laquelle les valeurs sont tabulées), on applique le principe de l'état initial et de l'état final.

D'après la loi de Hess :

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(298) + \Delta H_1 + \Delta H_2$$



avec :  $\Delta_r H^0(298) = [\gamma \Delta_f H^0(C) + \delta \Delta_f H^0(D)] - [\alpha \Delta_f H^0(A) + \beta \Delta_f H^0(B)]$

et, par ailleurs :  $\Delta H_1 = \int_T^{298} [\alpha C_p(A) + \beta C_p(B)] dT$  et  $\Delta H_2 = \int_{298}^T [\gamma C_p(C) + \delta C_p(D)] dT$

(revoir chapII §12)

finalement :

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(298) + \int_{298}^T \left\{ [\gamma C_p(C) + \delta C_p(D)] - [\alpha C_p(A) + \beta C_p(B)] \right\} dT$$

Exemple : Calculer  $\Delta_r H^0(T)$  pour  $CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2$

Données :

$$\Delta_r H^0(298) = -281,7 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

$$\overline{C}_p(CO) = 29,1 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\overline{C}_p(O_2) = 29,5 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\overline{C}_p(CO_2) = 37,51 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

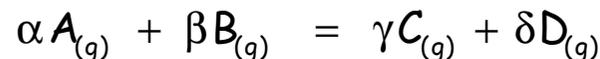
Résultat :

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(298) + \int_{298}^T \left[ \overline{C}_p(CO_2) - \left[ \overline{C}_p(CO) + \frac{1}{2} \overline{C}_p(O_2) \right] \right] dT$$

$$\Delta_r H^0(T) = -281,7 - 6,35 \cdot 10^{-3} (T - 298)$$

$$\text{Si } T = 125^\circ\text{C} \quad \Delta_r H^0(398\text{K}) = -282,3 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

## 9. Relation entre enthalpie standard de réaction et variation d'énergie interne au cours d'une réaction (cas d'une réaction entre gaz parfaits) :



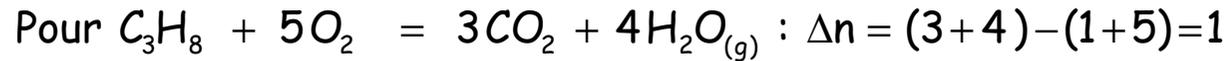
L'enthalpie  $H$  étant une fonction d'état ( $H = U + PV$ ) :  $\Delta_r H^0 = \Delta_r U^0 + \Delta(PV)$

Pour les gaz parfaits ( $PV = nRT$ ) :  $\Delta(PV) = \Delta(nRT) = RT \Delta n$

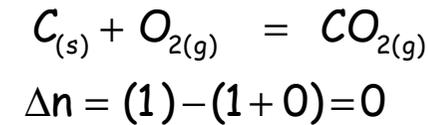
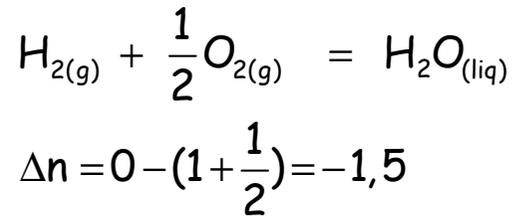
avec  $\Delta n = (\gamma + \delta) - (\alpha + \beta)$

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r U^0(T) + RT \Delta n$$

### Exemples :



Remarque : dans le cas de réactions où sont impliquées des phases condensées, celles-ci ne sont pas prises en compte pour le calcul de  $\Delta n$  :



## 10. Le cycle de Born-Haber (exercice récapitulatif).

Le cycle de Born-Haber est mis en œuvre pour calculer  $E_r$ , énergie réticulaire d'un cristal (= énergie nécessaire à la destruction du cristal en ions gazeux).

Exemple : énergie réticulaire d'un cristal de diiodure de calcium ( $CaI_2$ ) :

$$\Delta_f H^0(CaI_2) = -534,7 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

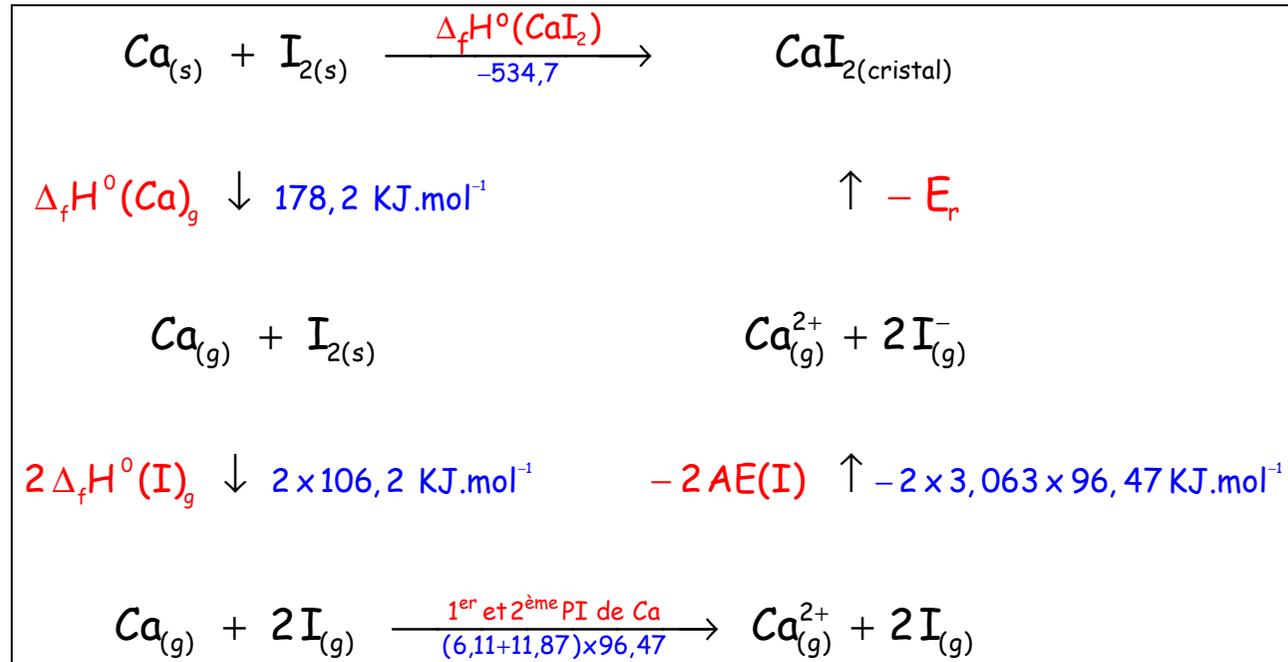
$$PI(Ca) = 6,11 \text{ eV}$$

$$\Delta_f H^0(Ca)_g = 178,2 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

$$PI(Ca^+) = 11,87 \text{ eV}$$

$$\Delta_f H^0(I)_g = 106,82 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

$$AE(I) = 3,063 \text{ eV}$$



$$\Delta_f H^\circ(\text{CaI}_2) = \Delta_f H^\circ(\text{Ca})_g + 2 \Delta_f H^\circ(\text{I})_g + \text{PI}(\text{Ca}) + 2 \text{AE}(\text{I}) - E_r$$

$$E_r = -\Delta_f H^\circ(\text{CaI}_2) + \Delta_f H^\circ(\text{Ca})_g + 2 \Delta_f H^\circ(\text{I})_g + \text{PI}(\text{Ca}) - 2 \text{AE}(\text{I})$$

$$E_r = 534,7 + 178,2 + 2 \times 106,82 + 96,47 \times (6,11 + 11,87 - 2 \times 3,063)$$

$$E_r = 2070 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

# Bon courage



## LIENS UTILES 🙌

### Visiter :

1. <https://biologie-maroc.com>

- Télécharger des cours, TD, TP et examens résolus (PDF Gratuit)

2. <https://biologie-maroc.com/shop/>

- Acheter des cahiers personnalisés + Lexiques et notions.
- Trouver des cadeaux et accessoires pour biologistes et géologues.
- Trouver des bourses et des écoles privées

3. <https://biologie-maroc.com/emploi/>

- Télécharger des exemples des CV, lettres de motivation, demandes de ...
- Trouver des offres d'emploi et de stage

