

Exemples d'enthalpies standard

Un certain nombre de grandeurs sont caractéristiques d'un composé et il faut connaître les réactions qui les définissent.

I. Enthalpie standard de formation

Notée $\Delta_f H^\circ$; elle correspond à l'enthalpie standard de formation d'un corps composé par la réaction de formation de ce corps à partir des éléments pris dans leur état standard.

Par convention, $\Delta_f H^\circ$ corps pur simple dans l'état standard = 0 J.mol⁻¹ quelque soit T.

1. Choix du corps pur simple

En général, état d'agrégation thermodynamiquement le plus stable à T considérée sous P°

Ex : $T < 910^\circ\text{C}$ Fe α Cc
 $910 < T < 1390^\circ\text{C}$ Fe γ cubique F
 cf tableau chapitre précédent

2. Exemples d'équations bilans et d'enthalpies de formation

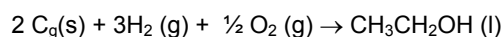
- O₂ pour toute température, O₂ gaz = référence cependant si on veut calculer $\Delta_f H^\circ$ (O₂ liquide)

$$\text{O}_2(\text{g}) = \text{O}_2(\text{liq}) \quad \Delta_f H^\circ(\text{O}_{2\text{liq}}) = H^\circ(\text{O}_{2\text{l}}) - H^\circ(\text{O}_{2\text{g}})$$

$$\text{or } H^\circ(\text{O}_{2\text{g}}) = 0 \text{ donc } \Delta_f H^\circ(\text{O}_{2\text{liq}}) \neq 0$$

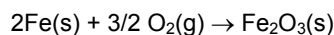
Il faut donc faire attention à l'état physique !!!

- Formation de l'éthanol :



$$\Delta_f H^\circ = -277 \text{ kJ/mol}$$

- Formation de l'oxyde de fer III :



$$\Delta_f H^\circ = -823.5 \text{ kJ/mol}$$

II. Enthalpie standard de réaction - Loi de Hess

1. Enthalpie standard de réaction

Notée $\Delta_r H^\circ$.

Pour une réaction quelconque symbolisée par $\sum v_i \text{A}_i$:

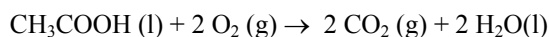
$$\Delta_r H^\circ = \sum v_i \Delta_f H^\circ_i T \quad v_i > 0 \text{ produits } v_i < 0 \text{ réactifs}$$

Cette relation est vraie quelque soit T.

On peut calculer une grandeur de réaction en connaissant les grandeurs standard de formation des produits et des réactifs.

Exemple :

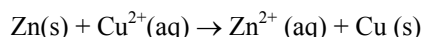
- combustion de l'acide éthanoïque ; calcul de la variation d'enthalpie de la réaction :



$$\Delta_r H^\circ = 2 \Delta_f H^\circ_{(\text{CO}_2(\text{g}))} + 2 \Delta_f H^\circ_{(\text{H}_2\text{O}(\text{l}))} - \Delta_f H^\circ_{(\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l}))} - 2 \Delta_f H^\circ_{(\text{O}_2(\text{g}))}$$

$$\Delta_r H^\circ_{(298\text{K})} = -871.6 \text{ kJ/mol.}$$

- Réaction d'oxydo-réduction et calcul de l'enthalpie de formation de Cu²⁺ connaissant l'enthalpie de la réaction $\Delta_r H^\circ_{(298\text{K})} = -217 \text{ kJ/mol.}$



$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ_{(\text{Cu}(\text{s}))} + \Delta_f H^\circ_{(\text{Zn}^{2+}(\text{aq}))} - \Delta_f H^\circ_{(\text{Zn}(\text{s}))} - \Delta_f H^\circ_{(\text{Cu}^{2+}(\text{aq}))} \quad \Delta_f H^\circ_{(\text{Cu}(\text{s}))} = \Delta_f H^\circ_{(\text{Zn}(\text{s}))} = 0 \text{ car corps purs de référence}$$

$$\Delta_f H^\circ_{(\text{Cu}^{2+}(\text{aq}))} = \Delta_f H^\circ_{(\text{Zn}^{2+}(\text{aq}))} - \Delta_r H^\circ = -152 + 217 = +65 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

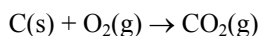
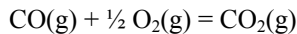
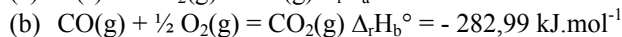
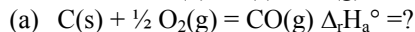
2. Généralisation : loi de Hess

Si une réaction peut être écrite sous la forme d'une combinaison linéaire de plusieurs équations-bilans de réactions, l'enthalpie standard de cette réaction à une température T s'obtient à partir des enthalpies standard des différentes réactions à la même température par une combinaison linéaire faisant intervenir les mêmes coefficients.

$$\Delta_r H^\circ(T) = \sum \alpha_i \Delta_r H^\circ(T)$$

Exemple :

Soit la réaction (1) : $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ $\Delta_r H_1^\circ = -393,51 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et les équations-bilans suivantes :



Donc $\Delta_r H_a^\circ + \Delta_r H_b^\circ = \Delta_r H_1^\circ$ d'après la loi de Hess

$$\Delta_r H_a^\circ = \Delta_r H_1^\circ - \Delta_r H_b^\circ = 110,52 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Ce qu'on peut vérifier avec les tables de données thermodynamiques en faisant :

$$\Delta_r H_a^\circ = \Delta_f H^\circ(CO(g)) - \frac{1}{2} \Delta_f H^\circ(O_2(g)) - \Delta_f H^\circ(C(s)) = 110,53 \text{ kJ/mol}$$

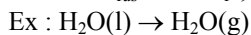
III. Enthalpie standard de changement d'état

1. Changement d'état

- Transformation physique :
 - Fusion/ solidification
 - Vaporisation/ solidification
 - Sublimation / condensation
- Changement de structure cristalline : ce sont des variétés allotropiques ex $C(s)$ graphite $\rightarrow C(s)$ diamant

2. Notation de enthalpies de changement d'état

Elles sont notées $\Delta_{\text{fus}}H^\circ$ ou L_f° , $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$ ou L_{vap}° ...encore appelées **chaleurs latentes de changement d'état**.



$$\Delta_{\text{vap}}H^\circ = \Delta_f H^\circ(H_2O(g)) - \Delta_f H^\circ(H_2O(l)) = -241,83 + 285,84 = 44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Si la $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$ ou L_{vap}° vaut 44 kJ/mol, l'enthalpie de la transformation inverse c'est-à-dire la liquéfaction vaut -44 kJ/mol.

$$\Delta_{\text{vap}}H^\circ = -\Delta_{\text{liq}}H^\circ$$

$$\Delta_{\text{fus}}H^\circ = -\Delta_{\text{sol}}H^\circ$$

$$\Delta_{\text{sub}}H^\circ = -\Delta_{\text{cond}}H^\circ$$

IV. Enthalpie standard d'ionisation

Rappel du S1

Il s'agit de l'enthalpie standard de la réaction associée à l'ionisation d'un atome gazeux en ion positif (gazeux) :



Il s'agit en toute rigueur de l'énergie interne à 0K de cette réaction. Notation E_i souvent exprimée en eV (savoir convertir)

V. Enthalpie standard d'attachement électronique (E_{att})

Il s'agit de l'enthalpie standard de la réaction associée à l'addition d'un électron à l'atome gazeux pour former un ion négatif gazeux : $X(g) + e^- \rightarrow X^-(g)$ C'est en fait l'opposé de l'énergie interne à 0K.

$E_{\text{att}} = E_{X^-} - E_X$ si $E_{\text{att}} > 0$ $E_{X^-} > E_X$ donc X^- est moins stable que X et inversement si $E_{\text{att}} < 0$ $E_{X^-} < E_X$ donc X^- est plus stable que X . On définit l'affinité électronique A_e comme l'opposé de l'enthalpie d'attachement électronique.

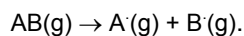
A_e est d'autant plus grande que l'anion X^- est stable. Valeur élevée pour les halogènes (ion halogénure $X^-(g)$ ns²np⁶ [Gaz rare]).

VI. Energie de liaison

Encore appelée enthalpie de dissociation de liaison

1. Définition

L'énergie de liaison de la liaison A-B est l'énergie interne à 0K de la réaction :

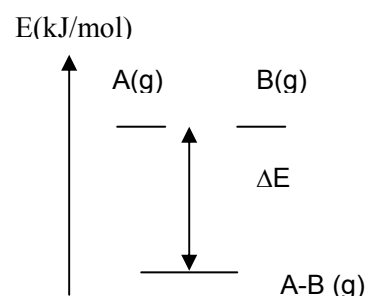


On l'assimile à l'enthalpie de réaction. Elle est caractéristique d'une liaison chimique. Elle est positive car il faut fournir de l'énergie pour rompre une liaison. On la note E_l ou $\Delta_{\text{diss}}H^\circ$. En pratique, il n'est pas possible d'isoler les atomes et une telle réaction est purement hypothétique.

2. Distinction liaison faible/liaison forte

Suivant la valeur de $\Delta E = E_{\text{liaison}}$, on distingue les liaisons fortes des liaisons faibles.

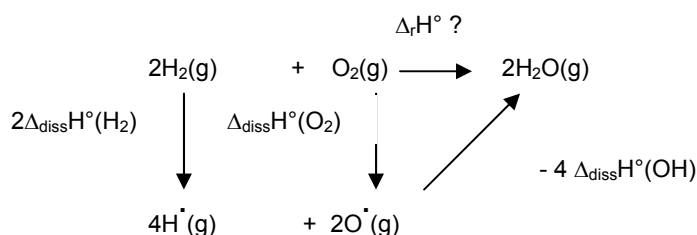
- Liaison forte : plusieurs centaines de kJ/mol (exemple : la liaison covalente, ionique)
- Liaison faible : quelques dizaines de kJ/mol (exemple: liaison hydrogène, de Van Der Waals).



3. Calcul d'une enthalpie de réaction à partir des énergies de liaison

Exemple : $2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g)$

Il y a rupture de deux liaisons H-H et O=O pour donner des atomes isolés 4H et 2O puis formation de 4 nouvelles liaisons H-O (2 H_2O). Données : $\Delta_{\text{diss}}H^\circ(OH) = 428$ kJ/mol ; $\Delta_{\text{diss}}H^\circ(H_2) = 436$ kJ/mol ; $\Delta_{\text{diss}}H^\circ(O_2) = 495$ kJ/mol



$$\Delta_r H^\circ = - 4\Delta_{\text{diss}}H^\circ(OH) + 2\Delta_{\text{diss}}H^\circ(H_2) + \Delta_{\text{diss}}H^\circ(O_2) = - 345 \text{ kJ/mol}$$

Autre façon de calculer en passant par les enthalpies de formation et en appliquant la loi de Hess

$$\Delta_r H^\circ = 2 \Delta_f H^\circ (H_2O \text{ g}) - 2 \Delta_f H^\circ (H_2 \text{ g}) - \Delta_f H^\circ (O_2 \text{ g}) = 2 \times -241.83 = -483.7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

valeur plus proche de la réalité ; écart dû au fait que la dissociation d'une première liaison ne demande pas la même énergie que la dissociation des suivantes dans une structure polyatomique.

VII. Energie réticulaire: cas des composés ioniques

1. Définition

L'énergie réticulaire est l'énergie interne à 0K de la réaction de dissociation d'une mole de cristal en ses ions constitutifs à l'état gazeux supposés immobiles et séparés.

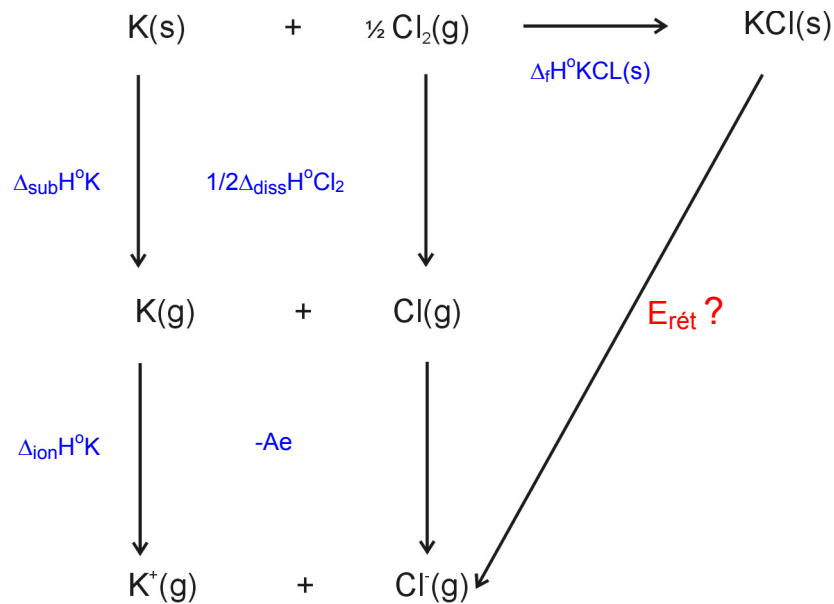


Exemple : $NaCl(s) \rightarrow Na^+(g) + Cl^-(g)$

2. Détermination expérimentale: cycle de Born Haber

Sur l'exemple de KCl :

On construit deux chemins différents menant du même état initial $K(s) + 1/2Cl_2(g)$ au même état final $KCl(s)$. Le premier direct correspond à l'enthalpie de formation ; le deuxième indirect correspond à différentes enthalpies mesurables.



Données :

$$\begin{aligned}
 \Delta_f H^\circ_{KCl(s)} &= -453 \text{ kJ/mol} ; & \Delta_{sub} H^\circ_K &= 89 \text{ kJ/mol} ; & \Delta_{ion} H^\circ_K &= 418 \text{ kJ/mol} ; \\
 \Delta_{diss} H^\circ_{Cl_2} &= 244 \text{ kJ/mol} ; & Ae &= 349 \text{ kJ/mol} = -E_{att}.
 \end{aligned}$$

$$E_{rét} = \Delta_f H^\circ_{KCl(s)} + \Delta_{sub} H^\circ_K + \Delta_{ion} H^\circ_K + \frac{1}{2} \Delta_{diss} H^\circ_{Cl_2} - Ae = 715 \text{ kJ/mol}$$