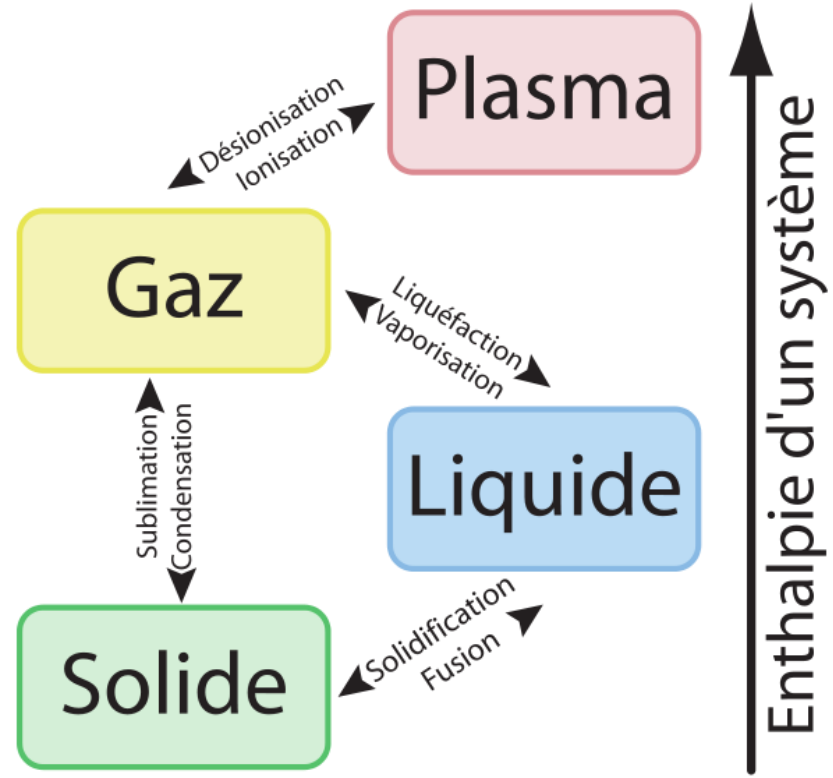
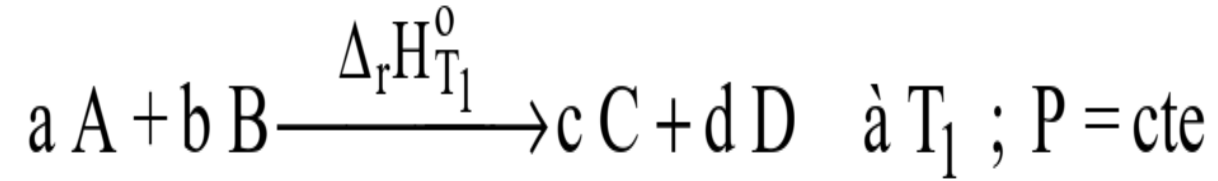


La Thermodynamique-
Thermochimie
* Séance N° 3*

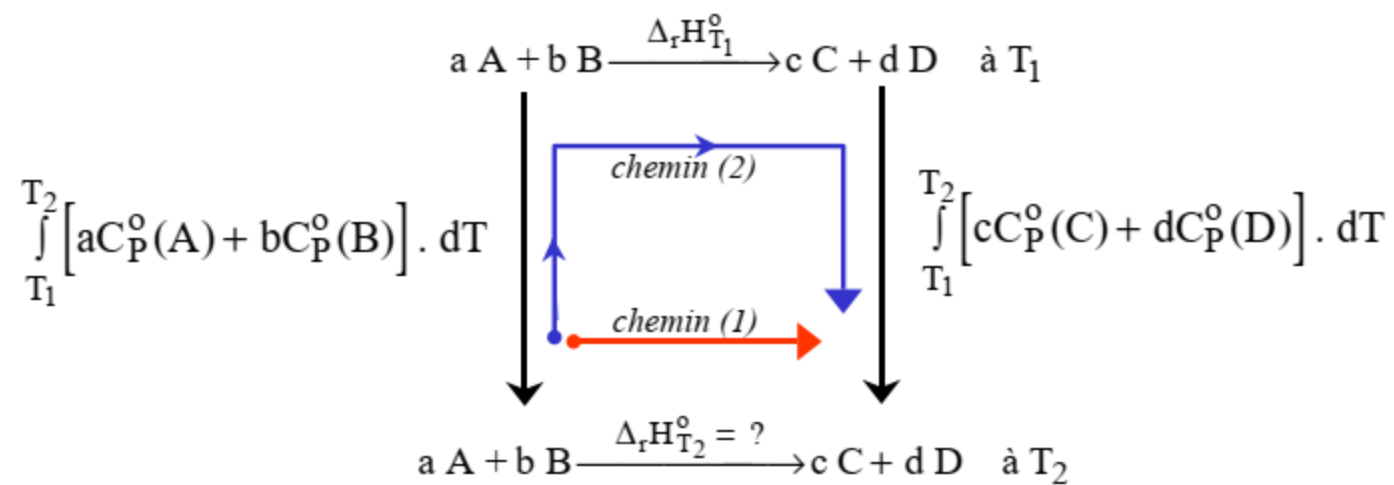


9. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LES ENTHALPIES DE REACTION
(Loi de Kirchhoff).



On cherche à calculer $\Delta_r H_{T_2}^0$ de la même réaction à la température T_2 ($T_2 \neq T_1$), les autres paramètres (pression, états physiques) restant constants.

Construction d'un cycle :



$$\Delta_r \mathbf{H}^\circ_{\text{chemin1}} = \Delta_r \mathbf{H}^\circ_{\text{chemin2}}$$

$$\underline{D'où} : \Delta_r H_{T_2}^\circ = - \int_{T_1}^{T_2} [aC_P^\circ(A) + bC_P^\circ(B)] dT + \Delta_r H_{T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} [cC_P^\circ(C) + dC_P^\circ(D)] dT$$

$$\Delta_r H_{T_2}^\circ = \Delta_r H_{T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \{ [cC_P^\circ(C) + dC_P^\circ(D)] - [aC_P^\circ(A) + bC_P^\circ(B)] \} dT$$

$$\Delta_r H_{T_2}^\circ = \Delta_r H_{T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \sum_k v_k C_{P,k}^\circ dT$$

Si dans le domaine de température étudié ($T_1 \rightarrow T_2$), les C_P° sont constants \Rightarrow on peut alors écrire :

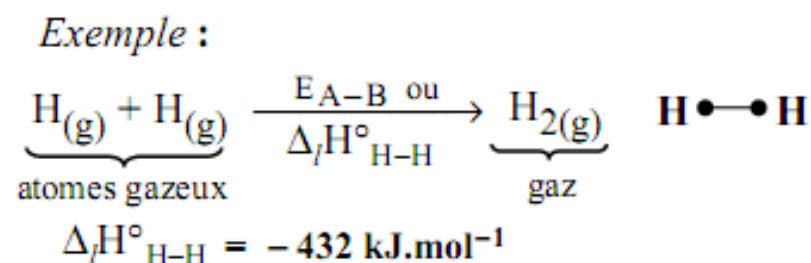
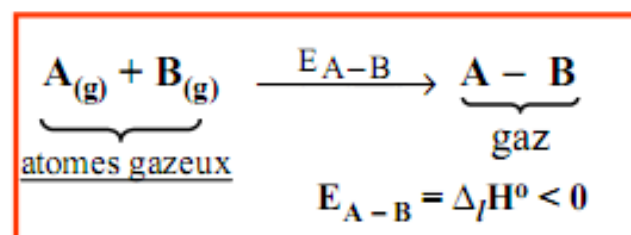
$$\Delta_r H_{T_2}^\circ = \Delta_r H_{T_1}^\circ + \sum_k v_k C_{P,k}^\circ [T_2 - T_1]$$

10. ENERGIE DE LIAISON (COVALENTE).

10.1. Définition.

L'énergie d'une liaison covalente est l'énergie libérée (donc < 0) au cours de la **formation** de cette liaison. Elle correspond à l'enthalpie de formation d'une telle liaison à partir de deux atomes supposés isolés (à l'état gazeux). Elle se note : $\Delta_f H^\circ_T$ dans les conditions standard.

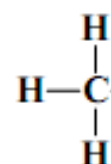
10.2. Molécules diatomiques.



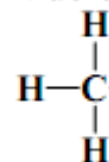
10.3. Molécules polyatomiques.

- L'énergie de liaison de deux atomes A–B dépend de l'environnement de ces atomes.

Ainsi l'énergie de la liaison C–H n'est pas exactement la même dans $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ et dans

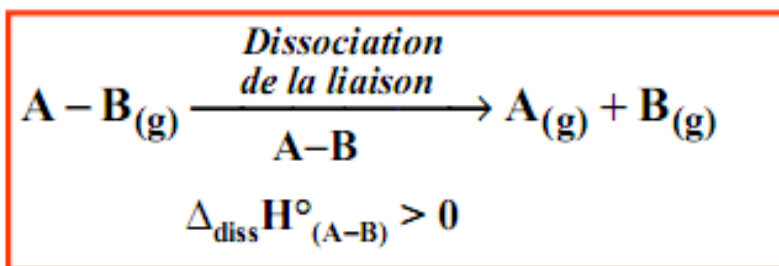
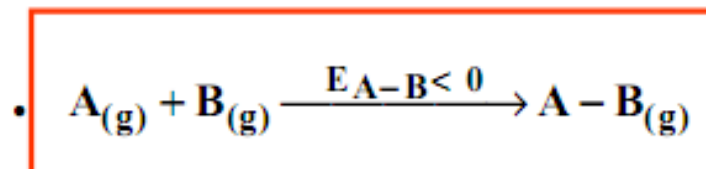


. On utilise alors des tables d'énergies moyennes.



- L'énergie de liaison dépend de l'indice de liaison :

$$E_{(C-C)} = -347 \text{ kJ.mol}^{-1} ; E_{(C=C)} = -612 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

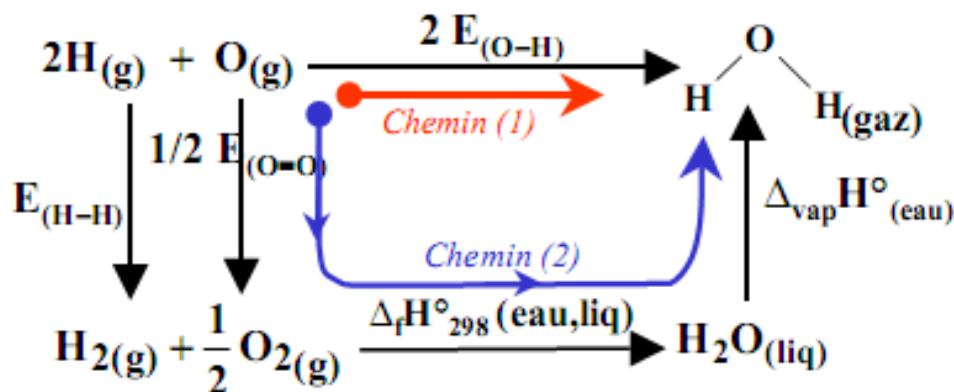


$$E_{A-B} \text{ ou } \Delta_f H^{\circ}_{(A-B)} = -\Delta_{\text{diss}} H^{\circ}_{(A-B)}$$

10.4. Détermination des énergies de liaisons.

On cherche à calculer l'énergie de la liaison OH dans H_2O . On donne à 298 K en kJ.mol^{-1} :

$$\Delta_f H^{\circ}_{(\text{eau,liq})} = -286 ; \Delta_{\text{vap}} H^{\circ}_{(\text{eau})} = +44 ; E_{(H-H)} = -432 ; E_{(O=O)} = -494$$

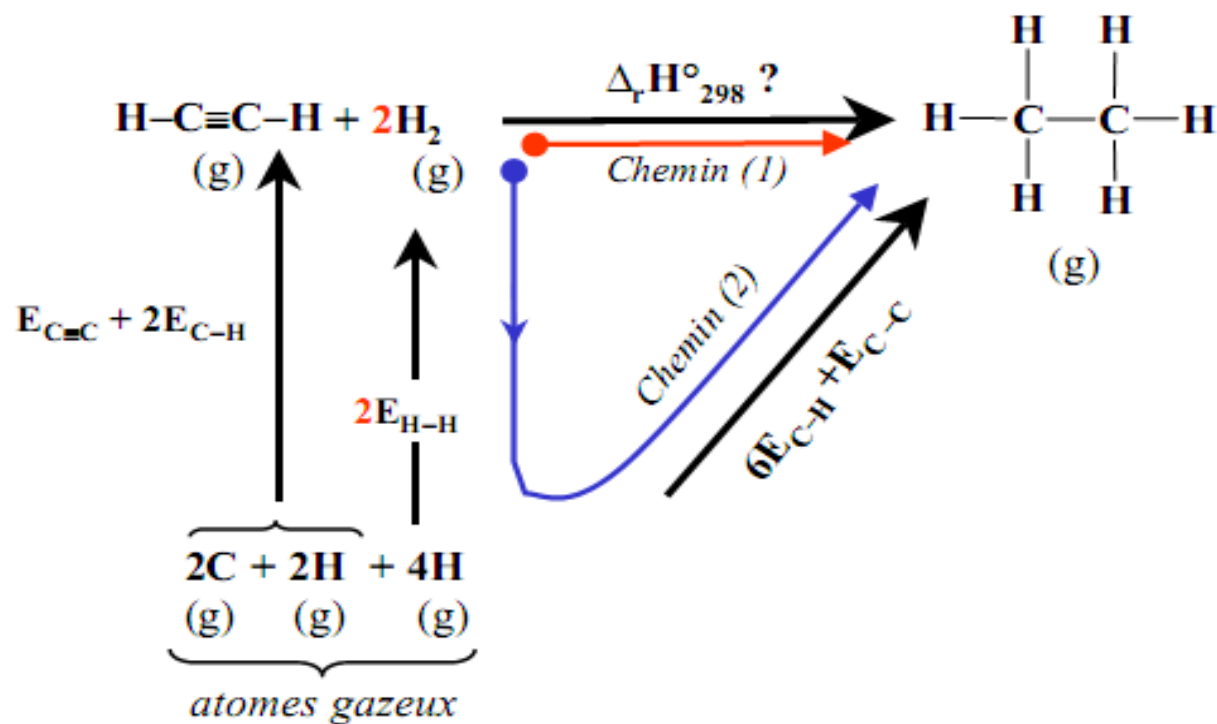


$$2 E_{(O-H)} = E_{(H-H)} + \frac{1}{2} E_{(O=O)} + \Delta_f H^{\circ}_{298(eau,liq)} + \Delta_{\text{vap}} H^{\circ}_{(eau)}$$

$$\Rightarrow E_{(O-H)} = \frac{1}{2} [E_{(H-H)} + \frac{1}{2} E_{(O=O)} + \Delta_f H^{\circ}_{298(eau,liq)} + \Delta_{\text{vap}} H^{\circ}_{(eau)}]$$

$$E_{(O-H)} = \Delta_f H^{\circ}_{(O-H)} = -461 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

10.5. Calcul d'une enthalpie de réaction à partir des énergies de liaisons.



$$\Delta_r H^\circ_{\text{chemin}(1)} = \Delta_r H^\circ_{\text{chemin}(2)}$$

$$\Delta_r H^\circ_{298} = -E_{\text{C}\equiv\text{C}} - 2E_{\text{C}-\text{H}} - 2E_{\text{H}-\text{H}} + 6E_{\text{C}-\text{H}} + E_{\text{C}-\text{C}}$$

$$= 4E_{\text{C}-\text{H}} + E_{\text{C}-\text{C}} - E_{\text{C}\equiv\text{C}} - 2E_{\text{H}-\text{H}}$$

$$= 4(-414) + (-347) - (-837) - 2(-432) = -302 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Exercice :

Calculer l'énergie de la liaison C-Cl, connaissant

$$\Delta H_f^\circ(\text{CCl}_4, \text{g}) = -25,5 \text{ kcal.mol}^{-1}.$$

On donne : l'enthalpie de sublimation du graphite :

$$\Delta H_s(\text{C}, \text{s}) = 171,7 \text{ kcal.mol}^{-1}, \text{ ainsi que l'enthalpie de}$$

$$\text{dissociation de Cl}_2 (\text{g}) : \Delta H_d(\text{Cl}_2) = 58 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Réponse :