

Leçon 17. Chaleur de réaction chimique



La plupart des réactions chimiques s'accompagnent d'un effet thermique, c'est-à-dire d'un échange d'énergie par chaleur avec le milieu extérieur. L'étude des effets thermiques accompagnent les réactions chimiques est la thermochimie. Elle puise principalement ses fondements dans la thermodynamique.

La majorité des réactions chimiques se déroulent à pression constante, il apparaît surtout importante de savoir calculer les variations d'enthalpie, ΔH , associées à ces réactions. Comme l'enthalpie est une fonction d'état, elle ne dépend que de l'état initial et de l'état final, elle est indifférente à la succession des transformations subies.

Certaines transformations chimiques absorbent de l'énergie alors que d'autres en dégagent. Comme l'énergie thermique est généralement l'énergie associée aux réactions chimiques, on parlera alors de réaction endothermique et exothermique.

I. Réaction endothermique

Une réaction endothermique est une transformation qui absorbe de l'énergie. Lors d'une réaction endothermique, un apport d'énergie est utilisé pour briser les liaisons qui existent dans les réactifs puisque ces liaisons sont plus fortes que dans les produits. Le système gagne de la chaleur.

II. Réaction exothermique

Une réaction exothermique est une transformation qui dégage de l'énergie. Dans une réaction exothermique, les liaisons qui existent dans les réactifs sont plus faibles que celles présentes dans les produits. Le système perd de la chaleur.

III. Le bris et la formation de liaisons

Toute réaction chimique comprend le bris de liaisons chimiques et la formation de nouvelles liaisons.

3.1. Le bris des liaisons

Le bris de liens chimiques nécessite toujours un apport d'énergie. Le système lors de la réaction *absorbe* de la chaleur, la réaction est *endothermique* car il y a augmentation de l'énergie. Le système gagne de la chaleur le signe sera donc *positif* ($\Delta H > 0$)

3.2. La formation des liaisons

La formation des liaisons s'accompagne d'une libération d'énergie. Le système lors de la réaction *dégage* de la chaleur, la réaction est *exothermique* car il y a diminution de l'énergie. Le système perd de la chaleur le signe sera donc *négatif* ($\Delta H < 0$).

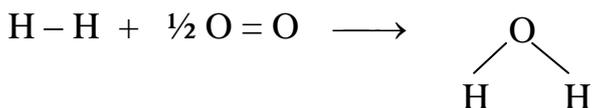
Exemple 1. Calculer la variation d'enthalpie de la réaction suivante en faisant le bilan énergétique et déterminer s'il s'agit d'une réaction endothermique ou exothermique ?



On donne les valeurs des énergies de liaison : H – H = 436 kJ/mol ;
H – O = 463 kJ/mol ; (O = O) = 498 kJ/mol.

Solution

Écrire l'équation sous forme de liaison :



Avec les valeurs d'énergie, il sera possible de déterminer la variation d'enthalpie du côté des réactifs et des produits.

Réactifs : $(\text{H} - \text{H}) + \frac{1}{2} (\text{O} = \text{O}) = 436 \text{ kJ} + \frac{1}{2} \times 498 \text{ kJ} = 436 + 249 = 685 \text{ kJ}$

$\Delta H_{\text{Réactifs}} = \mathbf{685 \text{ kJ}}$

Produits : $- [2 (\text{H} - \text{O})] = - [2 \times 463] = - 926 \text{ kJ}$

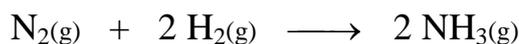
$\Delta H_{\text{Produits}} = \mathbf{- 926 \text{ kJ}}$

Finalement, il ne reste qu'à additionner les deux variations d'enthalpie pour trouver le bilan énergétique.

$\Delta H = \Delta H_{\text{Réactifs}} + \Delta H_{\text{Produits}} = 685 \text{ kJ} + (- 926 \text{ kJ}) = \mathbf{- 241 \text{ kJ}}$

La variation d'enthalpie est de $\mathbf{- 241 \text{ kJ}}$, ce qui fait que la réaction est **exothermique**.

Exemple 2. Le diazote gazeux (N_2) réagit avec le dihydrogène gazeux (H_2) pour former l'ammoniac gazeux (NH_3) selon l'équation bilan suivante :



Calculer la variation d'enthalpie de cette réaction et déterminer s'il s'agit d'une réaction endothermique ou exothermique ?

On donne les valeurs des énergies de liaison : $N \equiv N = 945 \text{ kJ/mol}$;
 $H - H = 436 \text{ kJ/mol}$; $N - H = 391 \text{ kJ/mol}$.

Solution



Réactifs : $(N \equiv N) + 3 (H - H) = 945 \text{ kJ} + 3 \times 436 \text{ kJ} = 2253 \text{ kJ}$

$\Delta H_{\text{Réactifs}} = 2253 \text{ kJ}$

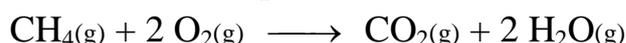
Produits : $- 2 [3(N - H)] = - 2 [3 \times 391] = - 2346 \text{ kJ}$

$\Delta H_{\text{Produits}} = - 2346 \text{ kJ}$

$\Delta H = \Delta H_{\text{Réactifs}} + \Delta H_{\text{Produits}} = 2253 \text{ kJ} + (- 2346 \text{ kJ}) = - 93 \text{ kJ}$

La variation d'enthalpie est de **- 93 kJ**, la réaction est **exothermique**.

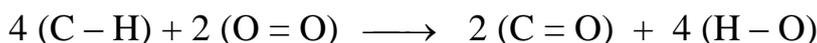
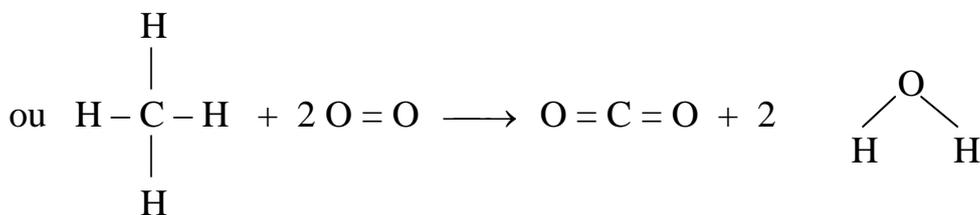
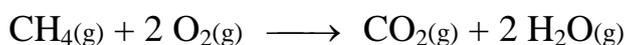
Exemple 3. Calculer la valeur d'énergie de liaison ($H - O$) de la molécule d'eau dans l'équation suivante :



Cette réaction dégage 694 kJ.

On donne les valeurs des énergies de liaison : $C - H = 413 \text{ kJ/mol}$;
 $(O = O) = 498 \text{ kJ/mol}$; $(C = O) = 745 \text{ kJ/mol}$.

Solution



Réactifs : $4 (C - H) + 2 (O = O) = 4 \times 413 + 2 \times 498 = 1652 + 996 = 2648 \text{ kJ}$

$\Delta H_{\text{Réactifs}} = 2648 \text{ kJ}$

Produits : $- [2 (C = O) + 4 (H - O)] = - [(2 \times 745) + 4 (H - O)]$

$\Delta H_{\text{Produits}} = - [1490 + 4 (H - O)] = - 1490 - 4 (H - O)$

La réaction dégage 694 kJ, ce qui donne $\Delta H < 0 \Rightarrow \Delta H = - 694 \text{ kJ}$

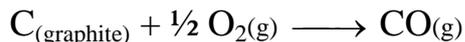
$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta H_{\text{Réactifs}} + \Delta H_{\text{Produits}} = 2648 + [-1490 - 4(\text{H} - \text{O})] \\ &- 694 \text{ kJ} = 2648 - 1490 - 4(\text{H} - \text{O}) \\ 4(\text{H} - \text{O}) &= 2648 - 1490 + 694 = 4832 \\ (\text{H} - \text{O}) &= \frac{1852}{4} = 463 \text{ kJ}\end{aligned}$$

La valeur d'énergie de liaison ($\text{H} - \text{O}$) = **463 kJ**

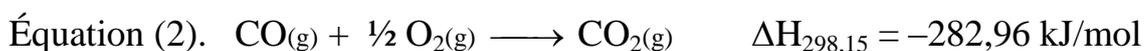
IV. Loi de Hess ou loi de l'additivité des chaleurs

Les enthalpies de réaction sont en fait des variations d'enthalpie déterminées uniquement par l'état initial et l'état final du système d'où leur représentation par ΔH . Une conséquence directe de cette propriété est la loi de Hess suivant laquelle pour obtenir la valeur du changement global d'enthalpie pour un ensemble de deux ou plusieurs réactions chimiques, il suffit de calculer la somme algébrique des changements enthalpiques des réactions constitutives. Cette loi est très utile lorsque l'on souhaite obtenir la chaleur de réactions difficiles à mesurer directement. On doit chercher l'enthalpie de réaction à 298,15 K.

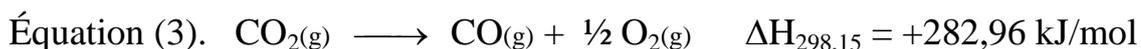
Considérons, par exemple, la combustion partielle du carbone en monoxyde de carbone suivant la réaction :



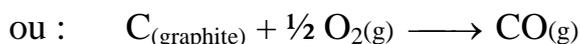
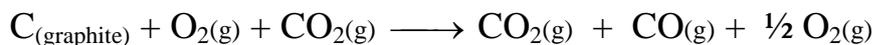
Il est difficile d'étudier cette réaction directement parce qu'il est impossible d'empêcher la formation de CO_2 en même temps que celle du CO. Il faut utiliser la loi de Hess pour calculer $\Delta H_{298,15}$ de cette réaction en sachant $\Delta H_{298,15}$ des équations intermédiaires suivantes :



Inverser l'équation (2) on a :

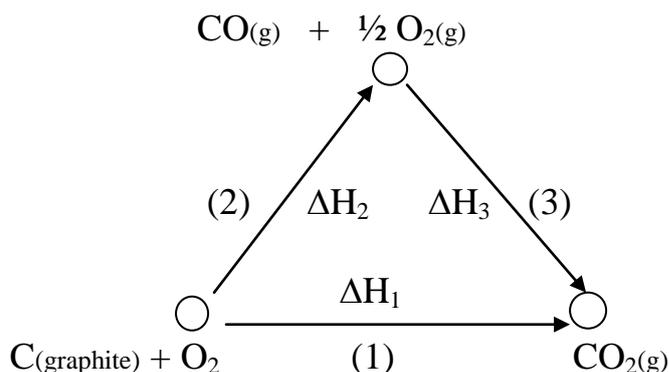


Additionner les équations (1) et (3) on a :



$$\text{Donc } \Delta H_{298,15} = (-393,15) + 282,96 = -110 \text{ kJ/mol}$$

Il est possible de construire un cycle de Hess mettant en jeu la réaction précédente.



Il existe plusieurs types de graphique de variation de C(s) avec $\text{O}_2\text{(g)}$ en CO_2 et cette variation se fait à une température de 298,15 K

Exemple 1. Quelle est la chaleur produite dans la réaction suivante :

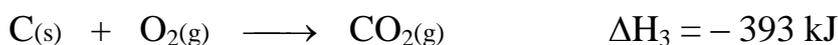


Étant donné les équations suivantes :



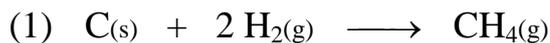
Solution

La combustion complète du carbone se déroule en deux étapes :

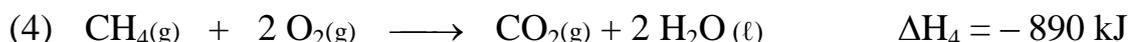
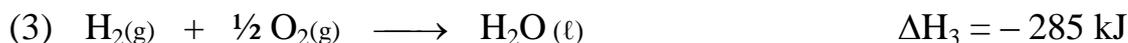


$$\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2 \quad \Rightarrow \quad \Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_2 = -393 - (-283) = -110 \text{ kJ}$$

Exemple 2. Quelle est la chaleur de la synthèse du méthane à partir du carbone solide et du dihydrogène gazeux selon l'équation ci-dessous :



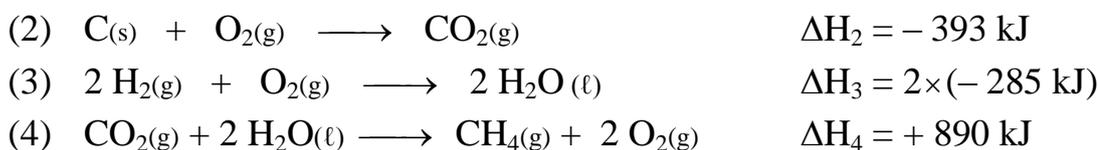
Étant donné les équations intermédiaires de la réaction :



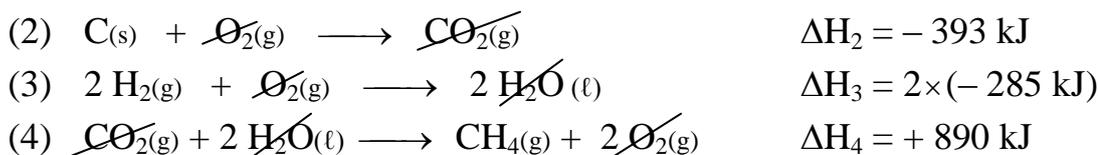
Solution

Manipulations des équations intermédiaires.

Il est nécessaire d'inverser l'équation (4) et de multiplier par un facteur de 2 l'équation (3). On obtient donc :



Additionner des équations :



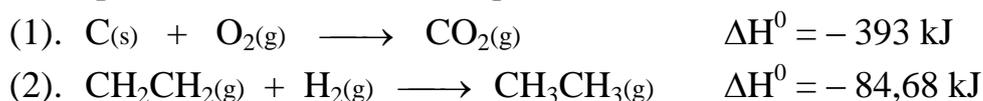
$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 = (-393) + (-570) + 890 = -73 \text{ kJ}$$

V. Les enthalpies standards de formation

L'*enthalpie molaire standard de formation* ou plus simplement « *enthalpie standard de formation* » correspond à la quantité d'énergie absorbée ou libérée lorsqu'une mole de composé est formée de façon directe à partir de ces éléments à l'*état standard*. Elle est représentée par le symbole ΔH_f^0 . Par définition, l'enthalpie de formation d'un élément égale **zéro** dans son état standard.

L'état standard d'une substance est représenté par sa forme la plus stable à la pression de 1 atm et 298,15 K ou 25°C.

Exemples de formation des composés à l'*état standard* de réaction :



Il est possible de calculer la variation d'enthalpie standard en utilisant des données de chaleur de formation des produits et des réactifs en utilisant la formule suivante :

$$\Delta H^0 = \sum n_p \Delta H_f^0 - \sum n_r \Delta H_f^0$$

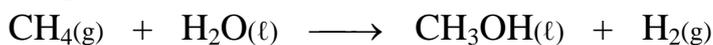
ΔH^0 = enthalpie standard

ΔH_f^0 = enthalpie standard de formation pour les produits et les réactifs

Σ = sigma = symbole mathématique pour la somme

n_p et n_r = coefficient molaire des produits et réactifs de l'équation chimique équilibrée.

Exemple 1. Calculer l'enthalpie standard de la réaction ci-dessous :



On donne : $\Delta H_f^0 \text{ CH}_4\text{(g)} = -74,85 \text{ kJ/mol}$

$$\Delta H_f^0 \text{ H}_2\text{O}(\ell) = -285,84 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^0 \text{ CH}_3\text{OH}(\ell) = -238,64 \text{ kJ/mol}$$

Solution

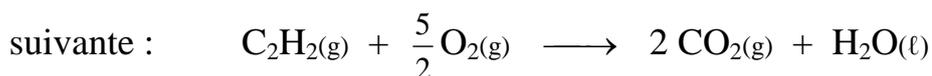
D'après la formule : $\Delta H^0 = \sum n_p \Delta H_f^0 - \sum n_r \Delta H_f^0$

$$\begin{aligned} \Delta H^0 &= (n_p \Delta H_f^0 \text{ CH}_3\text{OH}(\ell) + n_p \Delta H_f^0 \text{ H}_2(\text{g})) - (n_r \Delta H_f^0 \text{ CH}_4(\text{g}) + n_r \Delta H_f^0 \text{ H}_2\text{O}(\ell)) \\ &= (-238,64 + 0) - (-74,85 + (-285,84)) = -238,64 + 360,69 \end{aligned}$$

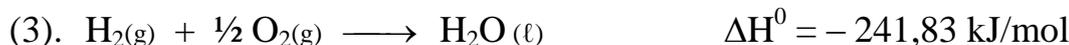
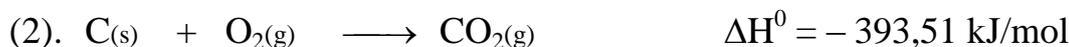
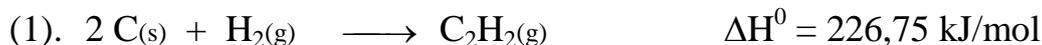
$$\Delta H^0 = \mathbf{122,05 \text{ kJ}}$$

L'enthalpie standard de cette réaction est **122,05 kJ**.

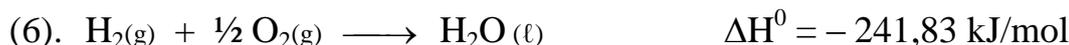
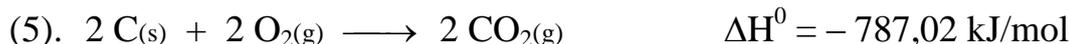
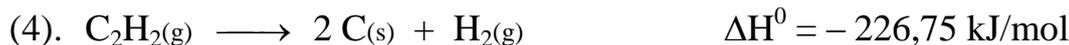
Exemple 2. Calculer l'enthalpie standard de la réaction de combustion



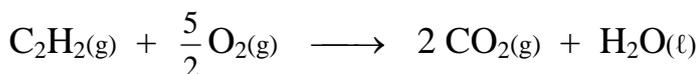
Étant donné :

**Solution**

Inverser l'équation (1) et multiplier par 2 l'équation (2), on a :



Additionner des équations (4), (5) et (6), on a :



$$\Delta H^0 = \Delta H_{(4)}^0 + \Delta H_{(5)}^0 + \Delta H_{(6)}^0 = (-226,75) + (-787,02) + (-241,83)$$

$$\Delta H^0 = \mathbf{-1255,6 \text{ kJ/mol}}$$

La combustion d'une mole de $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$ dégage 1255,6 kJ/mol.

On peut calculer à partir de la formule : $\Delta H^0 = \sum n_p \Delta H_f^0 - \sum n_r \Delta H_f^0$

$$\Delta H^0 = (2\Delta H_f^0 \text{ CO}_2(\text{g}) + \Delta H_f^0 \text{ H}_2\text{O}(\ell)) - (\Delta H_f^0 \text{ C}_2\text{H}_2(\text{g}) + \frac{5}{2} \Delta H_f^0 \text{ O}_2(\text{g}))$$

$$\Delta H^0 = 2 \times (-393,51) + (-241,83) - (226,75 + 0)$$

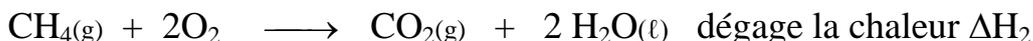
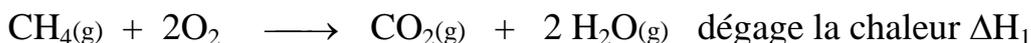
$$\Delta H^0 = \mathbf{-1255,6 \text{ kJ/mol}}$$

La chaleur dégagée pour la combustion d'une mole de $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$ est 1255,6 kJ/mol.



Exercices

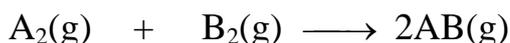
1. Soit 2 réactions de combustion du méthane ci-dessous :



Quelle est la différence entre la valeur du ΔH_1 et ΔH_2 ? Justifier la réponse.

2. La réaction $\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g}) \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_6(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$ absorbe la chaleur de 289 kJ. Quelle sera la quantité de chaleur absorbée si la masse de C_4H_6 obtenue est de 5,4 g ?

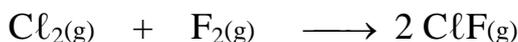
3. Calculer la variation d'enthalpie représentée par l'équation ci-dessous et déterminer s'il s'agit d'une réaction endothermique ou exothermique :



Étant donné des énergies de liaison de $\text{A}_2 = 436\text{kJ}$; $\text{B}_2 = 242\text{kJ}$ et $\text{AB} = 431\text{kJ}$

4. On donne les valeurs des énergies de liaison suivantes : $\text{Cl} - \text{Cl} = 242 \text{ kJ/mol}$; $\text{F} - \text{F} = 159 \text{ kJ/mol}$; $\text{Cl} - \text{F} = 253 \text{ kJ/mol}$

Quelle est la variation d'enthalpie de réaction suivante :



Déterminer s'il s'agit d'une réaction endothermique ou exothermique.

5. On donne les valeurs des énergies de liaison suivantes : $\text{C} - \text{H} = 413\text{kJ/mol}$; $\text{C} - \text{C} = 348 \text{ kJ/mol}$; $(\text{C} = \text{C}) = 614\text{kJ/mol}$. Quelle est la quantité de chaleur fournie pour briser des liaisons de la molécule du propène.

6. Calculer la valeur d'énergie de liaison de $\text{N} - \text{O}$ de la molécule de NO_2 dans l'équation :
- $$2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$$

L'énergie dégagée de cette réaction est 112kJ. On donne les valeurs des énergies de liaison $\text{N} - \text{O}$ de la molécule $\text{NO} = 90 \text{ kJ/mol}$; $\text{O} - \text{O}$ de la molécule $\text{O}_2 = 120 \text{ kJ/mol}$.

7. On donne les valeurs des énergies de liaison suivantes : $\text{H} - \text{H} = 436 \text{ kJ/mol}$; $\text{F} - \text{F} = 159 \text{ kJ/mol}$; $\text{H} - \text{F} = 569 \text{ kJ/mol}$. Quelle est la variation d'enthalpie de la réaction :
- $$\text{H}_2(\text{g}) + \text{F}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{HF}(\text{g})$$

Déterminer s'il s'agit d'une réaction endothermique ou exothermique.

8. On donne les valeurs des énergies de liaison suivantes : $\text{C} - \text{H} = 413\text{kJ/mol}$; $\text{C} - \text{C} = 348 \text{ kJ/mol}$; $(\text{C} = \text{C}) = 614\text{kJ/mol}$; $\text{C} \equiv \text{C} = 839 \text{ kJ/mol}$.

Soit la réaction $\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g}) \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_6(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$ absorbe la chaleur de 289 kJ.

Calculer la valeur d'énergie de liaison $\text{H} - \text{H}$ de la molécule H_2 .

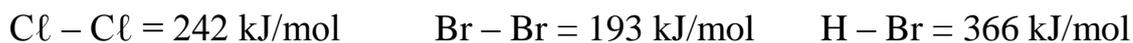
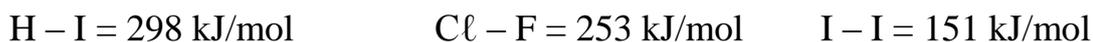
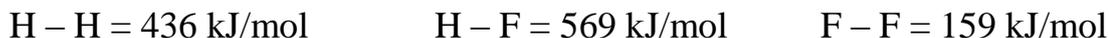
9. Le bris d'une mole du gaz C_2H_4 nécessite 2266 kJ/mol. Si les énergies de liaison de $\text{C} = \text{C}$ et $\text{C} - \text{C}$ sont respectivement 614 et 348 kJ/mol, quelle est la valeur d'énergie de liaison $\text{C} - \text{H}$?

10. L'énergie utilisée pour briser des liaisons de la molécule de HI est 298 kJ/mol, quelle est la variation d'enthalpie de réaction de préparation de HI(g) à partir de H₂(g) et I₂(g) et déterminer s'il s'agit d'une réaction endothermique ou exothermique.

Étant donné les équations suivantes :



11. On donne les valeurs des énergies de liaison ci-dessous :



Calculer la valeur d'enthalpie de chacune des réactions ci-dessous et déterminer s'il s'agit d'une réaction endothermique ou exothermique.



12. Quelle est l'énergie utilisée pour briser une mole de 1, 2-butadiène ?

On donne les valeurs des énergies de liaison suivantes : (C = C) = 614 kJ/mol ;

C - C = 348 kJ/mol ; C - H = 413 kJ/mol.

