

1 L'état standard

Un corps pur est à l'état standard (ou état de référence) lorsqu'il est prit sous la pression atmosphérique ($P = 1atm$), à une température déterminée T, généralement égale à 298K.

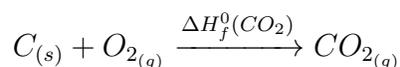
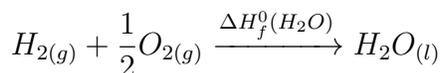
Remarque

L'état standard correspond à l'état le plus stable : H_2 (gazeux), H_2O (liquide), C (solide, graphite).

2 L'enthalpie standard de formation ΔH_f^0

C'est l'enthalpie de formation d'un composé à partir de corps simples pris à l'état standard.

Exemples

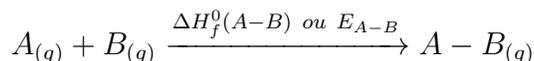


Remarque

Par convention, l'enthalpie standard d'un corps simple est nulle.
 $\Delta H_f^0(H_2) = 0$; $\Delta H_f^0(O_2) = 0$; $\Delta H_f^0(C) = 0$

3 Énergie (ou enthalpie) de liaison

C'est l'énergie qui apparaît lors de la formation d'une liaison covalente A-B à partir des atomes A et B pris à l'état gazeux.

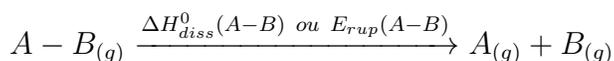


Exemples

$E_{H-Cl} = -103Kcal/mol$; $E_{C-C} = -80Kcal/mol$; $E_{C-C} = -198Kcal/mol$; $E_{O-H} = -109Kcal/mol$

Énergie de rupture (de dissociation) d'une liaison covalente

C'est l'énergie nécessaire pour casser cette liaison.

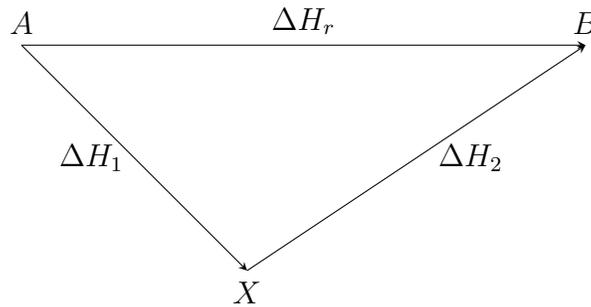


$$\Delta H_{diss}^0(A - B) = -\Delta H_f^0(A - B)$$

4 Enthalpie d'une réaction chimique

4.1 Première loi de HESS (1802 - 1850)

L'enthalpie d'une réaction chimique est la somme des enthalpies des réactions et transformations intermédiaires.



$$\Delta H_r = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

ou bien

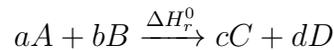
$$\Delta H_r - \Delta H_1 - \Delta H_2 = 0$$

En général pour un cycle fermé et en choisissant un sens positif d'orientation :

$$\sum \Delta H_i = 0$$

4.2 Deuxième loi de HESS

L'enthalpie d'une réaction chimique peut être donnée en fonction des enthalpie standards des composés réactifs et produits.



$$\Delta H_r^0 = [c\Delta H_f^0(C) + d\Delta H_f^0(D)] - [a\Delta H_f^0(A) + b\Delta H_f^0(B)]$$

En général :

$$\Delta H_r^0 = \sum \nu_i \Delta H_f^0(A_i)_{\text{produits}} - \sum \nu_j \Delta H_f^0(A_j)_{\text{réactifs}}$$

5 Variation de l'enthalpie de réaction avec la température

5.1 Loi de KIRCHHOFF

Soit la réaction : $A \rightarrow B$

à T : $A \xrightarrow[\text{passagedirect}]{\Delta H(T)} B$

à T + dT : $A \xrightarrow{\Delta H(T+dT)} B$

- Passage direct de A à B (température T) : $\Delta H_1 = \Delta H_{(T)}$
- Passage indirect comprend trois étape :

1. $A_{(T)} \xrightarrow{\Delta H_2} A_{(T+dT)} \Rightarrow \Delta H_2 = c_p(A) dT$
2. $A_{(T+dT)} \xrightarrow{\Delta H_3} B_{(T+dT)} \Rightarrow \Delta H_3 = \Delta H_{(T+dT)}$
3. $B_{(T+dT)} \xrightarrow{\Delta H_4} B_{(T)} \Rightarrow \Delta H_4 = -c_p(B) dT$

Selon la première loi de HESS : $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$

$$\Delta H_{(T)} = c_p(A)dT + \Delta H_{(T+dT)} - c_p(B)dT \Rightarrow \Delta H_{(T+dT)} - \Delta H_{(T)} = c_p(B) dT - c_p(A) dT$$

$$(\Delta H_{(T+dT)} - \Delta H_{(T)}) = (c_p(B) - c_p(A)) dT \Rightarrow d(\Delta H) = (C_B - C_A) dT$$

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = C_B - C_A \Rightarrow \boxed{\frac{d(\Delta H)}{dT} = \Delta C_p}$$

avec

$$\Delta C_p = \sum \nu_i C_{pi}(\text{produits}) - \sum \nu_j C_{pj}(\text{réactifs})$$

Énoncé de la loi de Kirchhoff

La dérivée de l'enthalpie de réaction par rapport à la température est égale à la différence entre les capacités calorifiques des produits et des réactifs.

6 Utilisation de la loi de Kirchhoff

Soit ΔH_1 : l'enthalpie à T_1 supposée connue. L'enthalpie ΔH_2 à la température T_2 est donnée comme suit :

$$d(\Delta H) = \Delta C_p dT \Rightarrow \int_{\Delta H_1}^{\Delta H_2} d(\Delta H) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \Rightarrow \Delta H_2 - \Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

$$\boxed{\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT}$$

Exercice

Soit la réaction suivante :



Calculer l'enthalpie standard de la réaction à 400K, sachant qu'à 298K, sa valeur est égale à -74KJ.

On donne les expressions des capacités calorifiques molaires des composés exprimés en J/mol.K

$$C_p(Pb_{(s)}) = 23,9 + 8,69.10^{-3}T$$

$$C_p(H_2S_{(g)}) = 29,26 + 15,67.10^{-3}T$$

$$C_p(PbS_{(s)}) = 44,43 + 19,27.10^{-3}T$$

$$C_p(H_{2(g)}) = 27,79 + 2,88.10^{-3}T$$

Réponse

$$\Delta H_{400K} = -72,06KJ.$$