

### III.1. Introduction

La thermochimie étudie les échanges d'énergie, notamment sous forme de chaleur, dans les milieux réactionnels.

### III.2. Notion d'une réaction chimique

On appelle réaction chimique, la transformation chimique d'un système d'un état initial (réactifs) vers un état final (produits) :



A et B sont des réactifs, C et D sont des produits.

$\nu_1, \nu_2, \nu_3$  et  $\nu_4$  sont des coefficients stœchiométriques.

### III.3. Chaleur d'une réaction chimique

Elle est définie comme étant l'énergie calorifique échangée avec le milieu extérieur lors d'une réaction chimique :

- **Relation entre  $Q_V$  et  $Q_P$**

Dans le cas d'une réaction chimique effectuée en phase gazeuse à une température donnée 'T', on peut établir une relation entre  $Q_V$  et  $Q_P$ .

On a:  $H = U + PV \Rightarrow \Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$

Pour un gaz parfait:

$$PV = nRT \Rightarrow \Delta(PV) = \Delta(nRT)$$

$$\Rightarrow \Delta H = \Delta U + \Delta(nRT) = \Delta U + RT\Delta n$$

$$\Rightarrow \boxed{Q_P = Q_V + RT \cdot \Delta n}$$

Avec :

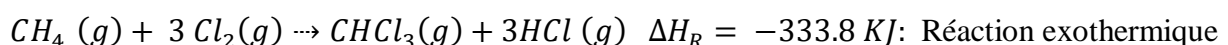
$$\boxed{\Delta n = \sum n_i \text{Produits}(\text{gaz}) - \sum n_i \text{Réactifs}(\text{gaz})}$$

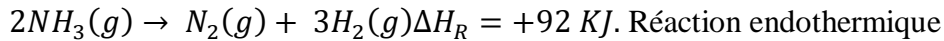
#### III.3.1. Enthalpie de la réaction

C'est la chaleur d'une réaction effectuée à pression constante notée  $\Delta H_R$ .

- $\Delta H_R < 0 \Rightarrow$  Réaction exothermique.
- $\Delta H_R > 0 \Rightarrow$  Réaction endothermique.
- $\Delta H_R = 0 \Rightarrow$  Réaction athermique.

#### Exemple :





### III.3.2. État standard

Un corps est à l'état standard « ° », s'il est à l'état pur pris dans son état le plus stable à la pression atmosphérique '1 atm 'et une température T généralement égale à 298K.

**Exemple:** O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, C (s), S(s)....

L'enthalpie standard de la réaction est notée :  $\Delta H_R^\circ$  ou  $\Delta H_{298}^\circ$ ; représente la variation d'enthalpie d'une réaction effectuée dans les condition standards.

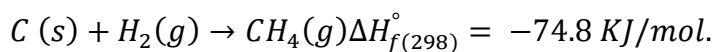
### III.3.3. Enthalpie standard de formation

C'est la chaleur dégagée ou adsorbée lors de la formation dans les conditions standards d'une mole de ce corps à partir des corps simples à l'état standards, elle est symbolisés par «  $\Delta H_f^\circ$  ».

**Remarque:** L'enthalpie standard de formation d'un corps simple est nulle :  $\Delta H_f^\circ$  (O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>,

C (s), S(s)...) = 0.

### Exemples :



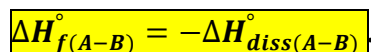
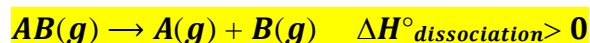
D'une façon générale l'enthalpie standard de formation est exothermique (-), elle est cependant parfois positive pour les corps instables.

### III.4. Énergie ou enthalpie de liaison :

L'énergie de formation liaison ou enthalpie de formation liaison (A-B)  $\Delta H_{f(A-B)}^\circ$  exprimée en J.mol<sup>-1</sup> est une énergie libérée (négative) lors de formation d'une liaison à partir des atomes isolés gazeux.



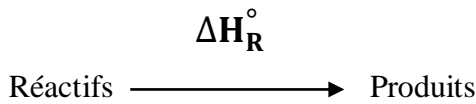
L'enthalpie de la réaction de dissociation en phase gazeuse est donc positive C'est l'énergie que le système reçoit pour se dissocier en atomes à l'état gazeux. :



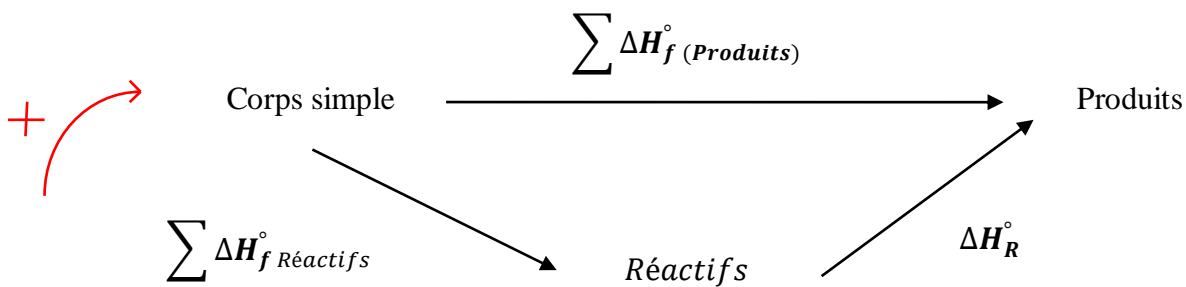
**III.5. Détermination des enthalpies de réaction**

**Loi de HESS 1840 :** Dans le cas général où les réactions chimiques sont effectuées à volume constant ( $Q_V = \Delta U$ ) ou à pression constante ( $Q_P = \Delta H$ ), la quantité de chaleur absorbée ne dépend que de l'état initial et de l'état final au cours d'une transformation et on aura donc:  $\Sigma \Delta H_{\text{cycle}} = 0$  à p constante ou  $\Sigma \Delta U_{\text{cycle}} = 0$  à V constant.

**a. Détermination de l'enthalpie de réaction à partir des enthalpies de formation**



On peut établir un autre processus en construisant le cycle de **BORN-HABER** suivant :



$$\Sigma \Delta H_{\text{cycle}} = 0 \Rightarrow \Sigma \Delta H_f^\circ (\text{Produits}) - \Sigma \Delta H_f^\circ (\text{Réactifs}) - \Delta H_R^\circ = 0$$

**$\Delta H_R^\circ = \Sigma \nu_i \Delta H_f^\circ (\text{Produits}) - \Sigma \nu_i \Delta H_f^\circ (\text{Réactifs})$ . Loi de HESS.**

$\nu_i$  : Coefficients Stœchiométriques.

**Exemple :**

On veut calculer  $\Delta H_R^\circ$  de la réaction suivante en utilisant d'autres réactions chimiques:



**$\Delta H_R^\circ = \Sigma \nu_i \Delta H_f^\circ (\text{Produits}) - \Sigma \nu_i \Delta H_f^\circ (\text{Réactifs})$**

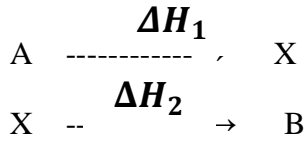
On obtiendra enfin :

**$\Delta H_R = 2\Delta H_{f(\text{H}_2\text{O})} + \Delta H_{f(\text{CO}_2)} - \Delta H_{f(\text{CH}_4)}$**

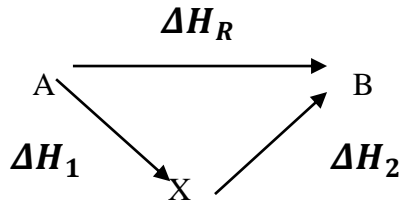
**b. Utilisation des enthalpies de réaction :**

Soit la réaction :  $\text{A} \xrightarrow{\Delta H_R} \text{B}$ , où A et B représentent une ou plusieurs substances.

Soit réactions suivantes :



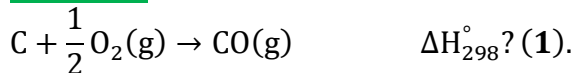
Pour aller de A vers B on passe par un intermédiaire représenté par le cycle de Hess ci-dessous :



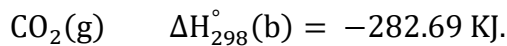
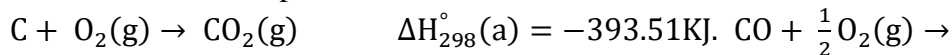
Donc :  $\Delta H_R = \Delta H_1 + \Delta H_2$

D'une façon générale :  $\Delta H_R = \sum \Delta H_i$

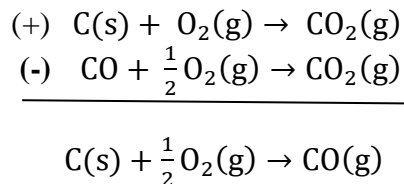
**Exemple :**



On connaît les enthalpies des réactions suivantes :



Pour calculer l'enthalpie de la réaction (1), on doit soustraire l'équation (a) de l'équation (b) on trouve alors :

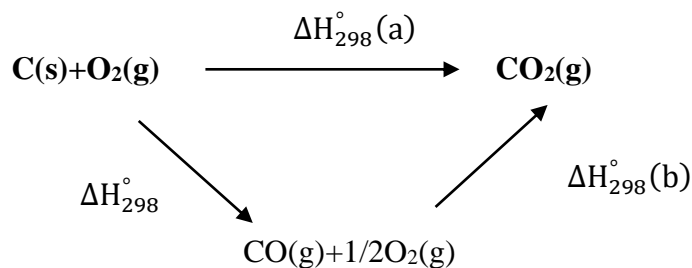


$$\Delta H_{298}^\circ = \Delta H_{298}^\circ(a) - \Delta H_{298}^\circ(b)$$

$$\Delta H_{298}^\circ = -282.69 + 393.51 = -110.44 \text{ KJ}$$

$$\boxed{\Delta H_f^\circ(CO)g = -110.44 \text{ KJ/mol}}$$

Ou bien :

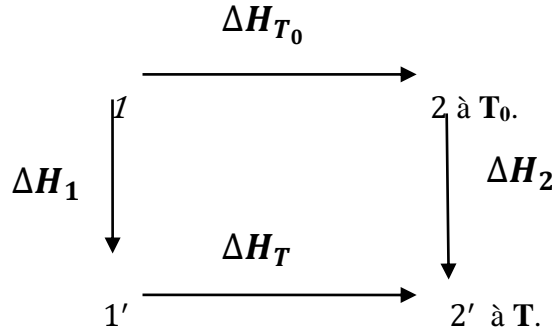


$$\sum \Delta H_i = 0 \text{ donc: } \Delta H_{298}^\circ + \Delta H_{298}^\circ(b) - \Delta H_{298}^\circ(a) = 0 \text{ et } \Delta H_{298}^\circ = \Delta H_{298}^\circ(a) - \Delta H_{298}^\circ(b).$$

**III.5. Influence de la température sur l'enthalpie de réaction : (Loi de Kirchhoff) :**

Soit une transformation faisant passer un système thermodynamique d'un état initial (1) à un état final (2). Supposant qu'elle s'effectue à pression constante et à une température  $T_0$  avec une quantité de chaleur  $\Delta H_{T_0}$ . 1 → 2

Connaissant  $C_{P1}$  et  $C_{P2}$ , quelle sera l'enthalpie  $\Delta H_T$  de cette réaction à la température 'T'?



D'après le cycle :  $\sum \Delta H_i = 0$  donc  $\Delta H_{T_0} + \Delta H_2 - \Delta H_T - \Delta H_1 = 0$

$$\Delta H_T - \Delta H_{T_0} = \Delta H_2 - \Delta H_1$$

$$\Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} n_1 c_{P1} dT \text{ et } \Delta H_2 = \int_{T_1}^{T_2} n_2 c_{P2} dT. \text{ Et } dH_1 = n_1 c_{P1} dT \text{ et } dH_2 = n_2 c_{P2} dT$$

$$\frac{d\Delta H_R}{dT} = n_2 c_{P2} - n_1 c_{P1} = C_{P2} - C_{P1} = \Delta C_p$$

D'une manière générale :  
Si on connaît  $\Delta H_{T_0}$  et que l'on désire calculer  $\Delta H_T$ , il suffit d'intégrer l'équation précédente et on obtiendra :

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_0} + \int_{T_0}^T \Delta C_P dT : \text{ Loi de KIRCHHOFF.}$$

Avec :

$$\Delta C_P = \sum n c_p(\text{Produits}) - \sum n c_p(\text{réactifs}).$$

**Remarques :**

- $C_p$  est généralement est fonction de la température.
- Dans le cas où il y'a changement de phase dans l'intervalle  $[T_0-T]$ , on doit tenir compte des enthalpies de changement de phase dans le calcul de l'enthalpie.
- Si  $C_p$  n'est pas fonction de la température ( $C_p=cst$ ) on aura donc:

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_0} + \Delta C_P \int_{T_0}^T dT \Rightarrow \Delta H_T = \Delta H_{T_0} + \Delta C_P \Delta T$$

Application :

L'enthalpie de combustion du méthane à 25°C est  $\Delta H_{298}^\circ = -890.34 \text{ KJ}$ .

Déterminer l'enthalpie de la réaction à 100°C dans le cas où l'eau formée est toujours liquide, et dans le cas où elle est gazeuse

On donne :  $C_P(\text{H}_2) = 28.67 + 1.17 \cdot 10^{-3}T \text{ (J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}\text{)}$ .

$C_P(\text{CH}_4) = 8.5 \text{ (J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}\text{)}$ ;  $C_P(\text{CO}_2) = 37.12 \text{ (J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}\text{)}$ ;  $C_P(\text{O}_2) = 29.4 \text{ (J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}\text{)}$ ;  $C_P(\text{H}_2\text{O (liquide)}) = 75.28 \text{ (J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}\text{)}$ ;  $C_P(\text{H}_2\text{O (gaz)}) = 33.6 \text{ (J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}\text{)}$ ;  $\Delta H_{\text{vap}} = 43.89 \text{ (KJ.mol}^{-1}\text{)}$ .

Réponse :

1) Dans le cas où l'eau formée est liquide :

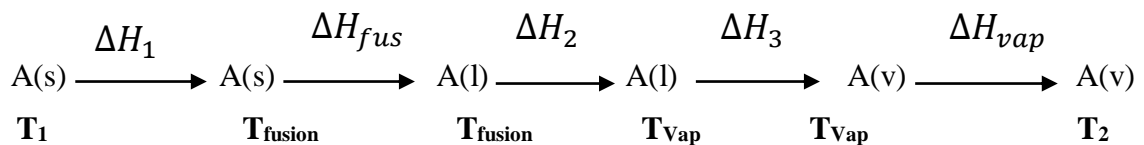
$$\Delta H_{373} = -881.31 \text{ KJ.K}^{-1}.$$

2) Dans le cas où l'eau formée est gazeuse :

$$\Delta H_{373} = -793.53 \text{ KJ.K}^{-1}$$

III.6. Enthalpie de changement d'état :

L'enthalpie d'une mole d'un corps pur (A) passant de  $T_1$  à  $T_2$  en subissant une fusion et une vaporisation est donnée par le diagramme suivant :



$$\Delta H_{T_1 \rightarrow T_2} = \int_{T_1}^{T_2} C_P(s) dT + \Delta H_{\text{fusion}} + \int_{T_f}^{T_v} C_P(l) dT + \Delta H_{\text{vaporisation}} + \int_{T_v}^{T_2} C_P(v) dT.$$

$$\Delta H_{T_1 \rightarrow T_2} = \int_{T_1}^{T_{fus}} n c_p(sol) dT + n \Delta H_{\text{fusion}} + \int_{T_{fus}}^{T_v} n c_p(liq) dT + n \Delta H_{\text{vaporisation}} + \int_{T_v}^{T_2} n c_p(v) dT.$$

$\Delta H_f$  ou  $L_f$  : Chaleur latente de fusion.

- $\Delta H_v$  ou  $L_v$  : Chaleur latente de vaporisation.
- $\Delta H_f = -\Delta H_S$
- $\Delta H_v = -\Delta H_L$
- $\Delta H_S = -\Delta H_{\text{Comb}}$