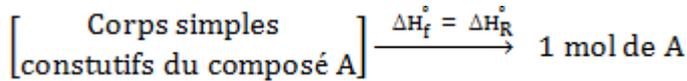
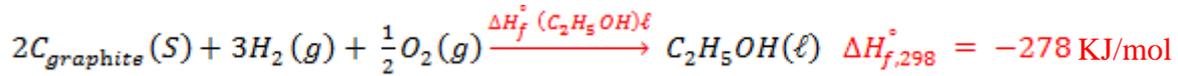
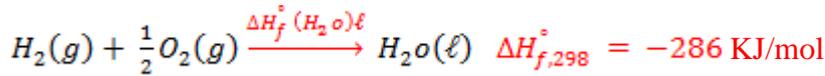


**1- Enthalpie standard de formation  $\Delta H_f^\circ$  :**

L'enthalpie standard de formation  $\Delta H_f^\circ$  d'un corps est la variation de l'enthalpie de la réaction de formation d'une mole de A à partir de ses éléments, corps simples pris dans leurs état le plus stable.



Exemple :

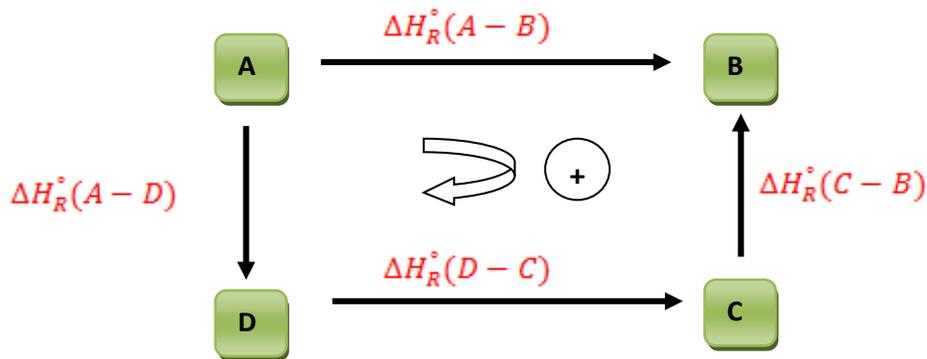


Conséquence : l'enthalpie standard de formation d'un élément simple est nulle

$$\Delta H_f^\circ(H_2)_g = 0, \quad \Delta H_f^\circ(O_2)_g = 0, \quad \Delta H_f^\circ(C)_s = 0$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{Corps simple}) = 0 \text{ Joule/mol}$$

**2- 1<sup>er</sup> loi de Hess :** la variation d'enthalpie d'une réaction est la somme des enthalpies des réactions et transformations intermédiaires :



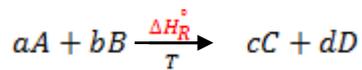
$$\Delta H_{\text{cycle}}^\circ = 0 \Leftrightarrow \Delta H_R^\circ(A-B) - \Delta H_R^\circ(C-B) - \Delta H_R^\circ(D-C) - \Delta H_R^\circ(A-D) = 0$$

En général pour un cycle

$$\sum_{i=1} \Delta H_i^\circ = 0 \text{ Joule}$$

**3-La 2<sup>ém</sup> loi de Hess :**

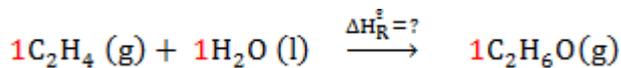
Soit la réaction chimique suivante :



$$\Delta H_{R,T}^\circ = c \times \Delta H_f^\circ(C) + d \times \Delta H_f^\circ(D) - a \times \Delta H_f^\circ(A) - b \times \Delta H_f^\circ(B)$$

$$\Delta H_{R,T}^\circ = \sum_{i=1}^n v_i \Delta H_f^\circ(\text{produit}) - \sum_{j=1}^n v_j \Delta H_f^\circ(\text{réactif})$$

**Exemple :** soit la réaction de formation de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O(g)



Selon la loi de Hess

$$\Delta H_{R,T}^\circ = \sum_{i=1}^n v_i \Delta H_f^\circ(\text{produit}) - \sum_{j=1}^n v_j \Delta H_f^\circ(\text{réactif})$$

$$\Delta H_{R,T}^\circ = 1 \text{ mol} \times \Delta H_f^\circ(C_2H_6O)g - [1 \text{ mol} \times \Delta H_f^\circ(C_2H_4O)g + 1 \text{ mol} \times \Delta H_f^\circ(H_2O)g]$$

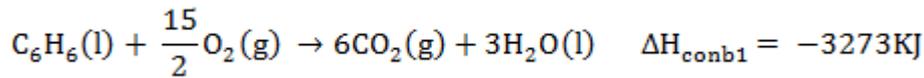
**4- Calcule de  $\Delta H_R^\circ$  à partir des enthalpies de combustion  $\Delta H^\circ_{\text{Comb}}$  :**

$\Delta H_R^\circ$  d'une réaction peut être calculé si on connaît les enthalpies de combustion  $\Delta H^\circ_{\text{Com}}$  des produits et des réactifs intervenant dans la réaction

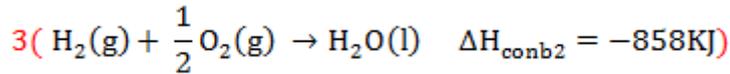
**Exemple :** considérons la réaction suivante pour laquelle nous supposons connaître les enthalpies de combustion des réactifs et des produits



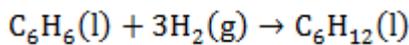
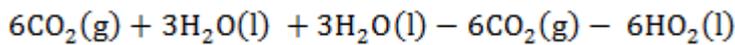
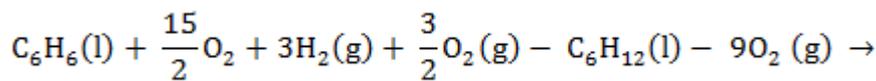
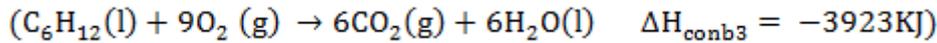
On a les réactions de combustion suivante :



+



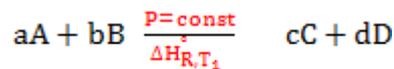
-



$$\Delta H_{\text{R},T}^\circ = \Delta H_{\text{comb1}} + 3\Delta H_{\text{comb2}} - \Delta H_{\text{comb3}}$$

$$\Delta H_{\text{R}}^\circ = -208\text{KJ}$$

### 5- Influence de la température sur les enthalpies de réaction ( la loi de Kirchoff) :



On cherche à calculer la variation d'enthalpie de cette même réaction à la température  $T_2$  ( $T_2 \neq T_1$ )

#### **La loi de Kirchoff :**

$$\Delta H_{\text{R},T_2}^\circ = \Delta H_{\text{R},T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \left[ \sum_{i=1} v_i \text{Cp}(\text{produit}) - \sum_{j=1} v_j \text{Cp}(\text{réactif}) \right] dT$$

Avec :

$$\Delta \text{Cp} = \sum_{i=1} v_i \text{Cp}(\text{produit}) - \sum_{j=1} v_j \text{Cp}(\text{réactif})$$

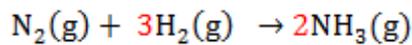
**Remarque** : si dans le domaine de température étudiée  $T_1 \rightarrow T_2$  les  $C_p$  sont tous constants

On peut écrire :

$$\Delta H_{R,T_2}^{\circ} = \Delta H_{R,T_1}^{\circ} + \Delta C_p \int_{T_1}^{T_2} dT$$

$$\Delta H_{R,T_2}^{\circ} = \Delta H_{R,T_1}^{\circ} + \Delta C_p (T_2 - T_1)$$

**Exemple** : la synthèse de l'ammoniac se fait selon la réaction suivante :



- 1) Déterminer l'enthalpie de la réaction à 298K connaissant  $\Delta H_f^{\circ}(NH_3)_g = -46,2 \text{ KJ/mol}$
- 2) la réaction est elle endothermique ou exothermique
- 3) Déterminer l'enthalpie standard de la réaction à 770K.

**Données :**

	$N_2(g)$	$H_2(g)$	$NH_3(g)$
$C_p \text{ (J mol}^{-1}\text{K}^{-1}\text{)}$	29,6	28,9	28,00

$$\Delta H_{R,298}^{\circ} = \sum_{i=1}^n \nu_i \Delta H_f^{\circ}(\text{produit}) - \sum_{j=1}^n \nu_j \Delta H_f^{\circ}(\text{réactif})$$

$$\Delta H_{R,298}^{\circ} = 2 \text{ mol.} \Delta H_f^{\circ} (NH_3)_g - [(1 \text{ mol.} \Delta H_f^{\circ} (N_2)_g + 2 \Delta H_f^{\circ} (H_2)_g)]$$

avec  $\Delta H_f^{\circ} (H_2)_g = 0$  et  $\Delta H_f^{\circ} (N_2)_g = 0$  (corps simples à l'état standard)

$$\Delta H_{R,298}^{\circ} = -92,4 \text{ KJoul}$$

2)  $\Delta H_{R,298}^{\circ} = -92,4 \text{ KJoul} < 0 \Rightarrow$  Réaction exothermique

3)  $\Delta H_{R,770}^{\circ} = ?$

La loi de Kirchoff :

$$\Delta H_{R,T_2}^{\circ} = \Delta H_{R,T_1}^{\circ} + \int_{T_1}^{T_2} \left[ \sum_{i=1} v_i C_p(\text{produit}) - \sum_{j=1} v_j C_p(\text{réactif}) \right] dT$$

$$\Delta H_{R,770}^{\circ} = \Delta H_{R,298}^{\circ} + \int_{298}^{770} \Delta C_p dT$$

$$\Delta C_p = \sum_{i=1} v_i C_p(\text{produit}) - \sum_{j=1} v_j C_p(\text{réactif})$$

$$\Delta C_p = 2 \text{ mol} \times C_p(\text{NH}_3)_g - [1 \text{ mol} \times C_p(\text{N}_2)_g + 2 \text{ mol} \times C_p(\text{H}_2)_g]$$

$$\Delta C_p = 2 \text{ mol} \times 28 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} - [1 \text{ mol} \times 29,6 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} + 2 \text{ mol} \times 28,9 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}]$$

$$\Delta C_p = -31,4 \text{ JK}^{-1}$$

$$\Delta H_{R,770}^{\circ} = \Delta H_{R,298}^{\circ} + \int_{298}^{770} \Delta C_p dT$$

$$\Delta H_{R,770}^{\circ} = -92,2 \times 10^3 \text{ J} + \int_{298}^{770} (-31,4 \text{ JK}^{-1}) dT$$

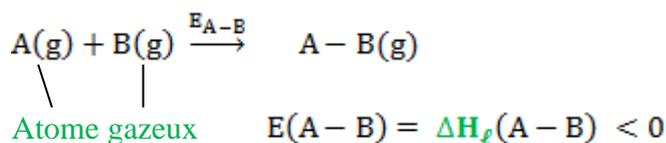
$$\Delta H_{R,770}^{\circ} = -92,2 \times 10^3 \text{ J} + (-31,4 \text{ JK}^{-1})[770 - 298] \text{ K}$$

$$\Delta H_{R,770}^{\circ} = -107,02 \times 10^3 \text{ J} = -107,02 \text{ KJ} < 0 \Rightarrow \text{Réaction exothermique}$$

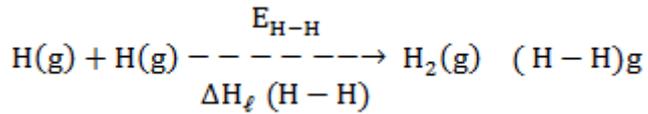
## 6- Energie ou enthalpie de liaison :

**6-1- Définition :** c'est l'énergie libérée ( $\Delta H_f < 0$ ) au cours de formation d'une liaison covalente à partir de deux atomes supposés libres et à l'état gazeux

## 6-2- Molécules diatomique :



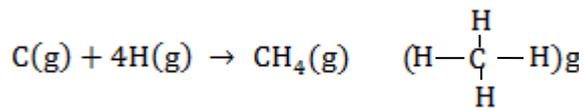
Exemple :



$$E(\text{H-H}) = \Delta H_f(\text{H-H}) = -423 \text{KJmol}^{-1} < 0$$

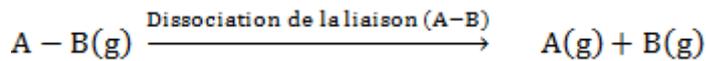
**6-3- Molécules polyatomique :** des tables thermodynamiques donnent les valeurs moyennes des enthalpies de formation de différentes liaisons

Exemple :



Il y a formation de 4 liaisons C—H

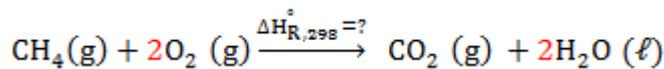
**6-4- Energie de dissociation :**



$$\Delta H_{\text{diss}}(\text{A-B}) > 0$$

$$E(\text{A-B}) \text{ ou } \Delta H_f(\text{A-B}) = -\Delta H_{\text{diss}}(\text{A-B})$$

Exemple :

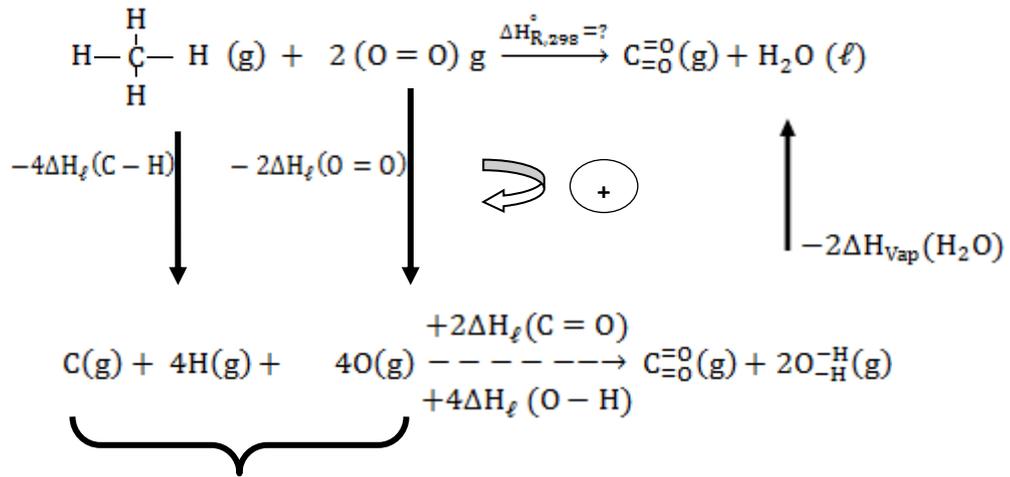


- Déterminer l'enthalpie de la réaction à 298K

On donne :

$$L_{\text{vap}}(\text{H}_2\text{O}) \ell = 44,1 \text{KJ/mol}$$

Liaison	C-H	O=O	C=O	O=H
$\Delta H_f(\text{KJ/mol})$	-415	-464	-724	-463



*Atomes libres à l'état gazeux*

$$\Delta H_{\text{R},298}^{\circ} - [-4\Delta H_{\ell}(\text{C}-\text{H}) - 2\Delta H_{\ell}(\text{O}=\text{O})] - 2\Delta H_{\ell}(\text{C}=\text{O}) - 4\Delta H_{\ell}(\text{O}-\text{H}) - (-2L_{\text{vap}}(\text{H}_2\text{O})\ell) = 0$$

$$\Delta H_{\text{R},298}^{\circ} = -4\Delta H_{\ell}(\text{C}-\text{H}) - 2\Delta H_{\ell}(\text{O}=\text{O}) + 2\Delta H_{\ell}(\text{C}=\text{O}) + 4\Delta H_{\ell}(\text{O}-\text{H}) - 2L_{\text{vap}}(\text{H}_2\text{O})\ell$$

$$\Delta H_{\text{R},298}^{\circ} = -800\text{KJoul} < 0 \Rightarrow \text{réaction exothermique}$$