

Les réactions chimiques sont très souvent accompagnées d'effets thermiques :

- Emission de chaleur dans le cas d'explosions ou brûlures,
- Absorption de chaleur lors de dissolution de certains sels dans l'eau.

L'étude des effets thermiques accompagnant les réactions chimiques est la thermochimie.

---

## *I - Chaleur de réaction*

---

### 1 - Application du premier principe

Combustion du carbone dans le dioxygène dont le bilan s'écrit :  $C + O_2 \rightarrow CO_2$

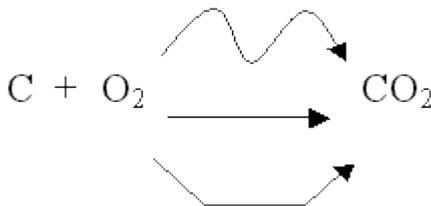
Soit le **Système** : 6g de l'élément Carbone et 16g de l'élément Oxygène.

Si l'**Etat Initial** : 6g de carbone graphite et 11,2 l de dioxygène gazeux à 298K et 1bar

et l'**Etat Final** : 11,2 l de dioxyde de carbone à 298K et 1 bar,

alors nous observons que  $\Delta U_{\text{système}} = - 197 \text{ kJ}$

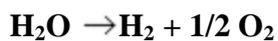
quel que soit le chemin parcouru et les valeurs de W et Q :



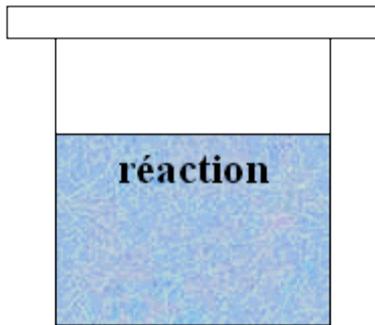
La **chaleur d'une réaction** est la **variation d'énergie** accompagnant cette réaction à une température donnée (en général 298K).

- Si variation énergie  $< 0$  réaction **exothermique** (dégage de l'énergie)
- Si variation énergie  $> 0$  réaction **endothermique** (absorbe de l'énergie)

Rmq : La réaction est écrite de façon à mettre en jeu 1 mole de composé. Par exemple, la variation d'énergie accompagnant la décomposition de l'eau est  $285,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$



### 2 - Réaction à volume constant



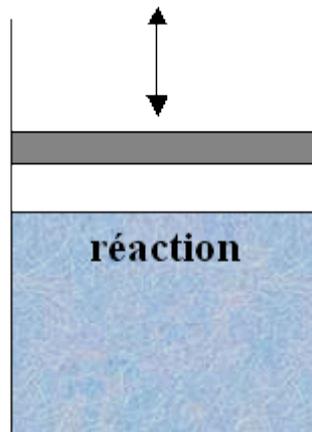
Réaction à **volume constant** : la variation d'énergie interne est donnée par la relation

$$\Delta U = Q_v + W = Q_v - \int P dV = Q_v$$

La **chaleur d'une réaction** qui se développe à **volume constant** est égale à la **variation d'énergie interne** et ne dépend pas du chemin suivi.

$$\Delta U = Q_v$$

### 3 - Réaction à pression constante



Réaction à **pression constante** : la variation d'énergie interne est donnée par la relation

$$\Delta U = Q_p - P\Delta V$$

$$Q_p = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta H$$

La **chaleur d'une réaction** qui se développe à **pression constante** est égale à la **variation d'enthalpie** et ne dépend pas du chemin suivi.

$$\Delta H = Q_p$$

### 4 - Relation entre $\Delta U$ et $\Delta H$

- si la réaction met en jeu uniquement des phases condensées (solide, liquide)

$$\Delta H = \Delta U \text{ et } Q_p = Q_v$$

- si la réaction met en jeu des phases gazeuses (gaz parfait) :

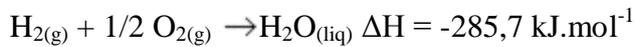
$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \text{ or } PV = n_g RT \text{ (} n_g \text{ : nbre mole de gaz)}$$

$$\text{donc } \Delta(PV) = \Delta n RT \text{ avec } \Delta n = n_g(\text{final}) - n_g(\text{initial})$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

avec  $\Delta n$  : variation du nbre mole gaz au cours de la réaction

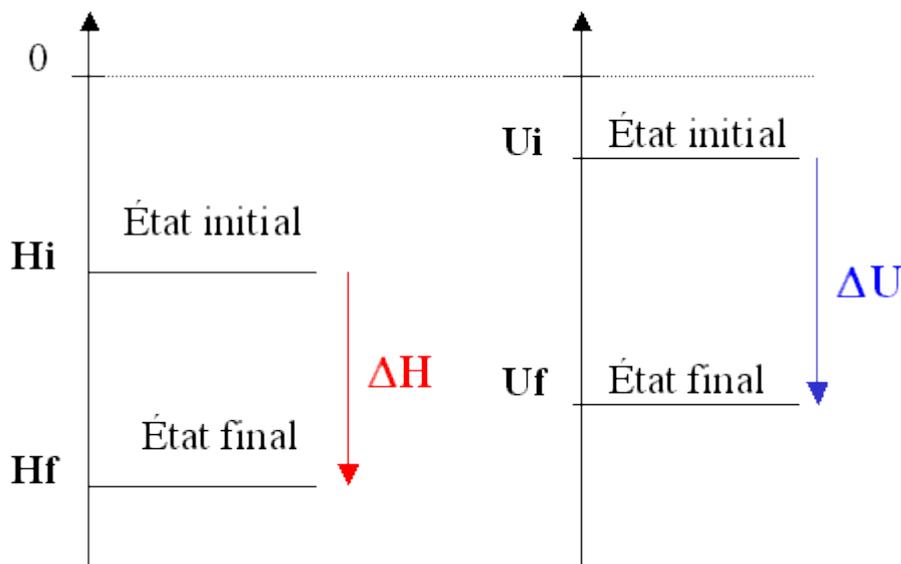
exemple : lorsqu'on écrit à 298K



$$\Delta U = -282 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

cela signifie que :

- l'énergie interne du système en fin de réaction est inférieure de 282 kJ à celle des réactifs, quelle que soit la façon dont se déroule la réaction,
- l'enthalpie du système a diminué de 285,7 kJ, quel que soit le chemin suivi,
- si la réaction a lieu à volume constant, la chaleur cédée au milieu extérieur est  $Q_v = -282 \text{ kJ}$ ,
- si la réaction a lieu à pression constante, la chaleur de réaction est  $Q_p = -286 \text{ kJ}$ ,
- $\Delta n = 0 - (1 + 1/2) = -3/2$  vérifie bien la relation entre  $\Delta U$  et  $\Delta H$ .



---

## II - Enthalpies de réaction

---

### 1 - Intérêt

Les chaleurs de réaction  $\Delta U$  et  $\Delta H$  étant liées, il n'est pas nécessaire de consigner les deux dans des tables. La majorité des réactions chimiques ayant lieu à pression constante, la variation d'enthalpie  $\Delta H$  accompagnant une réaction est la plus employée :

- Evaluer la quantité de chaleur mise en jeu lors d'une réaction
- Moyennant l'introduction d'une nouvelle fonction d'Etat définie à partir de l'enthalpie (cf second principe de la thermodynamique), prévoir si une réaction peut avoir lieu

## 2 - Etat standard

La variation d'enthalpie d'une réaction n'a de sens que si EI (réactifs) et EF (produits) sont bien définis : nature chimique, état physique, température et pression, donc nécessité de fixer un **Etat standard**.

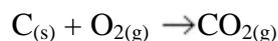
**Etat standard** : état physique sous lequel tout corps pur est le plus stable, à la pression atmosphérique (1 bar) et pour une température donnée.

Ex : à 298K, l'état standard de l'eau est liquide.

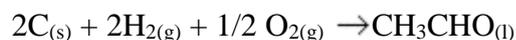
Une variation d'enthalpie standard à une température T est notée :  $\Delta H^\circ_T$

## 3 - Différentes catégories d'enthalpie

\* **Enthalpie standard de formation** : variation d'enthalpie accompagnant la formation d'une mole de composé à partir de ses éléments à l'état standard, à une température donnée, généralement 298K.



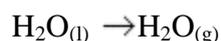
$$\Delta H^\circ_f (\text{CO}_2) = -393,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ à } 298\text{K}$$



$$\Delta H^\circ_f (\text{CH}_3\text{CHO}) = -239 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ à } 298\text{K}$$

Par définition, l'enthalpie de formation d'un élément (carbone, fer, soufre...) ou d'un corps simple (O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>...) dans l'état standard est nulle.

\* **Enthalpie de changement de phase** : elle correspond à la chaleur latente L de changement d'état (cf cours 1er principe) si la température donnée est celle du changement d'état.



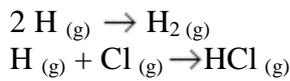
$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{\text{vap}} (\text{H}_2\text{O}) &= L_{\text{vap}} = 40,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ à } 373\text{K} (100^\circ\text{C}) \\ \Delta H^\circ_{\text{vap}} (\text{H}_2\text{O}) &= 44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ à } 298\text{K} \end{aligned}$$

\* **Enthalpie de réaction** : elle est notée  $\Delta_r H^\circ$

réaction de combustion du glucose



\* **Energie de liaison** : variation d'enthalpie lors de la formation d'une liaison à partir des atomes isolés à l'état gazeux (réaction en général hypothétique).



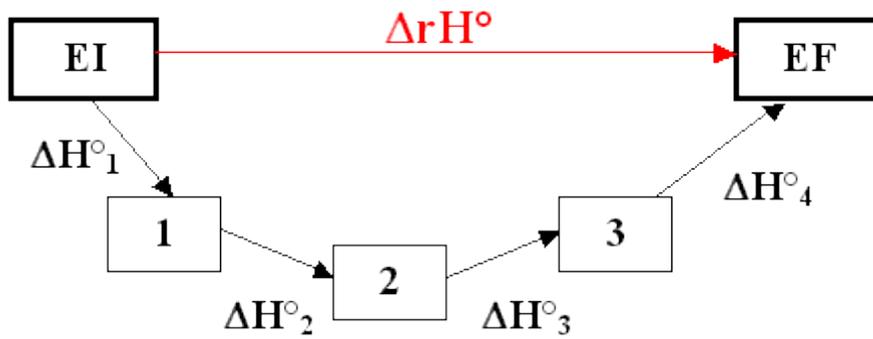
$$E_{\text{H-H}} = -436 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$E_{\text{H-Cl}} = -431 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

### III - Détermination des enthalpies

#### 1 - Loi de Hess

Lorsqu'on peut remplacer une réaction globale par une suite de réactions se produisant à la même température, la variation d'enthalpie globale est la somme des variations d'enthalpies des réactions composantes.



$$\Delta_r H^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ + \Delta H_4^\circ \text{ à la température T}$$

Appliquée aux enthalpies standards de formation, la loi de Hess se généralise pour une réaction  $\text{REACTIFS} \rightarrow \text{PRODUITS}$

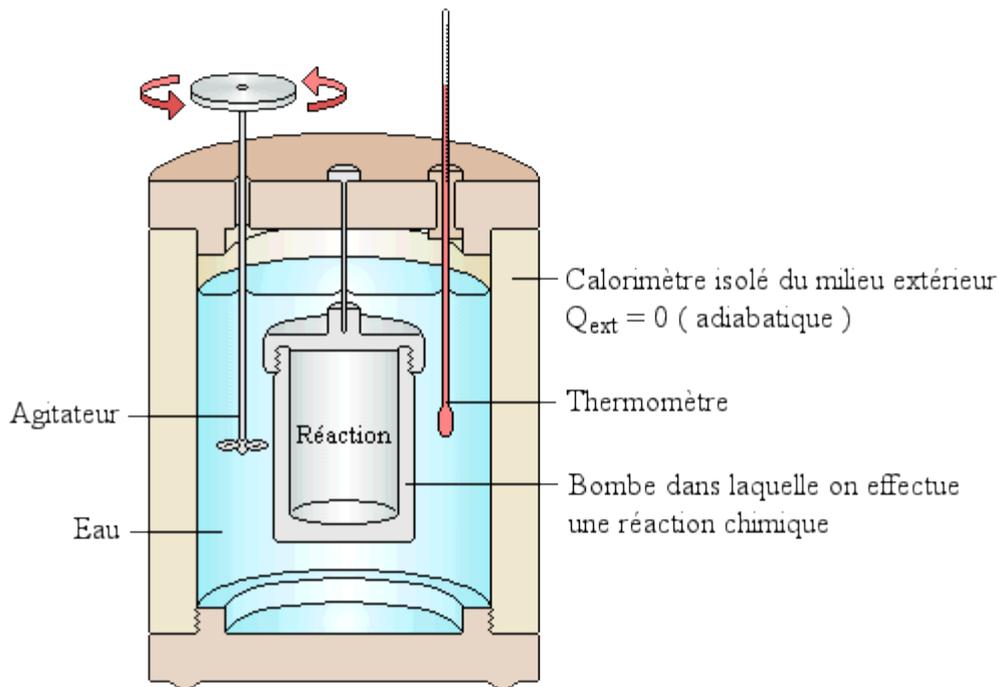
$$\Delta_r H^\circ = \sum_i v_i \Delta H_{f,i}^\circ (\text{produits}) - \sum_j v_j \Delta H_{f,j}^\circ (\text{réactifs})$$

où  $v_j$  et  $v_i$  sont les coefficients stoechiométriques des réactifs et produits de la réaction.

#### 2 - Mesures calorimétriques

**Principe** : technique consistant à réaliser une transformation dans un **système adiabatique** ( $Q_{\text{ext}}=0$ ) et à mesurer les variations de température qui accompagnent cette transformation. De ces variations de température, on peut déduire les chaleurs de réaction ( $Q_v$  ou  $Q_p$ ).

**Exemple** : on fait brûler  $n$  mole de Carbone dans un excès de  $\text{O}_2$  selon la réaction  $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$



La réaction est effectuée dans une bombe en acier indéformable ( $V$  cte). La bombe est placée dans le calorimètre adiabatique de capacité calorifique  $C$ . La chaleur ( $Q_v$ ) produite par la réaction est intégralement transférée au calorimètre et son contenu, ce qui provoque une variation de température  $\Delta T$ .

- Quantité de chaleur produite par la réaction :  $Q_v = n \Delta U$
- Quantité de chaleur absorbée par calorimètre :  $Q = C \cdot \Delta T$
- Système adiabatique :  $\Sigma Q = 0 \Rightarrow \Delta U$

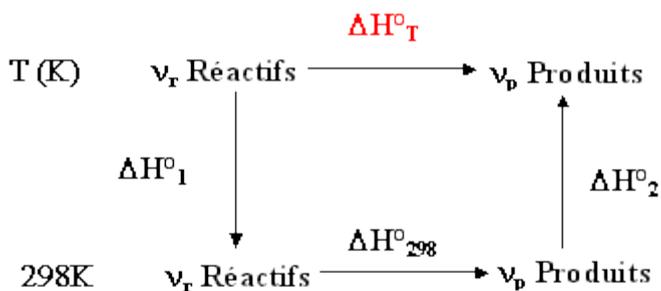
---

## *IV - Effet de la température sur les enthalpies*

---

Les variations d'enthalpies sont en général données à 298K et on peut avoir besoin d'en connaître la valeur à une autre température  $T$ .

**Diagramme de Hess :**



La variation d'enthalpie à T est  $\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ$

Avec 
$$\Delta H_1^\circ = \int_T^{298} v_r C_{p(\text{réactifs})} dT = v_r C_{p(\text{réactifs})} (298 - T)$$

Et 
$$\Delta H_2^\circ = \int_{298}^T v_p C_{p(\text{produit})} dT = v_p C_{p(\text{produit})} (T - 298)$$

Donc 
$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + [v_p C_{p(\text{produits})} - v_r C_{p(\text{réactifs})}] (T - 298)$$

Ce résultat est généralisé sous la forme de la **Loi de Kirchhoff**

$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p dT$	variation de l'enthalpie avec T
avec $\Delta C_p = \sum_i v_i C_p(\text{produits}) - \sum_j v_j C_p(\text{réactifs})$	