

Chapitre III

Détermination de chaleur de transformation chimique à pression constante ou enthalpie de réaction

Objectifs:

Maîtriser les différents types d'enthalpie

Maîtriser les différentes façons de déterminer une enthalpie de réaction

Chapitre III - Détermination d'enthalpie

État standard

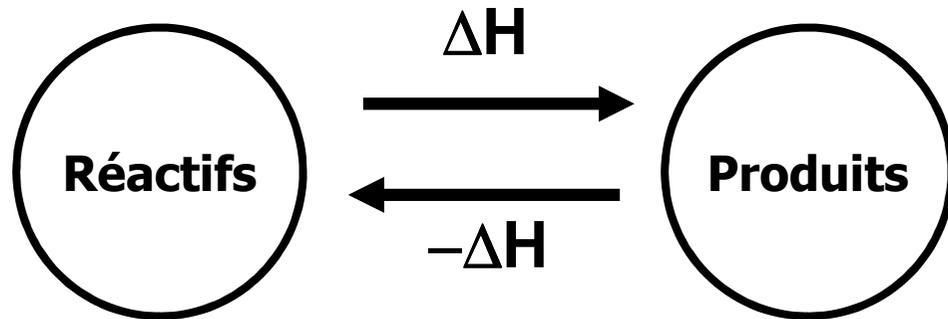
C' est l'état physique dans lequel se trouve un corps à la **pression atmosphérique** et à **une température T** (généralement 298K)

Dans les tables thermodynamiques on retrouve :
Les chaleurs de réaction à pression atmosphérique pour une mole: **Enthalpie standard molaire (J.mol⁻¹)**

$$\Delta_r H_T^o$$

Chapitre III - Détermination d'enthalpie

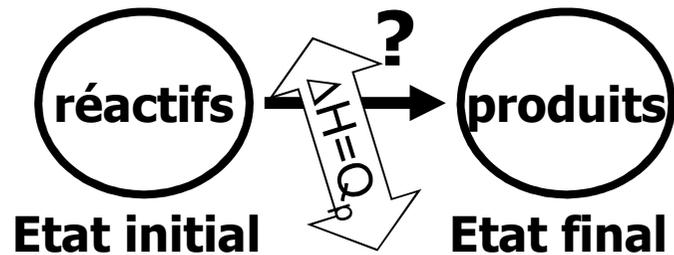
Convention de signes



Si la réaction chimique libère de la chaleur $\Delta H < 0$
La réaction est **exothermique**

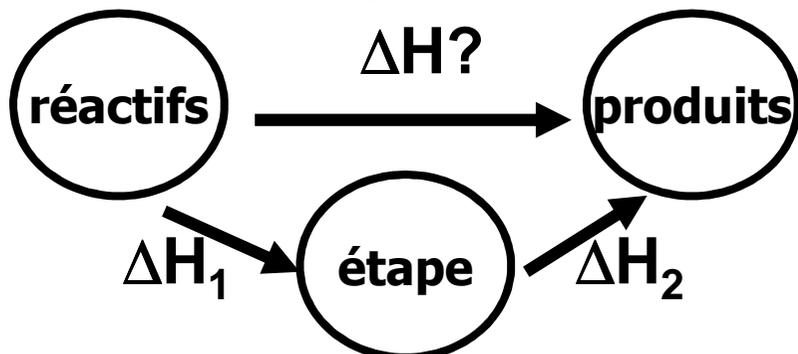
Si la réaction chimique absorbe de la chaleur $\Delta H > 0$
La réaction est **endothermique**

Chapitre III - Détermination d'enthalpie



Comment déterminer une enthalpie (chaleur) de réaction?

- Expérimentalement
- En utilisant la propriété « **fonction d'état** » de l'enthalpie car sa variation ne dépend que de l'état initial (réactifs) et de l'état final (produits). On peut donc imaginer un autre chemin réactionnel dont on connaît les enthalpies pour la déterminer



$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

Chapitre III - Détermination d'enthalpie

➤ 1. A partir des enthalpies de formation

Définition

Réaction de formation d'une molécule: c'est la réaction pour **former une molécule** à partir des **corps simples pris dans leur état standard**

A ces réactions sont associées des **enthalpies standard de formation.**

Dans les tables, elles sont notées: $\Delta_f H_{298}^{\circ}$

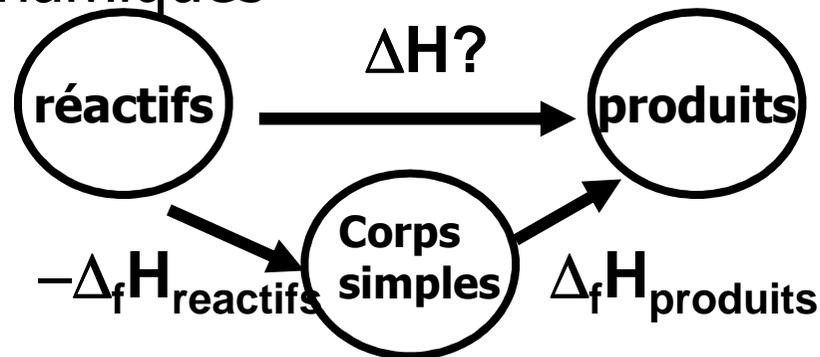
Rq 1: Un corps simple est une molécule constituée d'une seule sorte d'atomes (à l'opposé des corps composés)

Rq 2: L'enthalpie de formation des corps simples pris dans l'état standard est nulle.

Chapitre III - Détermination d'enthalpie

➤ 1. A partir des enthalpies de formation

Ici l'autre chemin réactionnel permettant de déterminer l'enthalpie de réaction utilise une étape où on retrouve les **corps simples** faisant intervenir les **enthalpies de formation** dont on retrouve facilement les valeurs dans les tables thermodynamiques



Loi de Hess (expression générale)

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \sum_i \nu_i \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{produits}) - \sum_i \nu_i \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{réactifs})$$

Chapitre III - Détermination d'enthalpie

➤ 2. A partir des enthalpies (énergies) de liaison

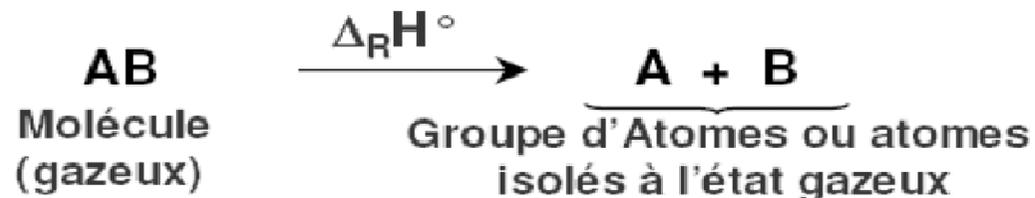
Définition

On appelle énergie de liaison, la variation d'enthalpie qui accompagne **la dissociation d'une liaison dans une molécule gazeuse** pour donner des **atomes dans l'état gazeux**.

Dans les tables, elles sont notées :

$$E_{l(A-B)}$$
$$\Delta H_{A-B}^{\circ}$$

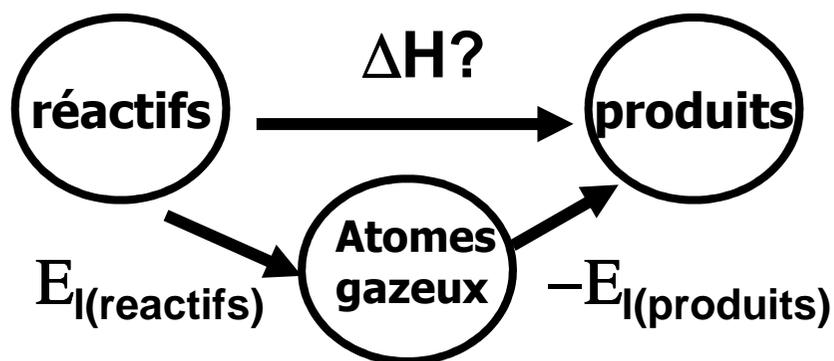
Les énergies de dissociation sont toujours positives **$E_l > 0$**



Chapitre III - Détermination d'enthalpie

➤ 2. A partir des enthalpies (énergies) de liaison

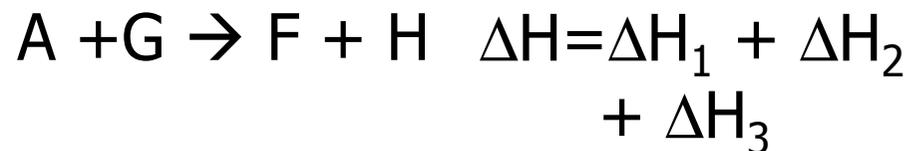
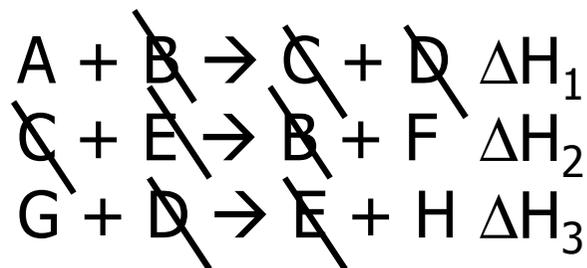
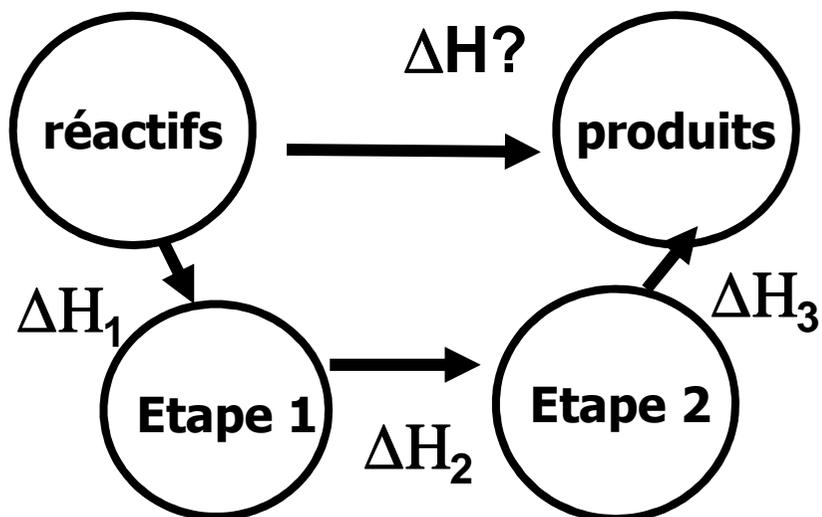
Ici l'autre chemin réactionnel utilise une étape où on retrouve les atomes gazeux faisant intervenir les énergies de liaison dont on retrouve facilement les valeurs dans les tables thermodynamiques



Si les réactifs ou les produits sont **dans un autre état que l'état gazeux**, il faut faire intervenir **une étape supplémentaire de changement d'état**

Chapitre III - Détermination d'enthalpie

➤ 3. En combinant les enthalpies d'autres réactions



Il faut combiner toutes les réactions intermédiaires (ayant des enthalpies connues) pour que le bilan réactionnel donne la réaction recherchée.

Chapitre III - Détermination d'enthalpie

➤ 4. A des températures différentes

Les tables thermodynamiques fournissent uniquement des données (enthalpies, capacités calorifiques) à $T=298\text{K}$.

Il est pourtant possible de calculer l'enthalpie (chaleur) d'une réaction à n'importe quelle température puisqu'on sait exprimer la chaleur échangée lors d'une variation de température

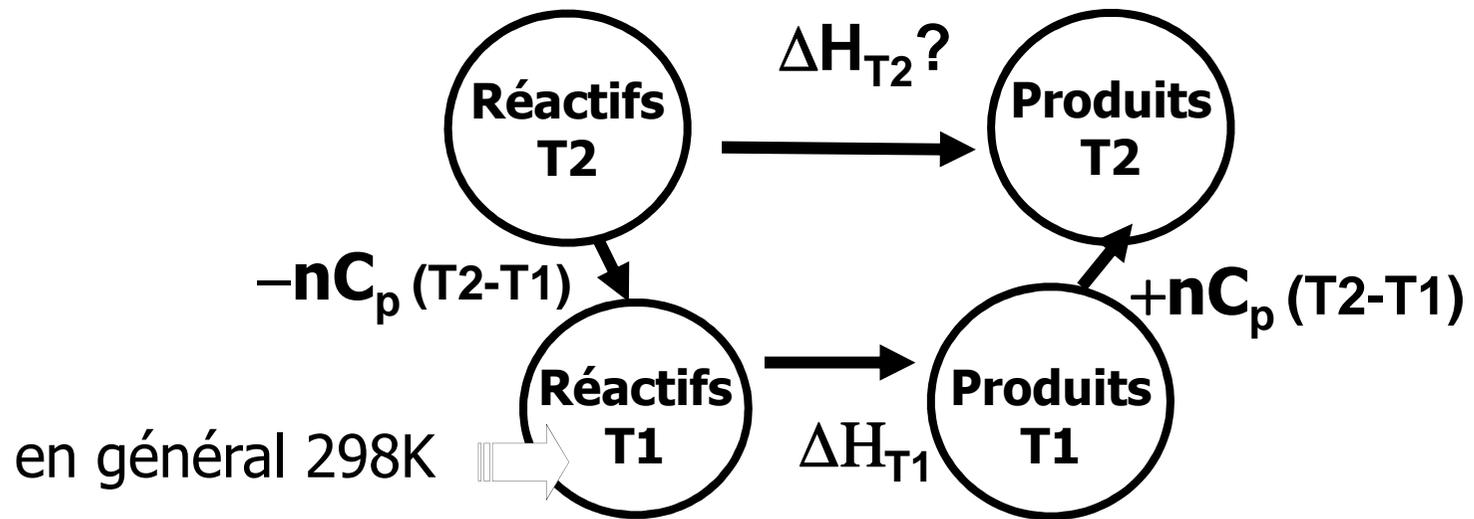
Rappel : transformation physique causée par un changement de T à pression constante:

$$\Delta H = Q_p = nC_p \Delta T$$

Chapitre III - Détermination d'enthalpie

➤ 4. A des températures différentes

Ici l'autre chemin réactionnel utilise **une étape ou on retrouve les réactifs et produits à une température où l'enthalpie de réaction est connue** (en général 298K)



Loi de Kirchhoff (expression générale)

$$\Delta H_{T_2}^o = \Delta H_{T_1}^o + \left(\sum_i \nu_i C_p (\text{produits}) - \sum_i \nu_i C_p (\text{réactifs}) \right) (T_2 - T_1)$$

Chapitre III - Détermination d'enthalpie

➤ 5. A partir de la variation d'énergie interne

Rappel : Application du 1^{er} principe pour une transformation à **pression constante**

$$\Delta U = W_p + Q_p = -p\Delta V + Q_p = -p\Delta V + \Delta H$$

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

?

Connu

Comment déterminer la variation de volume induite par une réaction chimique?

On peut la déduire de la transformation à **volume constant** puisque:

$$\Delta U = Q_v$$

Ainsi:

$$Q_p = Q_v + p\Delta V$$

Chapitre III - Détermination d'enthalpie

➤ 5. A partir de la variation d'énergie interne

La variation de volume est provoqué par **les gaz**. Il suffit donc de déterminer la **variation de quantité de gaz produite par la réaction**

En considérant les gaz
comme parfaits :

$$p\Delta V = RT\Delta n$$

← Nb mol gaz final – Nb mol gaz initial

$$\Delta H = \Delta U + RT\Delta n_{\text{gaz}}$$

Ex: Combustion de l'acide aminé glycine



Conclusion intermédiaire sur le 1^{er} principe

Le 1^{er} principe permet de calculer des bilans
énergétiques des transformations des
système

Il ne permet pas de prévoir le sens
d'évolution des systèmes