

**Chapitre 4 : Thermochimie**

Origine du transfert thermique lors d'une réaction

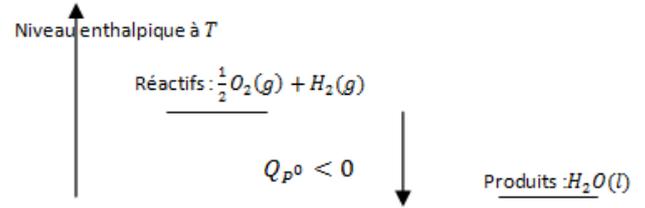
I- Intérêt de l'enthalpie en chimie

Afin d'établir des tables thermodynamiques, l'étude de réactions physico-chimiques s'effectue souvent en les étudiant sous la pression  $P^0 = 1bar$  dite standard et à une température donnée de travail  $T_0$  (souvent 298K) : on parle d'état standard. La chaleur échangée avec le milieu extérieur est alors mesurée par la variation d'enthalpie, notée :  $\Delta H^0 = Q_{p^0}$ .

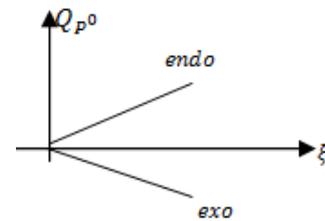
Lorsqu'une réaction se produit, on peut observer un transfert thermique lié à la rupture des liaisons des réactifs et à la formation des liaisons des produits formés.

II- Enthalpie (molaire) standard de réaction  $\Delta_r H^0$

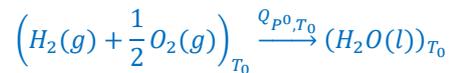
$Q_{p^0}$  est logiquement fonction de l'avancement  $\xi$  de la réaction. On définit l'enthalpie standard de réaction, notée  $\Delta_r H^0(T)$  ( $[\Delta_r H^0] = [J.mol^{-1}]$ ), comme la chaleur échangée par un milieu réactionnel avec l'extérieur pour une mole d'avancement dans l'état standard.



Réaction endothermique et exothermique

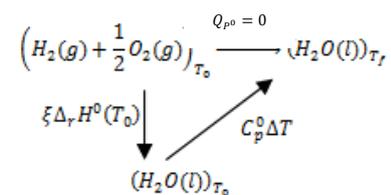


Pour un processus monotherme et monobare :



Réaction dans un calorimètre

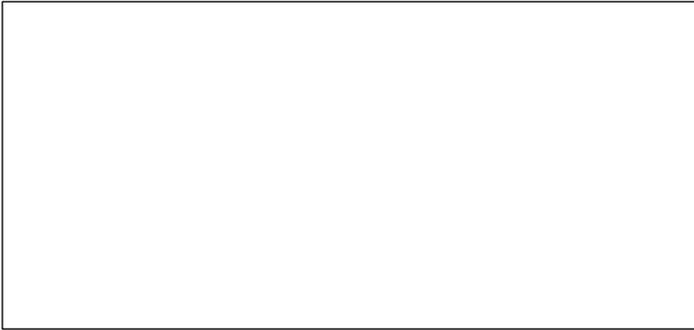
Dans un réacteur calorifugé :



III- Enthalpie (molaire) standard de formation  $\Delta_f H^0$  et loi de Hess :

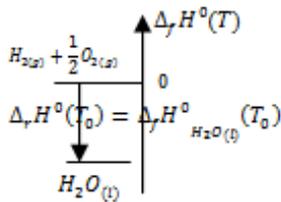
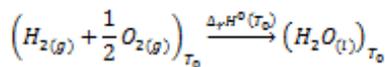
a) Définition

L'enthalpie standard de formation d'un composé permet d'apprécier la chaleur mise en jeu pour former une mole de ce corps à la température  $T$  et la pression  $P^0$ .

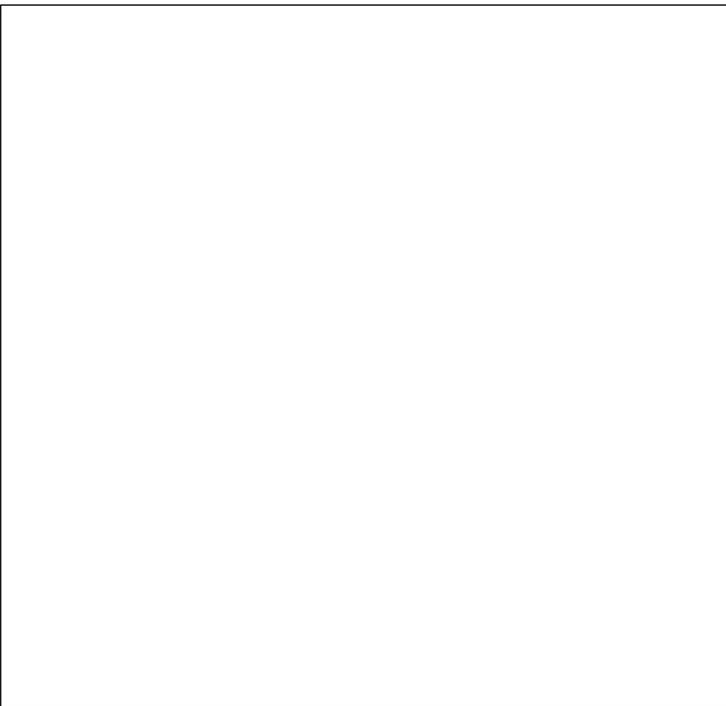


L'enthalpie standard de formation  $\Delta_f H^0_{composé}(T)$  d'un composé, correspond à l'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H^0(T)$  conduisant à la formation d'une mole de ce composé dans son état standard à partir de ses corps simples constitutifs pris dans leur état standard de référence à  $T$ . Pour ce type de réaction :  $\Delta_f H^0_{composé}(T) = \Delta_r H^0(T)$

Pour  $\xi = 1 \text{ mol}$  :



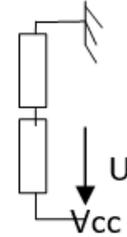
b) Loi de Hess



Analogie :

On retrouve le choix d'une origine arbitraire en électronique avec la masse :

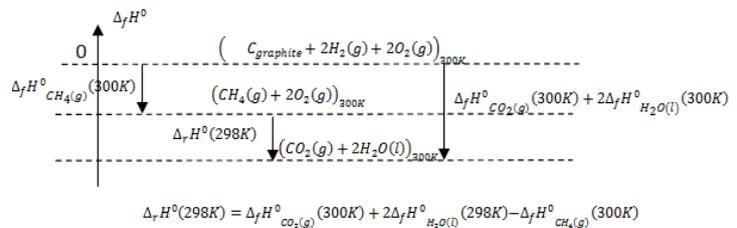
Analogie :



La tension  $U$  est indépendante de la convention « potentiel de masse 0V »

« Démonstration » de la loi de Hess

Prenons l'exemple de la combustion du méthane à 300K en considérant une mole d'avancement :



IV- Les changements d'état des corps pur  
(document1,2,3)

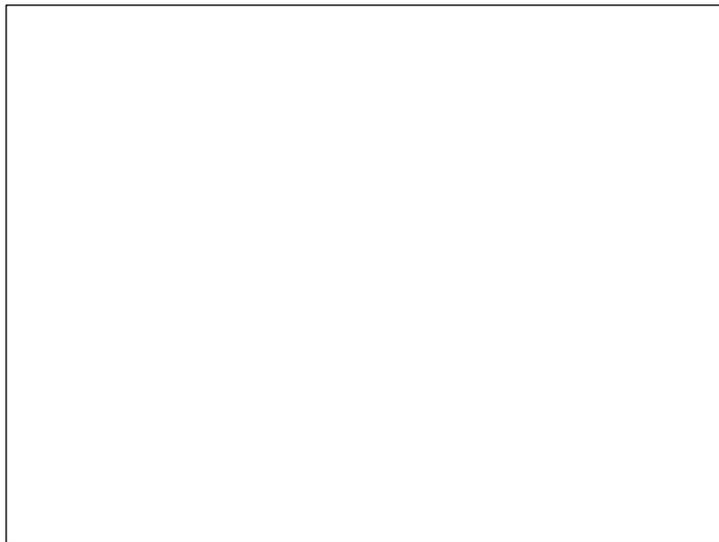
a) Diagrammes  $P(V)$

Pour rendre compte du volume de chaque phase, on utilise le diagramme de Clapeyron  $P(V)$  ou  $P(v)$  :



Pour une compression isotherme d'un gaz, apparaît la première goutte de liquide en A. La liquéfaction isotherme est également isobare lorsque le mélange est diphasique et en B on observe la dernière bulle de gaz.

b) Enthalpie et entropie de changement d'état



Entropie de changement d'état

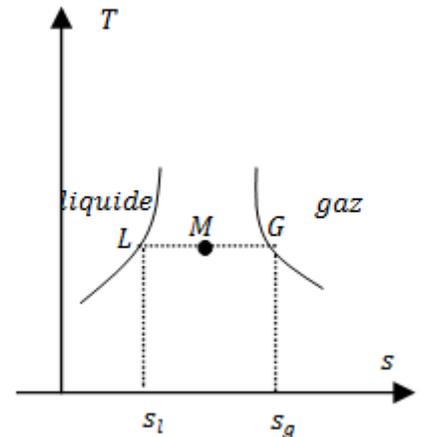
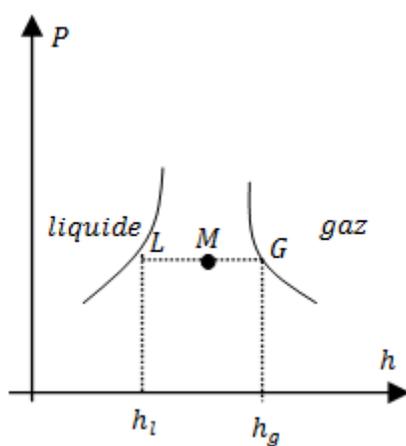
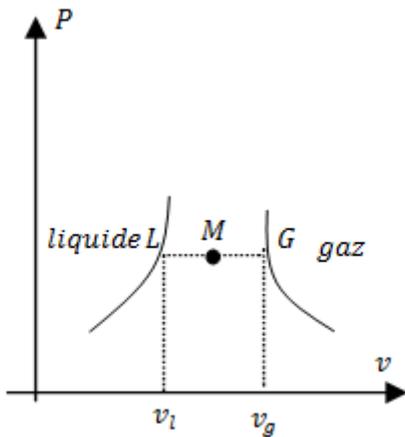
Les changements d'état qui s'opèrent dans les machines frigorifiques sont souvent des transformations irréversibles car  $T \neq T_{ext}$  (ce qui permet de « tirer » l'équilibre vers une phase). L'entropie est une fonction d'état et peut cependant s'évaluer en considérant le chemin réversible isotherme :

$$\Delta S_{reelle} = \Delta S_{idéale} = \frac{Q}{T}$$

Règle des moments :

Il ne s'agit que d'une simple règle de proportionnalité qui se retrouve dans les diagrammes en milieu diphasique. Soient :

- $M$  le point représentant 1kg du mélange diphasique étudié à température  $T$  et pression  $P$ ,
- $L$  le point représentant la situation pour laquelle on aurait 1kg de liquide à  $T$  et  $P$
- $G$  le point représentant la situation pour laquelle on aurait 1kg de gaz à  $T$  et  $P$ .
- $x_l$  la fraction massique de liquide au point  $M$  c'est-à-dire la masse de liquide (en kg) sur 1kg d'échantillon au point  $M$  (et donc  $x_g = 1 - x_l$  la masse de gaz dans un 1kg d'échantillon pris au point  $M$ ).



Soit  $v_l$  le volumique occupé par 1kg de liquide à  $T$  et  $P$  et  $v_g$  le volumique occupé par 1kg de gaz à  $T$  et  $P$ .

Donc le volume massique du point  $M$  est :

$$v_M = x_l v_l + (1 - x_l) v_g$$

$$x_l = \frac{v_M - v_g}{v_l - v_g} = \frac{MG}{LG}$$

$$x_g = \frac{LM}{LG}$$

