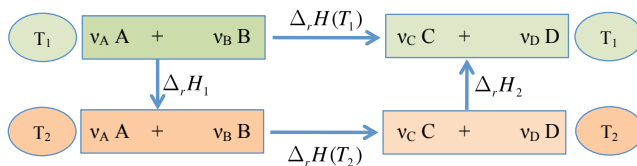


### La première loi de Kirchhoff

La loi de Kirchhoff permet de calculer  $\Delta_r H(T_2)$  connaissant  $\Delta_r H(T_1)$ . Pour la démontrer nous allons nous appuyer sur un cycle. Cette relation ne concerne qu'un **système stœchiométrique**.

Commençons par écrire un cycle faisant apparaître l'équation aux températures  $T_1$  et  $T_2$  :



La relation du cycle s'écrit :  $\Delta_r H(T_1) = \Delta_r H_1 + \Delta_r H(T_2) + \Delta_r H_2$  soit  $\Delta_r H(T_2) = \Delta_r H(T_1) - \Delta_r H_2 - \Delta_r H_1$

Exprimons les grandeurs  $\Delta_r H_1$  et  $\Delta_r H_2$  :

- On considère que  $\Delta_r H_1$  est associée à la réaction chimique qui fait passer les réactifs de la température  $T_1$  à la température  $T_2$ . Même s'il ne s'agit pas à proprement parler d'une réaction chimique, on utilise le même formalisme en supposant le passage des réactifs et des produits d'une température à l'autre comme réaction totale :  $\Delta_r H_1 = \frac{\Delta H}{x_f}$ .

- L'enthalpie est une grandeur extensive donc  $\Delta H = \Delta H(A) + \Delta H(B) = \int_{T_1}^{T_2} (C_p^{sys}(A) + C_p^{sys}(B)) dT$   

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} (n_A C_p^{mol}(A) + n_B C_p^{mol}(B)) dT$$

- Par ailleurs, puisque le système est stœchiométrique, les quantités sont reliées à l'avancement par :  $|v_i| = \frac{n_i}{x_f}$ . On obtient donc : 
$$\Delta_r H_1 = \frac{\Delta H}{x_f} = \int_{T_1}^{T_2} (|v_A| C_p^{mol}(A) + |v_B| C_p^{mol}(B)) dT$$

- On utilise la même relation pour les produits pour obtenir :

$$\Delta_r H_2 = \frac{\Delta H}{x_f} = \int_{T_2}^{T_1} (|v_C| C_p^{mol}(C) + |v_D| C_p^{mol}(D)) dT$$

Finalement la relation du cycle s'écrit :

$$\Delta_r H(T_2) = \Delta_r H(T_1) - \int_{T_2}^{T_1} (|v_C| C_p^{mol}(C) + |v_D| C_p^{mol}(D)) dT - \int_{T_1}^{T_2} (|v_A| C_p^{mol}(A) + |v_B| C_p^{mol}(B)) dT$$

$$\Delta_r H(T_2) = \Delta_r H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} (|v_C| C_p^{mol}(C) + |v_D| C_p^{mol}(D) - |v_A| C_p^{mol}(A) - |v_B| C_p^{mol}(B)) dT$$

$\int_{T_1}^{T_2} = - \int_{T_2}^{T_1}$

En prenant en compte que  $v_i < 0$  pour les réactifs et  $v_i > 0$  pour les produits, on peut simplifier l'écriture en :

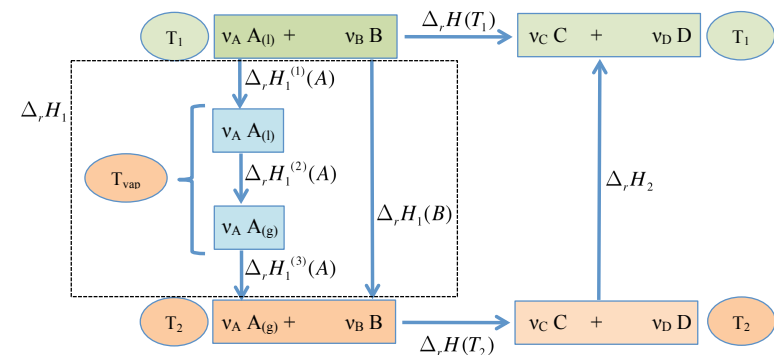
$$\Delta_r H(T_2) = \Delta_r H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \sum v_i C_{p,i}^{mol} dT$$

Attention, cette relation n'est valable que s'il n'y a aucun changement d'état entre les températures  $T_1$  et  $T_2$ .

S'il y a un changement d'état (liquide  $\rightarrow$  vapeur par exemple)

S'il y a un changement d'état de l'espèce A par exemple, on est obligé de considérer 3 étapes pour le passage de  $T_1$  à  $T_2$  :

- Le réchauffement de  $T_1$  à  $T_{vap}$  pour A : 
$$\Delta_r H_1^{(1)}(A) = \int_{T_1}^{T_{vap}} |v_A| C_p^{mol}(A_{(l)}) dT$$
- Le changement d'état de A : 
$$\Delta_r H_1^{(2)} = \Delta_{vap} H(A)$$
- Le réchauffement de  $T_{vap}$  à  $T_2$  pour A : 
$$\Delta_r H_1^{(3)} = \int_{T_{vap}}^{T_2} |v_A| C_p^{mol}(A_{(g)}) dT$$



On écrit alors la relation du cycle :  $\Delta_r H(T_2) = \Delta_r H(T_1) - \Delta_r H_2 - \Delta_r H_1$ ,

- avec 
$$\Delta_r H_1 = \int_{T_1}^{T_{vap}} |v_A| C_p^{mol}(A_{(l)}) dT + \Delta_{vap} H(A) + \int_{T_{vap}}^{T_2} |v_A| C_p^{mol}(A_{(g)}) dT + \int_{T_1}^{T_2} |v_B| C_p^{mol}(B) dT$$
- l'écriture ne se simplifie pas