



BLAISE PASCAL
PT 2023-2024

Fiche résumé 4 – Thermodynamique

Enthalpie de réaction chimique

I - Système en transformation chimique

- **Constituant physico-chimique** = une espèce chimique + un état physique ($\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ et $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ sont deux constituants différents)
- **Écriture d'une équation bilan** : les nombres stœchiométriques peuvent être entiers, fractionnaires ou algébriques.
- **Avancement de réaction** :
 - ▷ ξ dépend des nombres stœchiométriques et donc de l'équation bilan ;
 - ▷ taux d'avancement $\tau = \xi/\xi_{\max}$ indépendant des nombres stœchiométriques.

II - Variation d'enthalpie lors d'une transformation chimique

- **État standard d'un constituant physico-chimique** : état fictif dans lequel le constituant se comporte comme s'il était pur, dans une phase idéale (GP ou liquide indilatable incompressible), à la pression standard $p^\circ = 1 \text{ bar}$ et à la même température T que le système réel.

Cas particulier d'un soluté : concentration $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ se comportant en solution infiniment diluée.

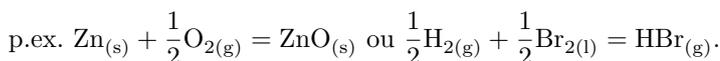
- **Enthalpie standard de réaction** : $\Delta_r H = \left. \frac{\partial H}{\partial \xi} \right|_{T,P} \simeq \Delta_r H^\circ$ (approximation valable seulement pour l'enthalpie)

↪ variation d'enthalpie du système au cours d'une transformation isotherme :

$$\boxed{\begin{array}{c} \Delta H = \xi \Delta_r H^\circ \\ \uparrow \\ \text{transf} \end{array}}$$

- **Approximation d'Ellingham** : $\Delta_r H^\circ$ ne dépend pas de la température, mais est discontinue aux changements d'état.

- **Réaction de formation d'un constituant physico-chimique** : réaction qui forme uniquement ce constituant avec un nombre stœchiométrique de 1 à partir de corps simples (= un seul type d'atomes) dans leur phase thermodynamiquement stable.



↪ l'enthalpie de formation d'un corps simple est toujours nulle.

- **Loi de Hess** : ν nombre stœchiométrique.

$$\Delta_r H^\circ(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ(T) = \sum_{\text{produits}} \nu_p \Delta_f H_p^\circ(T) - \sum_{\text{réactifs}} \nu_r \Delta_f H_r^\circ(T).$$

III - Effets thermiques des transformations monobares

- **Transfert thermique libéré lors d'une transformation isotherme :**

$$\Delta H \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er P}}}{=} -Q_{\text{lib}} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{transf}}}{=} \xi \Delta_r H^\circ.$$

Réaction **exothermique** si $\Delta_r H^\circ < 0$ (elle chauffe) et **endothermique** si $\Delta_r H^\circ > 0$ (en pratique, il faut lui apporter de la chaleur pour qu'elle ait lieu).

- **Température de flamme :** température atteinte dans des conditions adiabatiques = température maximale qui puisse être atteinte en fin de réaction.

Méthode de calcul : idem changement d'état, c'est-à-dire décomposer la transformation réelle comme la succession de deux transformations modèles,

- 1 d'abord, transformation chimique isotherme à la température initiale T_I ;
- 2 ensuite, chauffage de **tout** le contenu du réacteur dans l'état final (produits + excès de réactifs + constituants inertes) de T_I à T_F .

En équation :

$$\Delta H \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er P}}}{=} 0 \underset{\substack{\uparrow \\ \text{transf}}}{=} \xi \Delta_r H^\circ + C_{P,F}(T_F - T_I)$$

La capacité thermique totale finale $C_{P,F}$ se calcule par additivité :

$$C_{P,F} = \sum_{\text{produits}} n_{p,F} C_{P,p}^\circ + \sum_{\text{réactifs}} n_{r,F} C_{P,r}^\circ + \sum_{\text{inertes}} n_i C_{P,i}^\circ$$

où les quantités de matières se calculent dans l'état final F et les capacités thermiques C_p° sont molaires.

🔴🔴🔴 **Attention !** N'oublier ni les constituants inertes (notamment le diazote de l'air) ni les excès de réactifs dans la capacité thermique totale !