



BLAISE PASCAL  
PT 2021-2022

Fiche résumé 6 – 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** :
  - ▷  $\xi$  dépend des nombres stœchiométriques et donc de l'équation bilan ;
  - ▷ taux d'avancement  $\tau = \xi/\xi_{\max}$  indépendant des nbres 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 à partir de corps simples (= un seul type d'atomes) dans leur phase thermodynamiquement stable.
  - p.ex.  $\text{Zn}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} = \text{ZnO}_{(s)}$ .
  - ↪ l'enthalpie de formation d'un corps simple est toujours nulle.
- **Loi de Hess** :  $\nu$  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 isobares

- **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* : 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 :

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

La capacité thermique totale  $C_{P,\text{tot}}$  se calcule par additivité :

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

où les quantités de matières se calculent dans l'état final  $F$  et les capacités thermiques  $C_P^\circ$  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 !