

Chapitre 4 : Transferts thermiques lors de transformations chimiques et physiques

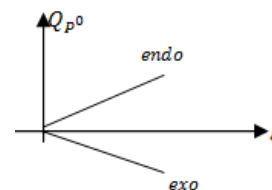
I- Intérêt de l'enthalpie pour une transformation chimique (exo 1)

1) Mesure du transfert thermique

Beaucoup de réactions sont réalisées à une pression fixée. La rupture des liaisons des réactifs et la formation des liaisons des produits mettent en jeu un transfert thermique Q mesuré par la variation d'enthalpie :

2) Enthalpie molaire standard de réaction

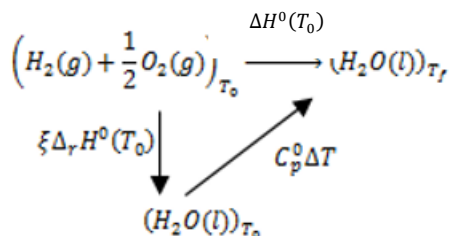
$Q^0(T)$ est logiquement fonction de l'avancement ξ de la réaction.



- Si $\Delta_r H^0(T_0) > 0$ alors la réaction est
- Si $\Delta_r H^0(T_0) < 0$ alors la réaction est

3) Mesure expérimentale de $\Delta_r H^0(T)$

On considère une transformation réalisée dans un calorimètre initialement à la température T_0 . Toujours en utilisant un cycle vérifié par les variations d'enthalpie on peut écrire :



4) L'enthalpie molaire standard de formation

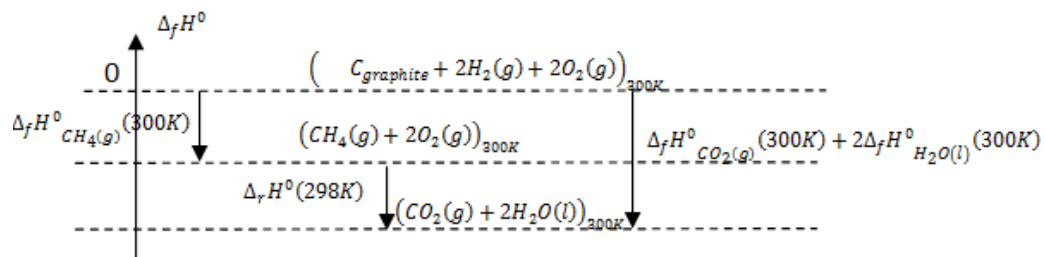
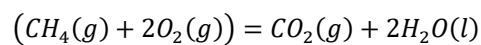
Corps simples	Etat standard de référence à $P^0 = 1\text{bar}$ et $T = 298\text{K}$

L'enthalpie molaire standard de formation $\Delta_f H_i^0(T)$ d'un composé i s'identifie à l'enthalpie de réaction associée à la réaction de formation d'une mole de ce corps i à partir de ses corps simples le constituant. Cette définition implique que l'on a choisi une référence du niveau enthalpique :

5) Loi de Hess

a) Démonstration

On considère la combustion du méthane à 300K en considérant une mole d'avancement :



b) Enoncé

c) Combinaison de réactions

Si $\begin{cases} a_1 X_1 \xrightarrow{\Delta_r H_{13}^0} a_3 X_3 \\ a_1 X_1 \xrightarrow{\Delta_r H_{12}^0} a_2 X_2 \\ a_2 X_2 \xrightarrow{\Delta_r H_{23}^0} a_3 X_3 \end{cases}$ alors il est possible de relier les 3 enthalpies de réactions

Il suffit de poser le cycle suivant :

II- Intérêt de l'enthalpie pour une transformation chimique (exo 2 et 3)a) Chaleur de changement d'état

Pour un changement d'état isobare la chaleur mise en jeu est mesurée par ΔH alors appelée enthalpie de changement d'état : $\Delta_{sub}H = -\Delta_{cond}H > 0$; $\Delta_{fus}H = -\Delta_{sol}H > 0$; $\Delta_{vap}H = -\Delta_{liq}H > 0$

Dans le cas de l'eau $\Delta_{vap}H^0(373K) \approx 40kJ.mol^{-1}$ et $\Delta_{fusi}H^0(273K) \approx 6kJ.mol^{-1}$

b) Entropie de changement d'état

On a donc un changement d'état isobare (et isotherme T):