

Enthalpie standard de formation d'un constituant : variation d'enthalpie associée à la formation d'une mole de ce constituant à partir de ses éléments constitutifs pris dans leur état standard de référence à la température T .

$$\Delta_f H^\circ = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,p=p^\circ}$$

Enthalpie standard de réaction : on généralise la notion d'enthalpie standard de formation à toute réaction chimique.

$$\Delta_r H^\circ = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,p=p^\circ}$$

Enthalpie standard de dissociation de liaison : variation d'enthalpie pour rompre une liaison dans une mole de molécules, à la pression standard, à la température T , réactifs et produits étant gazeux.

$$\Delta_{\text{diss}} H^\circ$$

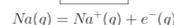


Enthalpie standard de changement d'état : enthalpie standard de réaction du changement d'état.

$$\Delta_{\text{fus}} H^\circ = -\Delta_{\text{sol}} H^\circ$$

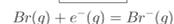
Énergie (de première) d'ionisation : énergie à fournir à une mole d'atome donné à l'état gazeux et à l'état fondamental pour lui arracher un électron.

$$\Delta_{\text{ion}} H^\circ$$



Énergie d'attachement électronique : transformation inverse de la précédente.

$$\Delta_{\text{att}} H^\circ$$

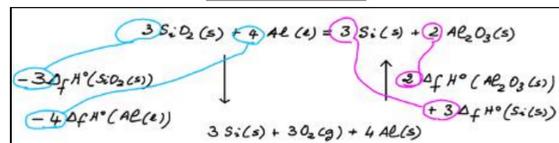


L'enthalpie H étant une fonction d'état, sa variation ne dépend que des valeurs initiales et finales des variables d'état. On peut donc construire des cycles thermodynamiques fictifs pour calculer sa variation.

Pour déterminer l'enthalpie standard d'une réaction, on peut s'appuyer sur les données disponibles dans les tables et construire des cycles thermodynamiques faisant intervenir ces données.

Loi de Hess : cas particulier du calcul d'une enthalpie standard de réaction à partir des enthalpies standards de formation.

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ$$



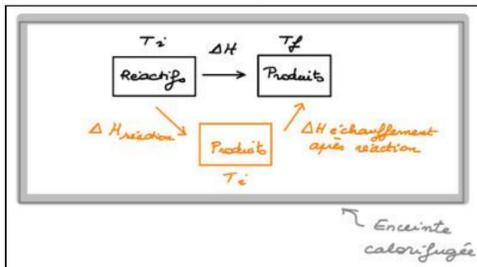
Lorsqu'une transformation provoque un transfert thermique, ce dernier va engendrer une variation de température des constituants du système.

On considère des transformations à pression constante, on parle de **réacteur isobare**.

On se place dans le cas où le transfert thermique vers le milieu extérieur est nul ou négligeable, on parle alors de **réacteur adiabatique**.

L'enthalpie étant une fonction d'état, on décompose la transformation en deux étapes fictives : l'une où la réaction provoque un transfert thermique sans provoquer de variation de température et l'autre où le transfert thermique provoque une variation de température des constituants du système.

En réacteur isobare adiabatique : $\Delta H_{\text{réaction}} = -\Delta H_{\text{échauffement}}$



En réacteur isotherme isobare

$$\Delta H_{\text{réaction}} \approx \Delta_r H^\circ \cdot \xi_f$$

En réacteur isobare adiabatique

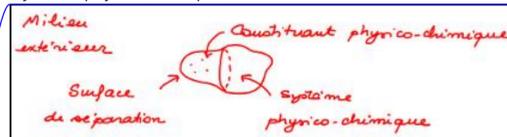
$$\Delta H_{\text{échauffement}} = \sum_i n_i c_{p,i} \Delta T_i + \Delta H_{\text{changements d'état}}$$

Grandeurs tabulées

Cycles thermodynamiques

Effets thermiques pour une transformation isobare

Système physico-chimique



Espèce chimique : corps simple ou composé caractérisé par sa formule chimique



Constituant physico-chimique : espèce chimique dont l'état physique est précisé



Un système en **équilibre thermodynamique** est caractérisé par des grandeurs macroscopiques qui n'évoluent pas dans le temps, en l'absence d'échange avec l'extérieur.

Variables d'état

Une grandeur macroscopique qui caractérise l'état d'un système en équilibre thermodynamique est appelée **variable d'état**.

Variable d'état extensive : valeur doublée lorsque le système est doublé



Variable d'état intensive : valeur inchangée lorsque le système est doublé



Une **phase** est une partie homogène d'un système.

Un système peut posséder une ou plusieurs **phases uniformes**, dans lesquelles les grandeurs intensives sont uniformes.

φ : nombre de phases uniformes

Paramètres de composition

Concentration molaire

$$c_i = \frac{n_i}{V}$$

Concentration massique

$$c_{m,i} = \frac{m_i}{V}$$

Fraction molaire

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_k n_k} \text{ avec } \sum_k x_k = 1$$

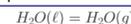
Pression partielle

$$p_i = x_i p \text{ avec } \sum_k p_k = p$$

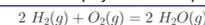
Pour un gaz parfait

$$n_i = p_i \frac{V}{RT}$$

Une **transformation physique** fait passer la matière d'un état physique à un autre sous l'action de la température et/ou de la pression.



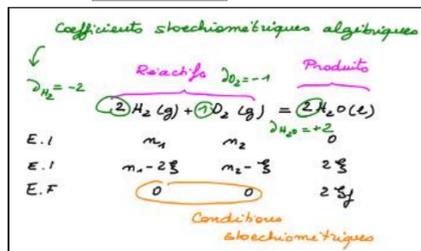
Une **transformation chimique** s'accompagne d'une modification des quantités de matière de tout ou partie des constituants physico-chimiques du système.



Une **transformation nucléaire** engendre une modification de la structure du noyau des atomes.

Avancement d'une réaction

$$\xi = \frac{n_i(t) - n_i(0)}{\nu_i} \text{ d'où } dn_i = \nu_i d\xi$$



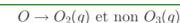
Coefficient stoechiométrique algébrique



État de référence d'un élément : état sous lequel un élément est stable à la température considérée



En cas d'indétermination, on choisit celui de plus faible atomie et présent notablement.



Pour le carbone, on choisit le graphite à toute température.

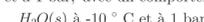


la pression standard

$$p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

sa température T (pas de température standard)

État standard d'un constituant : état correspondant à



État gazeux : avec le comportement d'un gaz parfait

État de phase condensée : aucune caractéristique particulière

État de soluté : à la concentration standard, sans interactions entre particules de solutés (comme à dilution infinie)



État standard de référence d'un élément : état standard d'un élément pris dans son état de référence.



Application du premier principe à la transformation physico-chimique

Transformations du système physico-chimique

L'état standard