

Rebouillon I : Réactions chimiques

- Réa totale/non réversible : au moins un Réactif disparaît totalement

- Réa inversible : au final on a un équilibre de R et de P, eq dynamique.

Tous les réactifs et produits sont présents

- Chaque système est caractérisé par :

E _{tot}	P°cste	Enthalpie ΔH
	Vcst	E _{interne} ΔU
E _{utile}	P°cste	Enthalpie libre ΔG
	Vcst	E _{libre} ΔA
Entropie totale		ΔS

- H à P et T cstes : ΔH = H_f - H_i ΔH_r = 0 → athermique, purement théorique
ΔH permet de dire si exo ou endo thermique

- S de réaction : $S = k \times \ln \Omega$ (relation de Boltzman)

K = R/N (cste de Boltzman) Ω : nombre des états constitutifs du système

- à T° cste	$\Delta S_{\text{syst}} = \frac{Q_p}{T} = \frac{\Delta H_{\text{syst}}}{T}$
- en fonction de la T°	$\Delta S_{\text{syst}} = \int_{T_i}^{T_f} C_p \frac{dT}{T} = C_p \ln \frac{T_f}{T_i}$
Q _p = Q _t de chaleur totale échangée C _p = Chaleur spécifique molaire (à une T° donnée)	

- G : la valeur de ΔG dira si la réaction est possible

Transformation spontanée irréversible à P et T cstes :

$$\Delta H_{\text{syst}} = Q_p \quad \Delta S_{\text{ext}} = -\frac{Q_p}{T} = -\frac{\Delta H_{\text{syst}}}{T}$$

$$\Delta H_{\text{ext}} = -\Delta H_{\text{syst}} \quad \Delta S_{\text{ext}} + \Delta S_{\text{syst}} > 0 \quad W = -PdV$$

ΔG, ΔH et ΔS sont des fonctions d'état.

→ si ΔG > 0, transformation non spontanée à T et P constantes = Transformation impossible

- Système gazeux à P cste :

$$\Delta U = \Delta H - PdV = \Delta H - \Delta nRT$$

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S$$

- Système gazeux à V cst :

$$\Delta U = Q_v (= \text{chaleur échangée})$$

Enthalpie (chaleur, H) de réaction

- H de réaction : Standardisées, corps purs dans leur état le plus stable
Δ_rH°(298) à P = 1 bar = 1 atm = 10⁵ Pa et T = 298 K ΔH = KJ/mol

- H de formation : nulle pour les corps simples

Δ_fH° Depuis corps simples : Δ_fH° = Δ_rH° - 0

En général : Δ_fH° = Δ_fH° produits - Δ_fH° réactifs

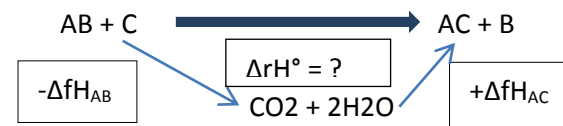
- Détermination directe par calorimétrie : (↑T° au cours de la mesure)

$$Q = m c \Delta T \quad \text{ou} \quad Q = n C_p \Delta T$$

Mais il faut une réaction rapide, complète et pure → rarement utilisée

- Détermination indirecte via calcul expérimental (Diagramme de HESS)

CO + 2H₂ → CH₃OH : on considère les 3 réactions de combustion



$$\rightarrow \Delta_r H^\circ = \sum U_i \Delta_f H^\circ \text{ produits} - \sum U_j \Delta_f H^\circ \text{ réactifs}$$

Rebouillon I : Réactions chimiques

- Réaction en phase gazeuse

$$V_{cst} : E_{int} \quad \Delta U^\circ = Q_v$$

$$P_{cst} : E_{int} \quad \Delta U^\circ = \Delta H^\circ - PdV$$

$$\Delta U^\circ = \Delta H^\circ - \Delta nRT$$

- Pouvoir calorifique (estimation de la valeur énergétique d'un corps)

$$PC = \frac{-\Delta_f H^\circ}{M} \times 1000 \text{ KJ/Kg} > 0 \text{ car combustions tjrs exothermiques}$$

PCS = Liquide PCI = Gazeux

- Température de flamme :

Doit être déterminée pour les systèmes de refroidissement. La chaleur dégagée chauffe le milieu extérieur mais la combustion peut être considérée adiabatique = 100% chaleur pour chauffer les gazs en combustion du milieu (pas de perte de Q)

$$\Delta_f H^\circ (\text{comb}) + \Delta H_c (\text{chauffage produits}) = 0$$

$$\Delta H_c = \int_{T_i}^{T_f} \sum C_p dT (\text{produits})$$

Entropie de réaction (en J)

- Obtenue par : le calcul, $\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ}{T}$

1- $\Delta S^\circ_{\text{corps simple}} \neq 0$

2- $\Delta S^\circ_{\text{changement d'état}} = \frac{\Delta H^\circ_{\text{changement d'état}}}{T_{\text{changement d'état}}}$

3- Valeurs dans les tables de Thermodynamique

4- $T \neq T_{\text{standard}} : \Delta S^\circ_T = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p(T)dT}{T}$

- Détermination de la S de formation :

Par corps simples : $\Delta_f S^\circ = \Delta_r S^\circ = S^\circ_{\text{produits}} - \sum U_i \times S^\circ_{\text{corps simples}}$

Par réaction : $\Delta_r S^\circ = \sum U_i \times S^\circ_i \text{ produits} - \sum U_j \times S^\circ_j \text{ réactifs}$

Fiche 2014-2015, Avendil.