
ESSENTIEL TH 02

Une réaction chimique s'accompagne généralement d'une variation d'enthalpie, notamment du fait de la différence d'enthalpies de liaisons entre réactifs et produits. L'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ est la variation d'enthalpie associée à un avancement égal à 1,0 mol pour la réaction étudiée, dans les conditions standard.

La valeur de l'enthalpie standard de réaction est unique à une température fixée, elle peut être déterminée à l'aide d'un cycle thermodynamique mettant en jeu des données thermodynamiques tabulées. Lorsqu'on dispose de toutes les enthalpies standard de formation des espèces intervenant dans la réaction, on peut aussi utiliser la loi de Hess :

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

L'enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ d'une espèce est l'enthalpie standard de réaction pour la réaction qui la forme, avec un coefficient stœchiométrique égal à 1, à partir de ses éléments constitutifs pris dans leurs états standard de référence.

La variation d'enthalpie $\Delta H_{\text{réaction}} = \xi \Delta_r H^\circ$ associée à la réaction sur un système de composition initiale connue dans un réacteur monobare peut entraîner deux effets :

- une variation de température du milieu réactionnel ;
- un transfert thermique avec le milieu environnant.

Dans le cas d'une transformation en réacteur isotherme, la totalité de la variation d'enthalpie $\Delta H_{\text{réaction}}$ est convertie en transfert thermique Q_p :

$$Q_p = \Delta H_{\text{réaction}} = \xi \Delta_r H^\circ$$

Par définition d'un thermostat, sa variation de température provoquée par le transfert Q_p est négligeable, ce qui permet au milieu réactionnel de rester isotherme.

Dans le cas d'une transformation en réacteur adiabatique, la totalité de la variation d'enthalpie $\Delta H_{\text{réaction}}$ est convertie en variation de température ΔT :

$$\Delta H_{\text{réaction}} = \xi \Delta_r H^\circ = -\Delta H_{\text{échauf.}} = -C_p \Delta T$$

avec C_p la capacité thermique à pression constante du système de composition initiale. Ce résultat s'obtient en scindant fictivement le processus réel en deux étapes successives, ce qui est rendu possible par le fait que l'enthalpie soit une fonction d'état (donc sa variation ne dépend pas du chemin suivi) :

1. transformation à température constante (initiale) ;
2. échauffement à composition constante (finale).