

## Thermochimie

## I — Application du premier principe

## Description d'un système réactif

On considère un système de  $N$  constituants, réagissant selon une réaction chimique d'équation bilan

$$\sum_{i=1}^N \nu_i B_i = 0, \quad (1)$$

où  $\nu_i$  est le coefficient stœchiométrique algébrique de l'espèce  $B_i$  ( $\nu_i > 0$  pour un produit,  $\nu_i < 0$  pour un réactif).

► Par exemple pour  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ , on a  $\nu(\text{H}_2) = -2$ ,  $\nu(\text{O}_2) = -1$  et  $\nu(\text{H}_2\text{O}) = +2$ .

## Variables de Gibbs

L'état du système peut être décrit par les  $N + 2$  variables de Gibbs  $(T, P, n_1, \dots, n_N)$ , où  $n_i$  est la quantité du constituant  $B_i$ .

L'enthalpie du système s'écrit donc  $H(T, P, n_1, \dots, n_N)$ ; sa différentielle est

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,\xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\xi} dP + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j \neq i}} dn_i \quad (2)$$

On définit l'enthalpie molaire partielle du constituant  $i$  dans le système par  $H_{m,i} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j \neq i}}$ .

► Dans la relation (2), chaque dérivée partielle est fonction des variables de Gibbs  $(T, P, n_1, \dots, n_N)$ .

► La relation (2) peut s'écrire

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,\xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\xi} dP + \sum_{i=1}^N H_{m,i} dn_i. \quad (3)$$

## Utilisation de l'avancement (variables de De Donder)

La variation  $dn_i$  de l'espèce  $B_i$  pendant  $dt$  est reliée à l'avancement par  $dn_i = \nu_i d\xi$ .

► En prenant  $\xi(t=0) = 0$ , on a donc  $n_i(t) = n_i(0) + \nu_i \xi(t)$ .

L'enthalpie du système s'écrit alors  $H(T, P, \xi)$ ; sa différentielle est

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,\xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\xi} dP + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,P} d\xi. \quad (4)$$

## Enthalpie de réaction

L'enthalpie de réaction associée à la réaction (1) est définie par

$$\Delta_r H(T, P, \xi) = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,P} (T, P, \xi).$$

► Une grandeur de réaction est une grandeur instantanée, qui dépend en particulier de l'avancement  $\xi(t)$  à l'instant considéré.

► L'enthalpie de réaction s'exprime en  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

► L'opérateur de Lewis  $\Delta_r$  ne doit pas être confondu avec le symbole de variation  $\Delta$  d'une grandeur.

En identifiant les relations (2) et (4), on peut exprimer l'enthalpie de réaction en fonction des enthalpies molaires des constituants

$$\Delta_r H(T, P, \xi) = \sum_{i=1}^N \nu_i H_{m,i}(T, P, \xi).$$

## Grandeurs standard de réaction

### État standard

L'état standard d'un constituant d'un mélange pris à la température  $T$  et à la pression  $P$  dans un état physique donné est l'état de ce même constituant pris :

- dans le même état physique;
  - sous la pression standard  $P^\circ = 1 \text{ bar}$ ;
  - à la même température  $P$ ;
  - pur.
- Pour un gaz, on prend le gaz parfait à la pression  $P^\circ$ .
- Pour un soluté, on le considère à la concentration  $C^\circ = \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  « infiniment dilué » (sans interactions avec les autres constituants).

- L'état standard peut être fictif, car l'état physique à  $(T, P)$  n'est pas forcément stable à  $(T, P^\circ)$ .
- L'enthalpie molaire standard d'un constituant  $H_{m,i}^\circ(T)$ , définie quand le constituant est pris dans son état standard, **ne dépend que de la température.**

### Enthalpie standard de réaction

L'enthalpie standard de réaction est l'enthalpie de réaction quand les constituants sont pris dans leur état standard :

$$\Delta_r H^\circ(T) = \sum_i \nu_i H_{m,i}^\circ(T).$$

**Elle ne dépend que de la température.**

### État standard d'un élément

L'état standard de référence **d'un élément** à une température donnée est l'état standard du **corps simple** sous la forme la plus stable et dans la phase la plus stable à la température donnée.

- L'état standard de référence n'est défini que pour un **élément**.
- L'état standard dépend de la température.

### Enthalpie standard de formation

La réaction de formation d'un composé à une température donnée est la réaction :

- de formation d'**une mole** de ce composé
- à partir des **corps simples** le constituant pris dans leurs **état standard de référence** à la température considérée.

L'enthalpie standard de formation  $\Delta_f H^\circ(T)$  d'un composé à une température donnée est l'enthalpie standard de réaction de sa réaction de formation.

- Par définition,  $\Delta_f H^\circ = 0$  pour un corps simple pris dans son état standard de référence.
- Par convention  $\Delta_f H^\circ(\text{H}^+(\text{aq})) = 0$  à toute température.

### Expression de l'enthalpie standard de réaction en fonction des enthalpies standard de formation

La **loi de Hess** s'écrit

$$\Delta_r H^\circ(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ(T)$$

où  $\Delta_f H_i^\circ(T)$  est l'enthalpie standard de formation du constituant  $B_i$ .

## Calcul des enthalpies standard à des températures différentes de 298 K

Capacité thermique molaire isobare du constituant  $B_i$  dans le système :  $C_{p,m,i}(T, P, \xi) = \left( \frac{\partial H_{m,i}}{\partial T} \right)_{P, \xi, n_{j \neq i}}$ .

Sa capacité thermique molaire standard isobare est :  $C_{p,m,i}^\circ(T) = \frac{dH_{m,i}^\circ(T)}{dT}$ .

La loi de Kirchhoff s'écrit

$$\frac{d\Delta_r H^\circ(T)}{dT} = \sum_i \nu_i C_{p,m,i}^\circ(T).$$

Dans le cas — très fréquent — où on considère que les  $C_{p,m,i}^\circ$  sont indépendants de la température, on en déduit

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T_0) + (T - T_0) \sum_i \nu_i C_{p,m,i}^\circ.$$

► Usuellement on dispose des données à  $T_0 = 298$  K.

## Approximation de Ellingham

On se place souvent dans l'**approximation de Ellingham** :

En l'absence de changement d'état, on considère les enthalpies standard de réaction indépendantes de la température.

► L'approximation de Ellingham revient à considérer  $\Delta_r C_p^\circ \approx 0$ .

## Transfert thermique dû à une réaction en réacteur monobare isotherme

On considère la réaction chimique d'équation bilan (1), évoluant d'un état initial d'avancement  $\xi_i = 0$  vers un état final d'avancement  $\xi_f > 0$ .

La variation d'enthalpie du système due à la réaction est

$$\Delta H = \Delta_r H^\circ(T) \times \xi_f.$$

Le premier principe pour une transformation monobare s'écrivant  $\Delta H = Q_p$ , le transfert thermique reçu par le milieu réactionnel du fait de la réaction est donc

$$Q_p = \Delta_r H^\circ(T) \times \xi_f.$$

- Si  $\Delta_r H^\circ > 0$  : on a  $Q_p > 0$ ; le système reçoit de l'énergie thermique. La réaction est dite **endothermique**.
- Si  $\Delta_r H^\circ < 0$  : on a  $Q_p < 0$ ; le système cède de l'énergie thermique. La réaction est dite **exothermique**.
- Si  $\Delta_r H^\circ = 0$  : on a  $Q_p = 0$ . La réaction est dite **athermique**.

## Température finale lors d'une réaction monobare dans un réacteur adiabatique

**État initial (1)** : système à la température  $T_i$ , avancement  $\xi_i = 0$ .

**État final (2)** : système à la température  $T_f$ , avancement  $\xi_f > 0$ .

On introduit un état intermédiaire fictif (I), où la réaction a eu lieu (avancement  $\xi_f > 0$ ) mais de façon isotherme.

Étape 1  $\rightarrow$  I :  $\Delta H_{1 \rightarrow I} = \Delta_r H^\circ(T_i) \times \xi_f$ .

Étape I  $\rightarrow$  2 :  $\Delta H_{I \rightarrow 2} = C_p(T_f - T_i)$ , où la capacité thermique du système final s'écrit  $C_m = \sum_i n_i C_{p,m,i}$ , la somme

portant sur tous les constituants présents dans le système final (en prenant en compte les éventuels constituants ne participant pas à la réaction),  $n_i$  étant la quantité de constituant  $i$ .

Le réacteur étant d'adiabatique, on a  $\Delta H_{1 \rightarrow 2} = 0$ .

L'enthalpie étant une fonction d'état, sa variation entre deux états est indépendante du chemin suivi, d'où  $\Delta H_{1 \rightarrow 2} = \Delta H_{1 \rightarrow I} + \Delta H_{I \rightarrow 2}$ . On détermine la température finale de l'équation

$$\Delta_r H^\circ(T_i) \times \xi_f + C_p(T_f - T_i) = 0.$$