

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 ν_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 Δ_r ne doit pas être confondu avec le symbole de variation Δ d'une grandeur.

► On a $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,\xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\xi} dP + \Delta_r H d\xi$.

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 :

- pur;
- dans le même état physique;
- à la même température T ;
- sous la pression standard $P^\circ = 1 \text{ bar}$.
- Pour un gaz, on prend le gaz parfait à la pression P° .
- 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°) .
- 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.

Dans le cadre du programme, on se place 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 $\Delta_r C_p^\circ \approx 0$.

État standard de référence 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 .

Effets thermiques pour une transformation isobare

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

Étape I → 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

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