

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

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

On définit l'**enthalpie molaire partielle**¹ 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

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

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

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

► Une grandeur de réaction est une grandeur instantanée, qui dépend en particulier de l'avancement $\xi(t)$ (donc de la composition du système) 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.

La relation (4) peut s'écrire

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P, \xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T, \xi} dP + \Delta_r H d\xi. \quad (5)$$

En identifiant les relations (2) et (5), on peut exprimer l'enthalpie de réaction en fonction des enthalpies molaires partielles des constituants

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

1. C'est l'enthalpie molaire du constituant au sein du mélange considéré. Elle dépend de la composition du mélange *via* les variables $n_{j \neq i}$.

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 de référence $C^\circ = \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, « infiniment dilué » (c'est-à-dire 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 $H_{\text{m},i}^\circ(T)$, définie quand le constituant est pris dans son état standard, **ne dépend que de la température**. En particulier il ne dépend pas de la composition du mélange.

Enthalpie standard de réaction

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

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

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 : $\Delta_{\text{r}} H^\circ(T) = \Delta_{\text{r}} H^\circ$.

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 $\Delta_{\text{f}} H^\circ(T)$ d'un composé à une température donnée est l'enthalpie standard de réaction de sa réaction de formation.

- Par définition, $\Delta_{\text{f}} H^\circ = 0$ pour un corps simple pris dans son état standard de référence.
- Par convention $\Delta_{\text{f}} H^\circ(\text{H}^+(\text{aq})) = 0$ 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 $\xi_f > 0$, selon une transformation monobare ($P_i = P_f$) et isotherme ($dT = 0$).

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 se produit (avancement $\xi_f > 0$) de façon isotherme.

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

Étape I $\rightarrow$ 2 : $\Delta H_{I \rightarrow 2} = C_p(T_f - T_i)$. Chauffage des constituants présents en fin de réaction par l'énergie thermique dégagée. 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 (ne pas confondre avec les coefficients stœchiométriques).

L'enthalpie étant une fonction d'état, sa variation entre deux états est indépendante du chemin suivi, d'où

$$\Delta H_{1 \rightarrow 2} = \Delta H_{1 \rightarrow I} + \Delta H_{I \rightarrow 2}.$$

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

On en déduit la température finale d'après

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