

Thermochimie

Thermochimie

1. Extension de la thermodynamique à la chimie: grandeur molaire

Thermochimie

1. Extension de la thermodynamique à la chimie: grandeur molaire

Pour décrire un système chimique, il est possible d'utiliser les variables: (T, P, n_1, n_2, \dots) variables de Gibbs

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, \{n_i\}} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T, \{n_i\}} dP + \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, \{n_j\}_{j \neq i}} dn_i$$

$$H = \frac{5}{2} nRT \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial H}{\partial n} \right)_{T, P} = \frac{5}{2} RT = \frac{H}{n} = H_m$$

Thermochimie

1. Extension de la thermodynamique à la chimie: grandeur molaire

Pour décrire un système chimique, il est possible d'utiliser les variables: (T, P, n_1, n_2, \dots) variables de Gibbs

Soit Z une variable extensive (V, U, H, S, \dots) en variable de Gibbs,

Pour un corps pur, la grandeur molaire intensive associée est :

$$Z_m(T, P) = Z_m^* = \left(\frac{\partial Z}{\partial n} \right)_{T, P} = \frac{Z(T, P, n)}{n}$$

Pour un mélange, la grandeur molaire intensive partielle associée au constituant i est :

$$Z_{mi}(T, P) = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T, P, \{n_j\}_{j \neq i}} = Z_{mi}^*(T, P)$$

Le théorème d'Euler affirme que

$$Z = \sum_i n_i Z_{mi}$$

Thermochimie

2. Grandeur molaire standard

2.1. Définition de l'état standard

Thermochimie

2. Grandeur molaire standard

2.1. Définition de l'état standard

La pression standard est $P^\circ = 1 \text{ bar}$.

Il n'y a pas de température standard.

Il faut définir un état standard à chaque température.

Etat standard d'un constituant gazeux: état du gaz parfait pur sous P° et à la même température

Etat standard d'un constituant en phase condensée: état du constituant pur sous P° et à la même température.

Etat standard d'un constituant en solution (soluté): état du constituant à la concentration $C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, sous P° et à la même température.

Thermochimie

2. Grandeur molaire standard

2.2. Grandeur molaire standard

Thermochimie

2. Grandeur molaire standard

2.2. Grandeur molaire standard

La grandeur molaire standard est la grandeur molaire à la pression standard P° .

Par la suite nous assimilerons toujours grandeurs molaire et grandeur molaire standard:

$$U \simeq U^0 = \sum_i n_i U_{mi}^0 \quad H \simeq H^0 = \sum_i n_i H_{mi}^0$$

Thermochimie

2. Grandeur molaire standard

2.3. Etat standard de référence d'un élément chimique

Thermochimie

2. Grandeur molaire standard

2.3. Etat standard de référence d'un élément chimique

Etat standard de référence d'un élément chimique à la température T est l'état standard de son état d'agrégation le plus stable à la température T .

Deux exceptions:

1. si un élément chimique est gazeux à 25°C , alors son état standard de référence est l'état gazeux à toute température.
2. L'état standard de référence du carbone est le carbone graphite à toute température.

Thermochimie

3. Grandeur de réaction et grandeur standard de réaction

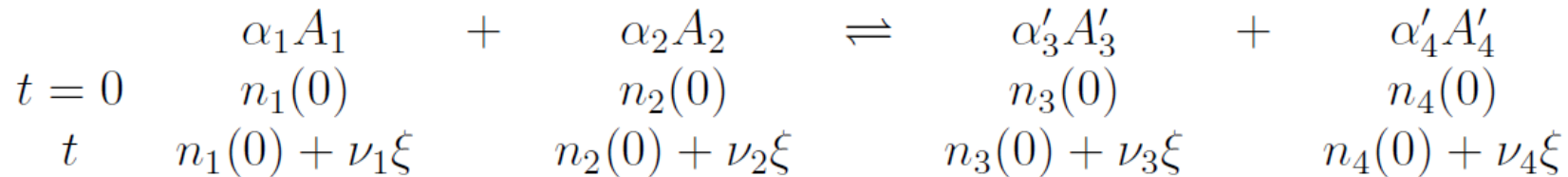
3.1. Avancement de la réaction

Thermochimie

3. Grandeur de réaction et grandeur standard de réaction

3.1. Avancement de la réaction

Pour décrire un système chimique, il est possible d'utiliser les variables: (T, P, ξ , ...) variables de De Donder



On pose $\nu_i = -\alpha_i < 0$ pour les réactifs et $\nu'_i = \alpha'_i$ pour les produits.

$$\xi = \frac{n_i(t) - n_i(0)}{\nu_i}$$

Thermochimie

3. Grandeur de réaction et grandeur standard de réaction

3.1. Avancement de la réaction

Pour décrire un système chimique, il est possible d'utiliser les variables: (T, P, ξ , ...) variables de De Donder

$$\begin{aligned}dZ &= \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{P, \{n_i\}} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_{T, \{n_i\}} dP + \sum_i Z_{mi}(T, P, \{n_j\}_{j \neq i}) dn_i \\ &= \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{P, \{n_i\}} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_{T, \{n_i\}} dP + \left(\sum_i \nu_i Z_{mi}(T, P, \{n_j\}_{j \neq i})\right) d\xi\end{aligned}$$

Thermochimie

3. Grandeur de réaction et grandeur standard de réaction

3.2. Grandeur de réaction

Thermochimie

3. Grandeur de réaction et grandeur standard de réaction

3.2. Grandeur de réaction

Soit Z une variable extensive (V, U, H, S, \dots) en variable de De Donder,

La grandeur molaire de réaction associée est :

$$\Delta_r Z(T, P, \xi) = \left(\frac{\partial Z}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \sum_i \nu_i Z_{mi}$$

Et la grandeur molaire standard de réaction associée est :

$$\Delta_r Z^0(T)$$

Exemple: enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0(T) = \sum_i \nu_i H_{mi}^0$

Thermochimie

3. Grandeur de réaction et grandeur standard de réaction

3.3. Enthalpie standard de formation et calcul de l'enthalpie standard de réaction

Thermochimie

3. Grandeur de réaction et grandeur standard de réaction

3.3. Enthalpie standard de formation et calcul de l'enthalpie standard de réaction

L'enthalpie standard de formation d'un constituant à la température T est l'enthalpie standard de la réaction de formation d'une mole de ce constituant à partir des éléments pris dans leur état standard de référence à la température T

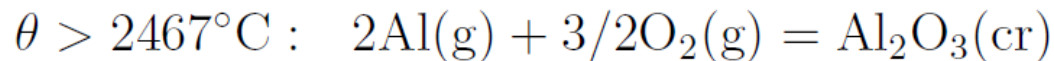
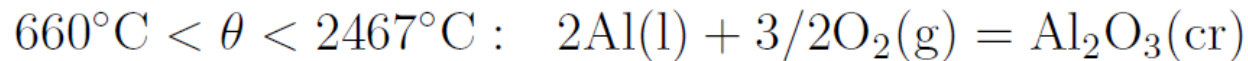
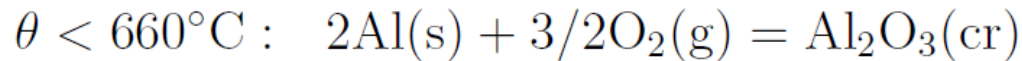
Thermochimie

3. Grandeur de réaction et grandeur standard de réaction

3.3. Enthalpie standard de formation et calcul de l'enthalpie standard de réaction

L'enthalpie standard de formation d'un constituant à la température T est l'enthalpie standard de la réaction de formation d'une mole de ce constituant à partir des éléments pris dans leur état standard de référence à la température T

Exemple: calcul de l'enthalpie standard de formation de Al_2O_3 (cristal) à la température T:



Thermochimie

3. Grandeur de réaction et grandeur standard de réaction

3.3. Enthalpie standard de formation et calcul de l'enthalpie standard de réaction

L'enthalpie standard de formation d'un constituant à la température T est l'enthalpie standard de la réaction de formation d'une mole de ce constituant à partir des éléments pris dans leur état standard de référence à la température T

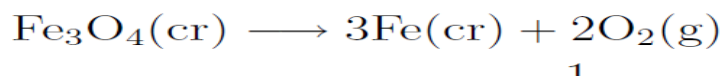
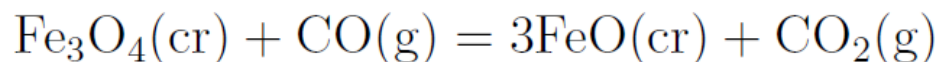
$$\Delta_f H^0(\text{H}^+(\text{aq})) = 0 \quad \text{à toute température}$$

Thermochimie

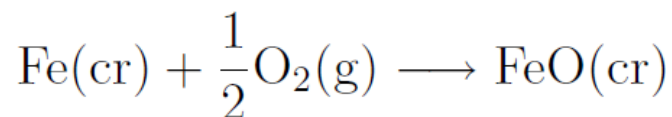
3. Grandeur de réaction et grandeur standard de réaction

3.3. Enthalpie standard de formation et calcul de l'enthalpie standard de réaction

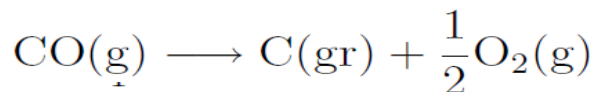
Loi de Hess, calcul des enthalpie standard de réaction:



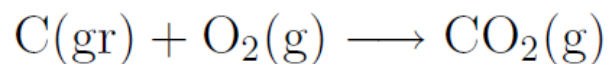
$$\Delta_r H_1^0 = -\Delta_f H^0(\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}))$$



$$\Delta_r H_3^0 = \Delta_f H^0(\text{FeO}(\text{cr}))$$



$$\Delta_r H_2^0 = -\Delta_f H^0(\text{CO}(\text{g}))$$



$$\Delta_r H_4^0 = \Delta_f H^0(\text{CO}_2(\text{g}))$$

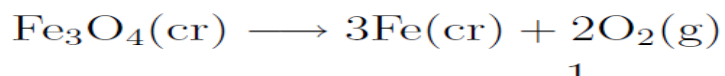
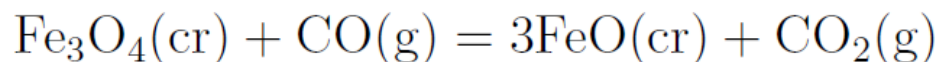
$$\Delta_r H^0 = -\Delta_f H^0(\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})) - \Delta_f H^0(\text{CO}(\text{g})) + \Delta_f H^0(\text{FeO}(\text{cr})) + \Delta_f H^0(\text{CO}_2(\text{g}))$$

Thermochimie

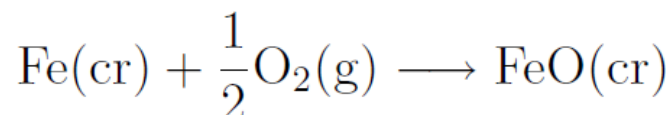
3. Grandeur de réaction et grandeur standard de réaction

3.3. Enthalpie standard de formation et calcul de l'enthalpie standard de réaction

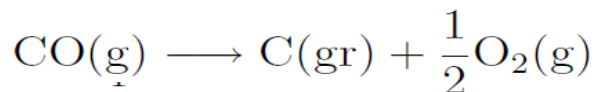
Loi de Hess, calcul des enthalpie standard de réaction:



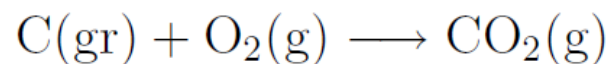
$$\Delta_r H_1^0 = -\Delta_f H^0(\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}))$$



$$\Delta_r H_3^0 = \Delta_f H^0(\text{FeO}(\text{cr}))$$



$$\Delta_r H_2^0 = -\Delta_f H^0(\text{CO}(\text{g}))$$



$$\Delta_r H_4^0 = \Delta_f H^0(\text{CO}_2(\text{g}))$$

$$\Delta_r H^0 = -\Delta_f H^0(\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})) - \Delta_f H^0(\text{CO}(\text{g})) + \Delta_f H^0(\text{FeO}(\text{cr})) + \Delta_f H^0(\text{CO}_2(\text{g}))$$

$$\Delta_r H^0(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0(T)$$

Thermochimie

3. Grandeur de réaction et grandeur standard de réaction

3.3. Enthalpie standard de formation et calcul de l'enthalpie standard de réaction

Loi de Hess, calcul des enthalpie standard de réaction:

$$\Delta_r H^0(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0(T)$$

Thermochimie

3. Grandeur de réaction et grandeur standard de réaction

3.4. Dépendance des enthalpies molaires standards de réaction avec la température

Thermochimie

3. Grandeur de réaction et grandeur standard de réaction

3.4. Dépendance des enthalpies molaires standards de réaction avec la température

La capacité calorifique à pression constante molaire standard est : $C_{pmi}^0 = \frac{dH_{mi}^0}{dT}$

La variation de l'enthalpie molaire standard est donnée par la Loi de Kirchhoff:

$$\boxed{\frac{d\Delta_r H^0}{dT} = \Delta_r C_p^0}$$

La loi de Kirchhoff permet de calculer l'enthalpie molaire standard à la température T_2 connaissant l'enthalpie molaire standard à la température T_1 et les capacités calorifiques à pression constante molaire standard

$$\Delta_r H^0(T_2) = \Delta_r H^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^0(T) dT$$

Thermochimie

4. Bilan thermodynamique lors d'une réaction

4.1. Chaleur dégagée par une transformation isobare

Thermochimie

4. Bilan thermodynamique lors d'une réaction

4.1. Chaleur dégagée par une transformation isobare

Lors d'une transformation isobare: $Q = \Delta H = \int_i^f dH$
 $= \int_i^f \Delta_r H d\xi$
 $\Delta H \simeq \Delta_r H^0 \int_i^f d\xi$

$$Q = \Delta_r H^0 \Delta \xi$$

Si $\Delta_r H^0 > 0$, alors la réaction est endothermique (elle reçoit de la chaleur de l'extérieur dans le sens direct)

Thermochimie

4. Bilan thermodynamique lors d'une réaction

4.2. Chaleur dégagée par une transformation isochore

Thermochimie

4. Bilan thermodynamique lors d'une réaction

4.2. Chaleur dégagée par une transformation isochore

Lors d'une transformation isochore :

$$Q = \Delta_r U^0 \Delta \xi$$

Lien entre enthalpie standard de réaction et énergie standard de réaction:

$$\Delta_r H^0 = \Delta_r U^0 + RT \sum \nu_{\text{gaz}}$$

Thermochimie

4. Bilan thermodynamique lors d'une réaction

4.3. Température de flamme

Thermochimie

4. Bilan thermodynamique lors d'une réaction

4.3. Température de flamme

La température de flamme est la température atteinte par un milieu réactionnel lors d'une transformation isobare, adiabatique.

Pour calculer la température de flamme, il faut décomposer la réaction en deux étapes:

1. Etude de la réaction chimique $\Delta H = \Delta_r H^0 \Delta \xi$
2. Etude du réchauffement des produits et des éventuels produits restants: $\Delta H = (\sum_i n_i C_{pmi}^0) \Delta T$
3. (et attention s'il y a changement d'état: $\Delta H = mL$)

Thermochimie

1. Extension de la thermodynamique à la chimie: grandeur molaire
2. Grandeur molaire standard
 - 2.1. Définition de l'état standard
 - 2.2. Grandeur molaire standard
 - 2.3. Définition de l'état standard de référence
3. Grandeur de réaction et grandeur standard de réaction
 - 3.1. Avancement de la réaction
 - 3.2. Grandeur de réaction
 - 3.3. Enthalpie standard de formation et calcul de l'enthalpie standard de réaction
 - 3.4. Dépendance des enthalpie molaire standard de réaction avec la température
T
4. Bilan thermodynamique lors d'une réaction
 - 4.1. Chaleur dégagée par une transformation isobare
 - 4.2. Chaleur dégagée par une transformation isochore
 - 4.3. Température de flamme