



Thermochimie

Chapitre 1 : Application du premier principe à la transformation chimique

Sommaire

	Page
1 Etude des systèmes de compositions variables	1
1.1 Avancement	1
1.2 Grandeurs molaires partielles	3
1.3 Grandeurs de réaction	4
1.4 Lien entre grandeur de réaction et grandeurs molaires partielles	4
1.5 Conclusion	5
2 Réaction de référence - Etat standard	5
2.1 Etat standard	5
2.2 Réaction de référence	5
2.3 Variation des grandeurs extensives	6
2.3.1 Principe du calcul	6
2.3.2 Température de flamme	7
3 Utilisation de grandeurs tabulées	8
3.1 Tables thermodynamiques	8
3.2 Calcul de l'enthalpie standard de réaction	8
3.2.1 Réaction standard de formation	8
3.2.2 Grandeurs standard de formation	9
3.2.3 Utilisation des enthalpies standard de formation pour le calcul des enthalpies standard de réaction	9

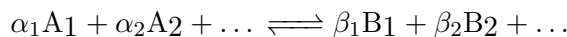
Dans ce chapitre, vont être étudiées des grandeurs thermodynamiques qui nous permettront d'effectuer des bilans énergétiques de réactions chimiques dans des conditions comparables. Ces conditions qualifiées de standard apparaîtront sans doute un peu artificielles mais elles sont très adaptées à la réalisation de tables thermodynamiques qui permettront d'étudier de façon théorique un nombre considérable de processus. Comme nous le verrons dans le chapitre suivant, les grandeurs thermodynamiques tabulées nous permettront non seulement d'effectuer des bilans énergétiques mais aussi des prévisions de l'évolution des systèmes chimiques mis hors équilibre. Ces développements ne s'appliquent pas uniquement aux réactions chimiques mais, en fait, à tous les systèmes à composition variable comme ceux où s'effectuent des changements d'état.

1 Etude des systèmes de compositions variables

1.1 Avancement

La transformation chimique ou le changement d'état d'un système ont pour conséquence de modifier la composition de ce système, c'est-à-dire de modifier la quantité de matière n_i de l'espèce A_i au cours du

temps. Cette transformation du système peut être décrite à l'aide d'une équation écrite avec des coefficients stœchiométriques, notée α_i pour les réactifs et β_i pour les produits. L'équation traduisant la transformation s'écrit :



Pour faciliter les calculs, on utilise des coefficients stœchiométriques algébriques, notés ν_i , en comptant les coefficients des réactifs négatifs ($\nu_i < 0$) et les coefficients des produits positifs ($\nu_i > 0$). L'équation du processus peut alors s'écrire sous la forme conventionnelle suivante :

$$\sum_i \nu_i A_i \rightleftharpoons 0$$

Avancement de la réaction :

La conservation de la matière impose que la variation dn_i du nombre de moles de l'espèce A_i est liée au coefficient stœchiométrique par la relation :

$$dn_i = \nu_i d\xi \quad (1)$$

où ξ , grandeur homogène à une quantité de matière et s'exprimant en moles, est appelé *avancement de la réaction*.

La connaissance des conditions initiales n_{i0} et de l'avancement $\xi(t)$ à une date t suffit à déterminer complètement l'état du système puisque l'on a, par intégration de l'équation (1) :

$$n_i(t) = n_{i0} + \nu_i \xi(t) \quad (2)$$

- On définit le taux d'avancement τ comme le rapport de la quantité ayant réagi du réactif qui serait limitant si la réaction était totale, à la quantité initiale de celui-ci :

$$\tau = \frac{n_{i0} - n_i(t)}{n_{i0}} \quad (3)$$

Le taux d'avancement est une grandeur sans dimension, avec $0 \leq \tau \leq 1$.

exemple :

▷

- On définit le coefficient de dissociation α d'une espèce se dissociant par le rapport de la quantité de cette espèce s'étant dissociée à la quantité initiale de cette espèce :

$$\alpha = \frac{n_{i0} - n_i(t)}{n_{i0}} \quad (4)$$

Le taux de dissociation est une grandeur sans dimension, avec $0 \leq \alpha \leq 1$.

exemple :

1.2 Grandeurs molaires partielles

Considérons une grandeur extensive X quelconque définie pour le système thermodynamique tout entier. X pourra être, dans ce qui suit, le volume V du système, son énergie interne U , son enthalpie H , son entropie S , ou encore son enthalpie libre G .

La différentielle de X exprimée en variables de GIBBS $(T, P, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots)$ s'écrit :

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{P,\xi} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial P}\right)_{T,\xi} dP + \sum_i \left(\frac{\partial X}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_{j \neq i}} dn_i$$

On définit la grandeur molaire partielle $X_{m,i}$:

Grandeur molaire partielle :

La grandeur molaire partielle associée au constituant A_i est définie par la relation :

$$X_{m,i} = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (5)$$

Remarques :

- On notera qu'une grandeur molaire partielle est intensive (rapport de deux grandeurs extensives, toutes deux proportionnelles à la quantité de matière du système) ; ainsi, le volume molaire partiel $V_{m,i}$ de l'espèce A_i s'exprime en $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.
- La grandeur molaire partielle dépend a priori de la composition du milieu.

L'extensivité de la grandeur X conduit à l'identité d'EULER :

Identité d'Euler (admise) :

$$X(T, P, n_1, \dots, n_i, \dots) = \sum_i X_{m,i} n_i \quad (6)$$

Les grandeurs molaires partielles dépendent a priori de la composition du milieu. On aura donc en particulier :

$$X(T, P, n_1, \dots, n_i, \dots) = \sum_i X_{m,i} n_i \neq \sum_i X_{m,i}^{\text{pur}} n_i$$

L'exemple type étant celui du volume d'un système de deux liquides solubles comme l'eau et l'éthanol. Lorsque l'on mélange un volume V_1 d'eau et un volume V_2 d'éthanol, le volume final obtenu est plus faible que la somme des deux volumes pris séparément. Ceci est dû aux interactions intermoléculaires entre les molécules d'eau H_2O et celles d'éthanol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$.

▷

A l'inverse, un mélange pour lequel il est possible de négliger les interactions entre constituants sera dit *idéal*.

1.3 Grandeurs de réaction

Compte tenu de l'équation (2), les variables de GIBBS $(T, P, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots)$ peuvent se réduire à l'ensemble des trois variables (T, P, ξ) . Ainsi, la différentielle d'une fonction extensive $X(T, P, \xi)$ s'écrit :

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{P,\xi} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial P}\right)_{T,\xi} dP + \left(\frac{\partial X}{\partial \xi}\right)_{P,T} d\xi \quad (7)$$

Il est d'usage – et ce point sera développé par la suite – d'appeler grandeur de réaction la grandeur $\Delta_r X = \left(\frac{\partial X}{\partial \xi}\right)_{P,T}$

Grandeur de réaction :

A une grandeur extensive $X(T, P, \xi)$ du système, on associe la grandeur de réaction correspondante $\Delta_r X$, définie par :

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

où le terme Δ_r , appelé *opérateur de LEWIS*, traduit la dérivation partielle par rapport à l'avancement ξ , à pression et température fixées.

- Une grandeur de réaction est une grandeur instantanée, qui dépend en particulier de l'avancement $\xi(t)$ à l'instant considéré.
- La grandeur de réaction $\Delta_r X$ a la dimension de X divisée par une quantité de matière. Elle s'exprime en $[X] \cdot \text{mol}^{-1}$.
- L'opérateur de LEWIS ne doit pas être confondu avec le symbole de variation Δ d'une grandeur. Par exemple, la variation ΔX à T et P fixées s'écrit :

$$\Delta X = \int_i^f \left(\frac{\partial X}{\partial \xi}\right)_{T,P} d\xi = \int_i^f \Delta_r X d\xi$$

1.4 Lien entre grandeur de réaction et grandeurs molaires partielles

A partir de la différentielle de la grandeur X en variables de GIBBS et de la définition de l'avancement, identifions l'expression de la grandeur de réaction $\Delta_r X$ en fonction des grandeurs molaires partielles $X_{m,i}$:

▷

Lien entre grandeur de réaction et grandeurs molaires partielles :

La grandeur de réaction $\Delta_r X$ peut s'exprimer comme une simple sommation sur les grandeurs molaires partielles :

$$\Delta_r X = \sum_i \nu_i X_{m,i}$$

1.5 Conclusion

Pour évaluer une grandeur de réaction, il faudrait donc posséder toutes les grandeurs molaires partielles d'un système mais comme celles-ci sont dépendantes de chaque système, cela n'est pas possible. L'idée consiste à remplacer l'étude d'un processus réel, d'une réaction chimique réelle par l'étude d'une réaction dite *réaction de référence* dans des conditions bien précises appelées *conditions standard*. Les informations tirées de l'étude d'une réaction de référence dans les conditions standard permettent d'avoir une idée assez précise de ce qui se produira lors de la réaction réelle.

2 Réaction de référence - Etat standard**2.1 Etat standard**

Considérons une espèce A_i d'un système décrit par l'équation de réaction :



Parler d'état standard pour l'espèce A_i consiste à la considérer comme si elle était seule (isolée du reste du système) à la pression qualifiée de standard, à savoir $p = p^\circ = 1 \text{ bar}$. Le choix de cette pression n'est pas effectué au hasard, il s'agit évidemment d'une pression voisine de la pression moyenne régnant à la surface de la Terre. La définition de l'état standard impose encore de préciser l'état (solide, liquide ou gazeux) de l'espèce considérée. Pour cela, il est indispensable de préciser la valeur de la température T^1

Etat standard :

L'état standard de A_i sera l'état d'agrégation le plus stable de cette espèce sous la pression standard p° , à la température T considérée.

Par exemple, si l'on considère le zinc Zn dans son état standard à la température ambiante, il sera à l'état solide. Pour le dioxygène O_2 à la température $T = 298 \text{ K}$, l'état retenu sera l'état gaz. Enfin, le carbone à $T = 298 \text{ K}$ sera le carbone graphite.

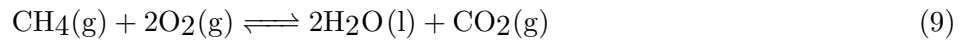
Le caractère standard d'une grandeur est marqué par la présence de l'exposant $^\circ$ comme pour la pression standard p° .

2.2 Réaction de référence**Réaction de référence :**

La réaction de référence associée à une transformation réelle est une transformation fictive partant de l'ensemble des réactifs pris dans leur état standard en proportions stœchiométriques et aboutissant, après une réaction totale, aux produits (seuls) dans leur état standard.

1. Il est important de noter que la définition des conditions standard n'impose aucune valeur a priori de la température. L'usage veut toutefois que le choix le plus courant soit celui de la température $T = 298 \text{ K}$.

Prenons l'exemple de la combustion du méthane :



A cette réaction correspondent des grandeurs de réaction dites standard. Comme la pression a été fixée à $p = p^\circ$, ces grandeurs ont la particularité de ne dépendent que de la température T . En particulier, $\Delta_r X^\circ(T)$ ne dépend pas de l'avancement ξ . L'énergie interne standard de réaction, l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction seront des caractéristiques de la réaction de référence que l'on utilisera pour étudier une réaction réelle :

$$\text{Grandeurs standard usuelles : } \Delta_r U^\circ(T) ; \quad \Delta_r H^\circ(T) ; \quad \Delta_r S^\circ(T) ; \quad \Delta_r G^\circ(T)$$

2.3 Variation des grandeurs extensives

2.3.1 Principe du calcul

Si on considère la réaction de référence conduite à une température T , on peut facilement évaluer la variation d'une grandeur thermodynamique comme l'énergie interne ou l'enthalpie. En effet, on aura :

$$\Delta H^\circ = \int_i^f \Delta_r H^\circ(T) d\xi = \Delta_r H^\circ(T)(\xi_f - \xi_i) \quad (10)$$

Si l'on considère le système réel comme idéal ou quasi-idéal ce qui revient à négliger les interactions entre les constituants ou encore à considérer comme faibles les énergies de ces interactions devant le bilan énergétique du processus, alors on peut écrire que pour l'étude d'une évolution réelle de l'état d'avancement ξ_i à l'état ξ_f , on a :

$$\Delta H \simeq \Delta H^\circ = \Delta_r H^\circ(T)(\xi_f - \xi_i) \quad (11)$$

Une telle possibilité d'évaluation est importante car elle permet de facilement déterminer l'énergie que peut absorber ou dégager un processus réel, ceci à condition d'avoir facilement accès à la grandeur standard de réaction.

L'application du premier principe de la thermodynamique permet donc d'estimer la chaleur reçue par le système :

Chaleur reçue :

— pour un processus monotherme isochore :

$$Q_V = \Delta U \simeq \Delta_r U^\circ(T)(\xi_f - \xi_i) \quad (12)$$

— pour un processus monotherme et monobare :

$$Q_P = \Delta H \simeq \Delta_r H^\circ(T)(\xi_f - \xi_i) \quad (13)$$

Si $Q < 0$ alors la réaction est qualifiée d'*exothermique*, ce qui signifie qu'elle fournit de l'énergie à l'extérieur. Dans le cas contraire où $Q > 0$, elle est alors dite *endothermique*.

Remarque : Il n'est pas possible d'évaluer ΔS à partir de $\Delta_r S^\circ(T)$ car, bien que les énergies mises en jeu lorsque les différents constituants se mélangent peuvent être négligées, il en va tout autrement pour ce qui concerne l'entropie puisque le processus de mélange est créateur d'entropie. D'ailleurs, toute grandeur thermodynamique construite en prenant en compte l'entropie S – comme par exemple l'enthalpie libre G – posera le même problème. Dans l'étude d'une réaction chimique, on calcule plutôt rarement une variation d'entropie ΔS ou une variation d'enthalpie libre ΔG . On calculera à l'inverse très souvent l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ(T)$ car cette grandeur va nous apporter des informations très utiles pour étudier l'évolution du système comme on le verra dans le chapitre suivant, grâce à l'application du deuxième principe de la thermodynamique.

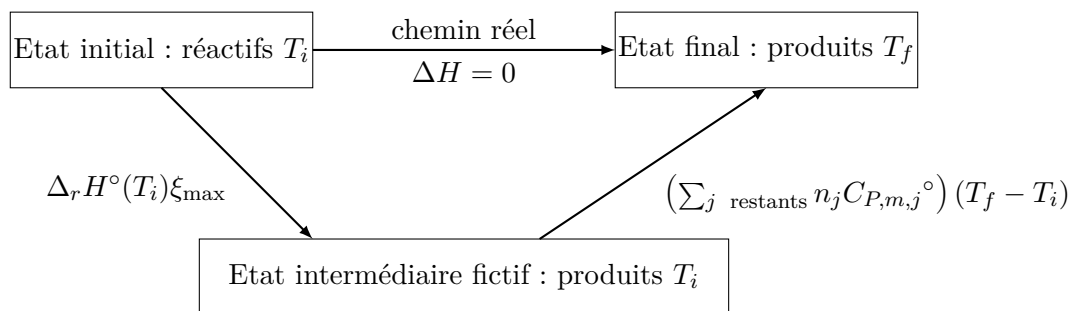
2.3.2 Température de flamme

Lors d'une combustion, la transformation chimique a lieu tellement rapidement qu'il est possible de considérer que les transferts thermiques avec l'extérieur n'ont pas le temps de se faire. L'énergie libérée par la réaction est donc entièrement transférée aux produits de la réaction, aux réactifs éventuellement en excès et, le cas échéant, aux espèces spectatrices présentes dans le système. Pour une réaction qui a lieu à pression constante – ce qui correspond aux cas usuels de combustion – la variation d'enthalpie s'identifie au transfert thermique. On a donc ici :

$$\Delta H = Q_P = 0 \quad (14)$$

Comme la variation de l'enthalpie ne dépend pas du chemin suivi, il est possible d'envisager le chemin fictif suivant :

- réaction chimique à température constante ($T = T_i$) et à pression constante ;
- chauffage à pression constante des produits, des réactifs en excès et des espèces spectatrices de la température initiale T_i à la température finale T_f recherchée



Le caractère adiabatique se traduit par la relation :

▷

Remarque : Le calcul de la variation d'enthalpie lors de l'échauffement des produits suppose que les capacités thermiques molaires étaient indépendantes de la température. Ce sera une approximation très souvent effectuée. Dans le cas contraire, il faudra calculer la variation d'enthalpie à partir du calcul intégral :

$$\Delta H_{\text{échauff}}^\circ = \sum_j n_j \int_{T_i}^{T_f} C_{P,m,j}^\circ dT$$

Exercice d'application : calcul de la température de flamme

Calculer, à l'aide du modèle adiabatique de la température de flamme, la température de flamme atteinte lors de la combustion d'un mélange stoechiométrique de dioxygène et de dihydrogène gazeux (la réaction est supposée totale) initialement pris à $T_i = 298 \text{ K}$. Reprendre le calcul dans le cas où le dioxygène est remplacé par de l'air et le dioxygène est toujours en proportion stoechiométrique.

Données :

- enthalpie standard de la réaction $(\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}))$ à $T_i = 298 \text{ K}$:
 $\Delta_r H_{298}^\circ = -241,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- capacités thermiques molaires standard à pression constante : $C_{P,m}^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = 33,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $C_{P,m}^\circ(\text{N}_2(\text{g})) = 29,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- l'air est constitué de 20 % de dioxygène et de 80 % de diazote (en mol).

3 Utilisation de grandeurs tabulées

3.1 Tables thermodynamiques

Afin de pouvoir déterminer les grandeurs de réaction, des expériences de thermodynamique et plus particulièrement de calorimétrie ont permis de constituer de gigantesques tables de données dans les conditions standard.

3.2 Calcul de l'enthalpie standard de réaction

3.2.1 Réaction standard de formation

Réaction standard de formation :

La *réaction standard de formation* d'une espèce chimique dans un état physique donné est la réaction conduisant à la formation d'une mole de cette espèce, à partir des corps simples la constituant, pris dans leur état standard de référence à la température T considérée, un corps simple étant une espèce constituée d'un seul élément chimique.

Exemples :

- La réaction de formation du dioxyde d'azote gazeux à $T = 298 \text{ K}$ est :
 ▷

- La réaction de formation du propane gazeux à $T = 298 \text{ K}$ est :
 ▷

3.2.2 Grandeurs standard de formation

Grandeur standard de formation :

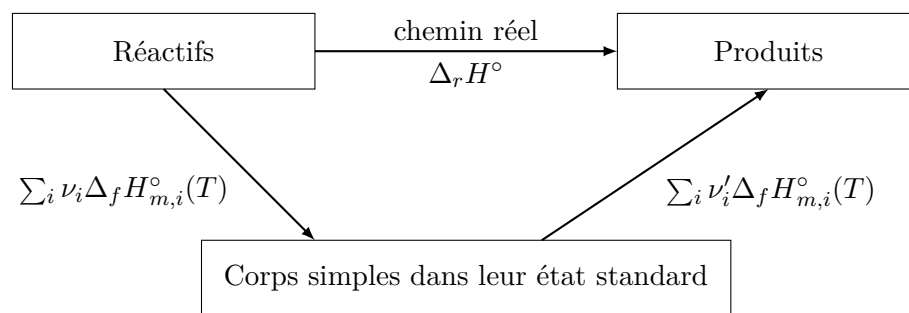
Une *grandeur standard de formation* est la grandeur standard associée à la réaction de formation. Elle est notée $\Delta_f X_{m,i}^\circ(T)$ et dépend a priori de la température.

Une conséquence immédiate de la définition de la réaction de formation est que les grandeurs standard de formation d'un corps simple dans son état physique le plus stable sont nulles. Nous avons en particulier :

$$\Delta_f H_{m,\text{corps simple}}^\circ(T) = 0 \quad \Delta_f G_{m,\text{corps simple}}^\circ(T) = 0$$

3.2.3 Utilisation des enthalpies standard de formation pour le calcul des enthalpies standard de réaction

La construction d'un cycle thermodynamique adéquat permet d'exprimer l'enthalpie standard de réaction. Pour cela, on décompose les différents participants en corps simples dans leur état standard :



On peut donc écrire :

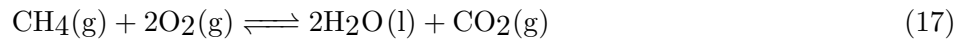
$$\Delta_r H^\circ(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_{m,i}^\circ(T) \quad (15)$$

Cette relation, connue sous le nom de *loi de Hess*, est généralisable à n'importe quelle fonction d'état :

Loi de Hess :

$$\Delta_r X^\circ(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f X_{m,i}^\circ(T) \quad (16)$$

Illustrons cette loi sur la réaction de combustion du méthane à $T = 298 \text{ K}$:



Données : $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) = -393,52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CH}_4(\text{g})) = -74,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = -285,10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

▷