Thermodynamique des systèmes chimiques

Grandeurs de réaction

(Résume de cours + exercices d'applications)

$aA + bB = cC + dD \rightarrow cC + dD - aA - bB = 0$

Réaction chimique

$$\sum_i \nu_i A_i = 0 \qquad \nu_i = \begin{cases} +|\nu_i| & \text{pour les produits} \\ -|\nu_i| & \text{pour les ractifs} \end{cases}$$

l'avancement (ou variable de Donder)

$$\xi(t) = \frac{n_i(t) - n_i(t=0)}{\nu_i} \qquad \xi(t) = \frac{dn_i}{\nu_i} \qquad n_A(t) = n_A(t=0) + \nu_A \xi(t) \qquad \xi(t) = \frac{n_A(t) - n_A(t=0)}{\nu_A}$$

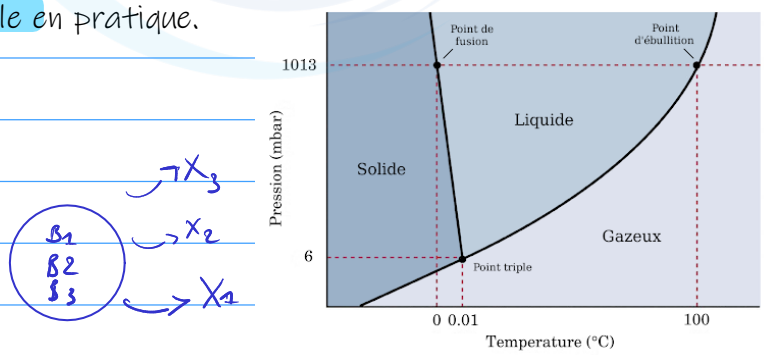
Un constituant est dans un état standard lorsque il est pur et sous la pression standard Po = 1 bar

Un constituant est dans son état standard de référence lorsque il est à l'état standard le plus stable thermodynamiquement à la température T d'étude.

l'eau H2O à 25 oC

Exemple : À 50°C sous 100 kPa (= 1 bar), la phase stable de l'eau est l'eau liquide , mais on peut définir l'état standard, à cette température, des trois phases.

- L'état standard de l'eau vapeur est l'eau, gaz parfait à 50 °C sous 100 kPa ; c'est un état hypothétique car une telle vapeur se liquéfierait spontanément, pour conduire à un mélange d'eau liquide et de vapeur d'eau.
- L'état standard de l'eau cristal est la glace pure dans les mêmes conditions ; c'est un état hypothétique car un tel cristal fondrait spontanément.
- L'état standard de l'eau liquide est le liquide pur dans les mêmes conditions ; c'est un état réalisable en pratique.



Grandeur molaire partielle

Pour toute grandeur extensive X d'un système, la grandeur molaire partielle relative au constituant Bi du système, notée Xi, est défini par :

$$X_i = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}}$$

T et P bloquées.

$V_1 = 50mL$ $\quad V = 50mL$

$V_T = V_1 + V_2 = 100mL$

$T_1 = 25°C$ $\quad T = 25°C$

intensive

$\cancel{T = 50°C}$

$T = 25°C$

Expression d'une grandeur extensive en fonction des grandeurs molaires partielles

$$\boxed{X(T,p,n_i) = \sum_i X_i.n_i}$$

$X(T,P,n_i) = \sum_i n_i X_i$

$\left(\frac{\partial X}{\partial n_i}\right) = X_i$

Grandeur de réaction

$$dX(T,p,n_i) = \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{p,n_i}.dT + \left(\frac{\partial X}{\partial p}\right)_{T,n_i}.dp + \sum_i X_i dn_i$$

$\nu_i d\xi$.

Avec $X_i = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}}$ la grandeur molaire partielle de B_i.

Or, la variation de la quantité de matière d'un système fermé est liée à la variation de l'avancement :

$$dn_i = \nu_i d\xi$$

Ainsi, X peut s'exprimer en fonction des trois variables T, p et ξ :

$$dX(T,p,n_i) = \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{p,n_i}.dT + \left(\frac{\partial X}{\partial p}\right)_{T,n_i}.dp + \left(\sum_i \nu_i X_i\right).d\xi$$

variation

qu'on peut écrire en introduisant la grandeur X de réaction [1] $\Delta_r X(T,p,\xi) = \sum_i \nu_i X_i = \left(\frac{\partial X}{\partial \xi}\right)_{p,T}$

$\Delta X = X_f - X_i$ c'est la meme $\Delta_r X$

$$\boxed{dX(T,p,n_i) = \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{p,n_i} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial p}\right)_{T,n_i} dp + \Delta_r X(T,p,\xi)d\xi}$$

Δr s'appelle opérateur de LEWIS

Enthalpie standard

$P^o = 1bar$

$$\Delta_r H^o = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,P=P^o} = \sum_i \nu_i H^o_{m,i}$$

Données Tabulées.

$$\Delta H = \xi \Delta_r H^o$$

Joule. ← J/mol

mol

$P = cte = P^o$

$$Q_p = \Delta H = \xi \Delta_r H^o$$

Réaction dont $\Delta r H^o < 0$: alors dans le sens direct ($\xi > 0$) la réaction libère de l'énergie thermique c'estalors une réaction exothermique

Réaction dont $\Delta r H^o > 0$: alors dans le sens direct ($\xi > 0$) la réaction absorbe de l'énergie thermique c'est alors une réaction endothermique

Réaction dont $\Delta r H^o = 0$: alors la réaction est athermique (ostentification)

Enthalpie standard de formation

$\Delta_r H^o = \Delta_f H^o$

On appelle enthalpie standard de formation d'une substance, notée $\Delta f H^o$, l'enthalpie standard de la réaction de formation d'une mole de cette substance, dans son état standard, à partir des corps purs simples pris dans leur état standard de référence à la température considéré.

$O_2(g) \longrightarrow O_2(g)$ $\quad \Delta_f H^o = 0$

$O_2(g) \longrightarrow O_2(e)$ $\quad \Delta_f H^o(O_2 e) \neq 0$ 25°C

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(l)} \quad \textbf{Alors :} \quad \Delta_r H^o = \Delta_f H^o(H_2O_{(l)})$$

$$C_{graphite(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \quad \textbf{Alors :} \quad \Delta_r H^o = \Delta_f H^o(CO_{2(g)})$$

$H_{(g)} \longrightarrow H_{2(g)}$

$$\frac{1}{2}Br_{2(l)} + \frac{1}{2}H_{2(g)} \longrightarrow HBr_{(l)} \quad \textbf{Alors :} \quad \Delta_r H^o = \Delta_f H^o(HBr_{(l)})$$

$$\Delta_f H^o(H_{2(g)}) = 0 \quad ; \quad ; \Delta_f H^o(O_{2(g)}) \quad ; \quad \Delta_f H^o(C_{graphite(s)}) = 0 \quad mais \quad \Delta_f H^o(C_{graphite(l)}) \neq 0$$

$C_{(g)} \longrightarrow C_{(s)}$ $\qquad$ $C_{g(s)} \longrightarrow C_{g(l)}$

Loi de Hess

$$\Delta_r H^o(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H^o(A_i)$$

L'équation de combustion est donnée par :

$$CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)}$$

On se propose de déterminer l'enthalpie standard de réaction de combustion du méthane $CH_{4(g)}$ à 298 K. Pour ce faire, on utilise les données du tableau suivant :

Molécule	$CH_{4(g)}$	$CO_{2(g)}$	$H_2O_{(l)}$
$\Delta_f H^o$ $(kJ.mol^{-1})$	$-74,8$	$-393,5$	$-285,2$

← estimé

$\Delta_c H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ_i = 2 \times \Delta_f H^\circ(H_2O_{(l)}) + \Delta_f H^\circ(CO_2) - 2\Delta_f H^\circ(O_{2(g)}) - \Delta_f H^\circ(CH_{4(g)})$

AN $\Delta_c H^\circ = 2 \times -285,2 + (-393,5) - 74,8 = -889\ kJ/mol < 0$

exothermique : libère de l'énergie

Dissociation

Enthalpie de liaison $A^\bullet + {}^\bullet B \not\rightarrow AB$

enthalpie de liaison $\Delta_L H^o$ ou une enthalpie de dissociation $\Delta_{diss} H^o$ qu'on définit comme étant l'enthalpie standard de cette réaction

$$A\!-\!B \rightarrow A^\bullet_{(g)} + B^\bullet_{(g)}$$

$$\Delta_r H^o = \Delta_{diss} H^o = -\Delta_L H^o$$

On considère la combustion de l'éthanol liquide en dioxyde de carbone et vapeur d'eau selon l'équation (1) :

$CH_3CH_2OH\ (\ell) + 3\ O_2\ (g) = 2\ CO_2\ (g) + 3\ H_2O\ (g)$

1) *Calculer, à partir des énergies de liaison, l'enthalpie standard de cette réaction.*

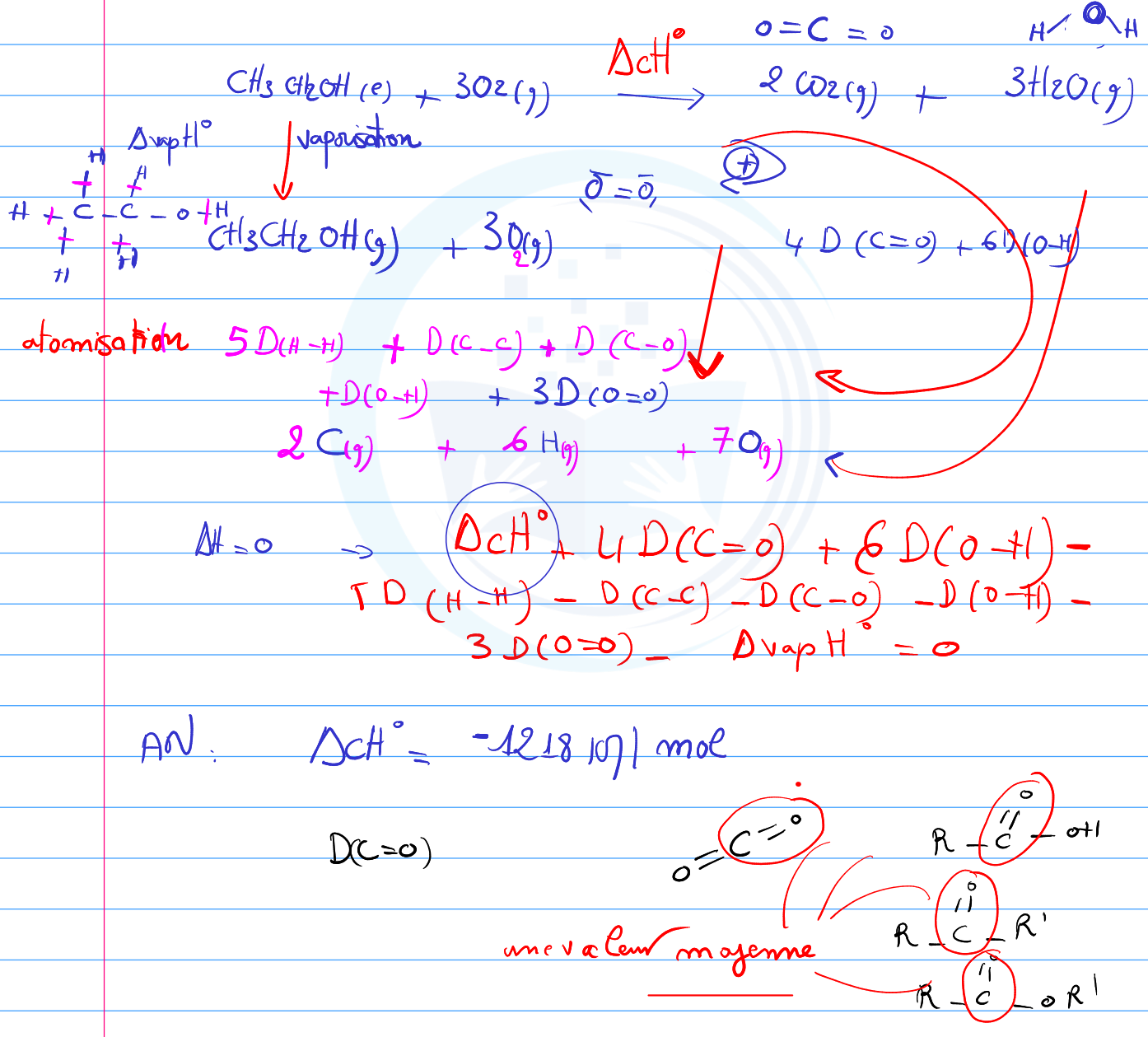
2) *Comparer cette valeur avec celle déterminée par calorimétrie :* $-1\ 365\ kJ.mol^{-1}$ *;*

Données :

$\Delta_{vap}H^0(C_2H_5OH) = 43{,}0\ kJ.mol^{-1}$.

Dans la molécule CO_2 : $E_{C=O} = 804\ kJ.mol^{-1}$.

liaison	énergie de liaison ($kJ.mol^{-1}$)
C–H	415
O–H	463
C–C	345
C=C	615
C≡C	812
C–O	356
C=O	743



AN : $\Delta_cH^\circ = -1218\ kJ/mol$

D(C=O)

une valeur moyenne

Pour une réaction se déroulant en phase gazeuse :

$$\Delta_rH^0 \approx \Sigma E_{(\text{liaisons rompues})} - \Sigma E_{(\text{liaisons formées})}$$

Pour savoir la variation de l'enthalpie standard d'une réaction avec la température, on calcul la dérivée :

$$\frac{d\Delta_r H^o}{dT} = \sum_i \nu_i \frac{dH^o_{m,i}}{dT} = \sum_i \nu_i C^o_{p,m,i}$$

$\Delta_r H^\circ = \sum \nu_i H^\circ_{m,i}$

$C^\circ_{p,m,i} = \frac{\partial H^\circ_{m,i}}{\partial T}$

$\sum \nu_i C^\circ_{p,m,i} = \Delta_r C^\circ_p$

C'est la première loi de Kirchhoff qu'on écrit sous la forme :

$$\frac{d\Delta_r H^o}{dT} = \sum_i \nu_i C^o_{p,m,i} = \Delta_r C^o_p$$

Alors en absence de changement d'état connaissant l'enthalpie standard d'une réaction à une température T1, on peut déterminer sa valeur en une température T2 connaissant la valeur des (Cop,m,i) par la relation :

$C_p(O_2) = a + bT + \frac{c}{T^2} \ldots$

$$\Delta_r H^o(T_2) = \Delta_r H^o(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C^o_p dT$$

- Généralement, $\Delta_r C^o_p$ ne dépend de la température mais dans certains cas elle est reliée à la température par une équation polynomiale.
- Lorsque $\Delta_r C^o_p \simeq 0$ on dit que l'enthalpie standard de réaction ne dépend pas de la température c'est **l'approximation d'Ellingham**.

Déterminer l'enthalpie standard de la réaction à 1 500 °C pour la combustion du méthane selon le bilan :

$$CH_4\,(g) + 2\,O_2\,(g) = CO_2\,(g) + 2\,H_2O\,(g)$$

sachant que pour cette réaction à 25 °C :

$$\Delta_r H^0 = -758{,}2\ \text{kJ.mol}^{-1}$$

Données :

espèces	$CH_4(g)$	$H_2O(g)$	$O_2(g)$	$CO_2(g)$
C^0_{pm} ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)	35,3	33,6	29,9	37,1

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

$\Delta_r C^\circ_p = \sum \nu_i C^\circ_{pi}$

$= 2 C_{p\,H_2O(g)} - C_{p\,CO_2(g)} + 2 C_{p\,(O_2)} - C_{p\,(CH_4)}$

AN

$\Delta_r C^\circ_p = 9{,}2\ J.K^{-1}.mol^{-1}$

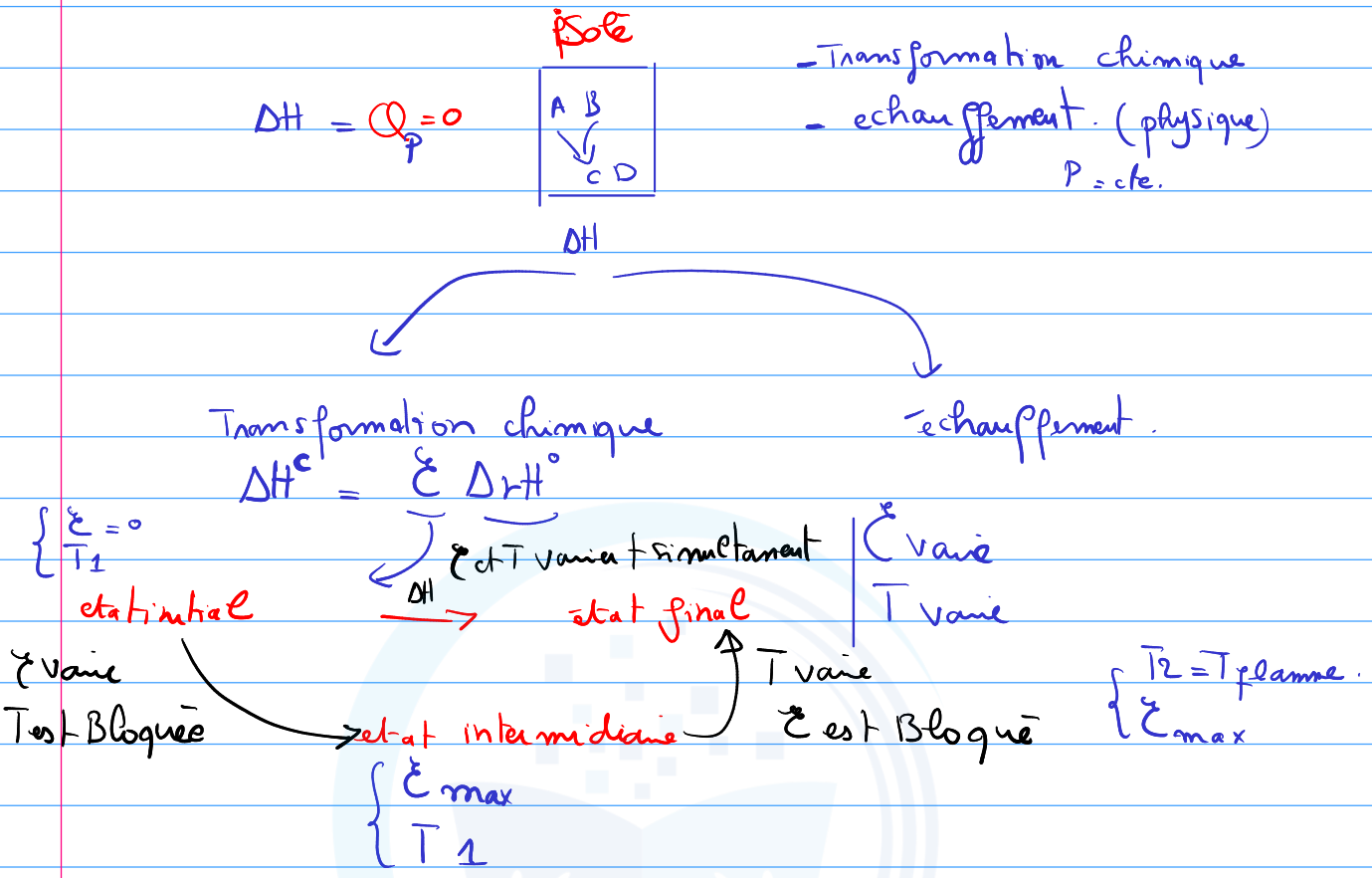
$\Delta_r H^\circ(T_2) = -758{,}2 \times 10^3 + 9{,}2\,(1500 - 25)$

$\Delta_r H^\circ(T_2) = -744{,}6\ kJ/mol$

Si l'intervalle de température considéré est étroit, et en l'absence de changements d'état de l'une des espèces , on peut négliger les variations des enthalpies (et des énergies internes) standard de réaction avec la température.
Cette approximation est connue sous le nom d'approximation d'Ellingham.

Température de flamme

La température de flamme adiabatique est la température de réaction adiabatique d'un système qui évolue sous pression constante.



Partant d'un mélange d'une mole de dioxyde de soufre pour 4 moles d'air (20 % O_2 et 80 % N_2), initialement à 298 K on réalise, dans un réacteur adiabatique et isobare, la conversion totale de SO_2 en SO_3 selon la réaction d'équation :

$Q_P = 0$

$P = cte$

$$2\,SO_2\,(g) + O_2\,(g) = 2\,SO_3\,(g)$$

1) *Quelle est la composition du système dans l'état final ?*

2) *Quelle est la température T_f du système dans l'état final ?*

Données : C^0_{pm}, capacité calorifique molaire standard à pression constante :

espèces	O_2 (g)	N_2 (g)	SO_2 (g)	SO_3 (g)
C^0_{pm} ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)	34,2	31,2	51,1	76,6

L'enthalpie standard de réaction à 298 K est :

$$\Delta_r H^0 = -197{,}6\ kJ.mol^{-1}$$

état initial

SO_2

O_2

SO_3

→

état intermédiaire

état final

$\xi_2 = \xi_{max}$

	$2SO_2$	+ O_2	$\rightleftharpoons 2SO_3$
$t=0$	1	0,8	0
$t \neq 0$	$1-2\xi$	$0,8-\xi$	2ξ
	0	0,3	0,16

$\xi_{max} = 0,1$

$n(SO_2) = 0$

$n(O_2) = 0,3$ mol

$n(SO_3) = 0,16$ mol

$n(N_2) = 3,8$ mol

$\Delta H^{\circ\varphi} = \Delta H^{\circ 2} = \int_{T_1}^{T_2} C_p \, dT$

C_p ?

$C_p = \sum n_i C_{pi}$

$C_p = \sum n_i C_{pi} = 0,3 \times C_{p O_2} + 0,16 \times C_p(SO_3) + 3,8 C_{p N_2}$

$= 186,7 \ J.K^{-1}$

$\Delta H^{\varphi} = 186,7 \ (T_f - T_1)$ échauffement

Transformation chimique

$\Delta H^{c} = \xi_x \Delta_r H^{\circ} = 0,1 \times \Delta_r H^{\circ}$

$\Delta H = 0$ $\quad \Delta H^{\varphi} + \Delta H^{c} = 0$

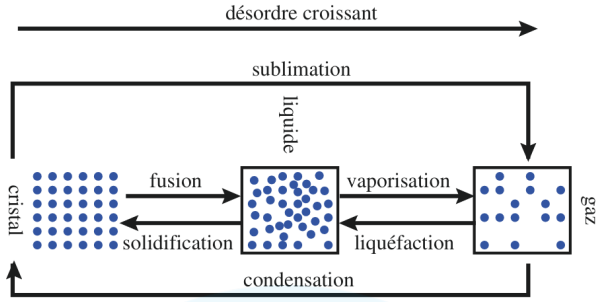
$\xi \Delta_r H^{\circ} + 186,7 (T_f - T_1) = 0$

AN $\quad T_f = 827$ K.

Changement d'état

la variation d'enthalpie molaire ΔH_m lors d'un changement d'état d'une phase ϕ_1 à une phase ϕ_2 correspond à la chaleur latente molaire de transition d'etat

$$\Delta H_m = H_{m,\varphi_2} - H_{m,\varphi_1} = L_{1\to 2}$$



On considère la réaction d'oxydation du métal plomb par le dioxygène qui fournit l'oxyde de plomb (II) PbO.

1) *Écrire l'équation de la réaction avec les nombres stœchiométriques entiers les plus petits possibles.*

2) *À la température* $T_0 = 298$ K, *le plomb et son oxyde sont solides et l'enthalpie standard de cette réaction est* $\Delta_r H^0 = -443{,}4$ kJ . mol^{-1}.

Exprimer $\Delta_r H^0$ *en fonction de la température T, en supposant qu'il n'y ait aucun changement d'état.*

3) *Le plomb fond à* 327 °C *et* $\Delta_{fus}H^0(Pb) = 5{,}1$ kJ . mol^{-1} *donner l'expression de* $\Delta_r H^0(T)$ *pour* $T \geq T_{fus}$.

4) *Tracer la courbe* $\Delta_r H^0 = f(T)$ *dans l'intervalle* (298 K ; 1 000 K) .

Données :

C_p^0 (J . mol^{-1} . K^{-1}) *dans l'intervalle* (298 K ; 1 000 K) : Pb (s) : 27 ; Pb (ℓ) : 29 ; O_2 (g) : 32 ; PbO (s) : 49.

Entropie standard de réaction

$$\Delta_r S^o = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,P=P^o} = \sum_i \nu_i S^o_{m,i} \qquad \Delta S = \xi\ \Delta_r S^o$$

Effet d'un variation de température

$$\frac{d\Delta_r S^o}{dT} = \sum_i \nu_i \frac{dS^o_{m,i}}{dT} \qquad \frac{dS^o_{m,i}}{dT} = \frac{C^o_{p,m}}{T}$$

$$\frac{d\Delta_r S^o}{dT} = \frac{\Delta_r C^o_{p,m}}{T} \qquad \Delta_r S^o(T_2) = \Delta_r S^o(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C^o_{p,m} \frac{dT}{T}$$