

**Plan du cours :**

**Thermochimie**

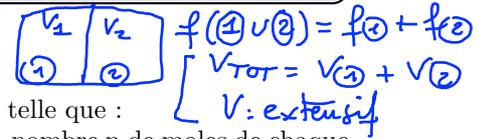
Ce cours utilise les bases de thermodynamique physique et chimique vues en première année. En plus des fonctions  $U$  et  $H$ , on utilisera une fonction  $G$  liée aux notions d'équilibres chimiques (réactions) et physiques (changement d'état).

Cela permettra de développer les points suivants :

**Programme**

- effets thermiques des réactions chimiques
- étude des mélanges et cas de deux phases
- mélange binaires et alliages
- équilibres et variance
- équilibres et déplacement d'équilibre
- oxydo-réduction + rappels (pH + dosage + diag. E-pH)

**1. RAPPEL : le premier principe de la thermodynamique**



On peut définir, pour tout système, une grandeur  $U$ , appelée énergie interne, telle que : la fonction  $U$  est extensive et fonction des paramètres d'état du système :  $T, p$ , nombre  $n$  de moles de chaque constituant, ...

*↳ dépend de la qte de matière*

intensif: par ex. la t°  $\Rightarrow \frac{T_1}{1} \frac{T_2}{1}$  avec  $T_2 = T_1 \Rightarrow T(1,2) = T_1 = T_2 \neq T_1 + T_2$

$$dE_{TOT} = \delta Q + \delta W = \underbrace{dU}_{(micro)} + dE_{c,macro} + dE_{p,macro}$$

Sa variation, dans une transformation où l'énergie macroscopique ne varie pas, vérifie :

$dU = \delta Q + \delta W$  pour une transformation entre deux états infiniment voisins et  $\Delta U = Q + W$  sur un intervalle de temps quelconque.



échanges macroscopiques :  $\delta W$   
microscopiques :  $\delta Q$  } causes de la variat° de  $U$

$$dU = \delta W + \delta Q \quad \text{forme différentielle}$$

diff. totale exacte  $\rightarrow$

$$U(x,y,z): dU = \frac{\partial U}{\partial x} dx + \frac{\partial U}{\partial y} dy + \frac{\partial U}{\partial z} dz$$

$$\int_M^N dU = U(N) - U(M)$$

ind° du "chemin"

Clapeyron

$$\frac{\partial A}{\partial y} = \frac{\partial B}{\partial x} ; \frac{\partial A}{\partial z} = \frac{\partial C}{\partial x} ; \frac{\partial B}{\partial z} = \frac{\partial C}{\partial y}$$

⚠ Pour une forme diff :  $\int_M^N \delta W = W_{MN}$  qui dépend du chemin

On appelle "énergie interne"  $U$  d'un système l'énergie  $U = E - (E_{c,macro} + E_{potentielle,ext})$

le plus souvent "cste"

Notation:  $\int_M^N dU = \Delta U$

par exemple  $\int_M^N dU = \Delta U = U(N) - U(M) = W_{MN} + Q_{MN}$

Rem:  $\delta Q = xdy - y^2 dx$  par ex. et  $\delta W = ydx + y^2 dz \Rightarrow dU = xdy + ydx = d(xy)$

Par la suite, il ne faudra pas confondre, en toute rigueur,  $U$  et  $E$  car seule l'énergie mécanique totale  $E$  est considérée ici comme conservative. Malgré tout, les systèmes que nous étudierons le plus souvent vérifieront une énergie cinétique macroscopique nulle et une énergie potentielle extérieure nulle ou négligeable ( $U = E$ ). L'énergie interne  $U$  est constituée par :

- l'énergie cinétique microscopique est  $E_{c,micro} = E_{c,total} - E_{c,macro}$
- l'énergie potentielle dont dérivent les forces intérieures qui sont : les interactions magnétiques et gravitationnelles
- la somme des énergies de masse (relativité) : pour les exemples que nous étudierons, aucune réaction nucléaire ne fera varier l'énergie de masse du système.

On peut écrire le théorème de l'énergie cinétique sous la forme :  $dE_C = \delta W_{op} + \delta W_a + \delta W_p + \delta W_f - \delta W$

donc  $\delta W = \delta W_{piston \rightarrow gaz} = - \delta W_{gaz \rightarrow piston}$

du piston  $\delta W_{op}$  ; poids  $\delta W_p$  ; gaz  $\delta W_a$  ; frottements  $\delta W_f$  ; opération atm ext.  $\delta W$

SYST = { piston }

section S ; déplacement  $dx$  ;  $\vec{F}_{op}$  ;  $\vec{F}_{atm}$  ;  $\vec{F}_{gaz}$  ;  $\vec{f}$  ;  $\vec{g}$

$\delta W = \vec{F} \cdot dx \vec{u}_x$

$\vec{F} = \vec{F}_{op} + \vec{F}_{atm} + m\vec{g} + \vec{f}$  (frottements) avec  $\vec{F}_{atm} = p_a S \vec{u}_x$

en isolant le travail exercé SUR le système  $\delta W = (\vec{F}_{op} + p_a S \vec{u}_x + m\vec{g} + \vec{f}) \cdot dx \cdot \vec{u}_x - dE_C$  donc  $\delta W = (\vec{F}_{op} + p_a S \vec{u}_x + m\vec{g} + \vec{f}) \cdot dx \cdot \vec{u}_x - dE_C$

on veut étudier SYST = { gaz }

$\vec{F}_{op} = F_{op} \vec{u}_x$  ;  $m\vec{g} = mg \vec{u}_x$  ; et  $\vec{f} = -|f| \vec{u}_x = -|f| \frac{\vec{v}}{v}$

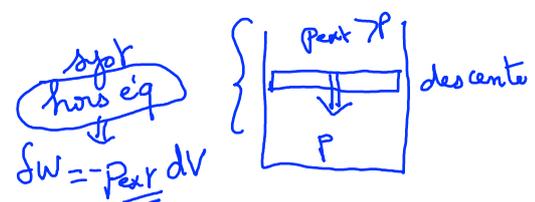
Ici  $f < 0$  (frottements opposés au mouvement) donc  $\delta W = (F_{op} + p_a S + mg) \cdot dx + f \cdot dx - dE_C$  donc  $\delta W = (p_{ext}) S \cdot dx + f \cdot dx - dE_C$ , la pression étant une force par unité de surface.

$F_{ext}$  ;  $m$ : masse du piston

$\delta W = -p_{ext} dV + f dx - dE_C$  ?

On a donc pour le moment  $\delta W = -p_{ext} dV + f \cdot dx - dE_C$  car, le piston descendant, le volume décroît. Si les **frottements** sont **négligeables** ( $f = 0$ ) et si le piston descend **lentement** ( $dE_C = 0$ ), alors  $\delta W = -p_{ext} dV$  ce qui est le résultat classique.

$v \ll c$  ; aussi pour  $v = cste$



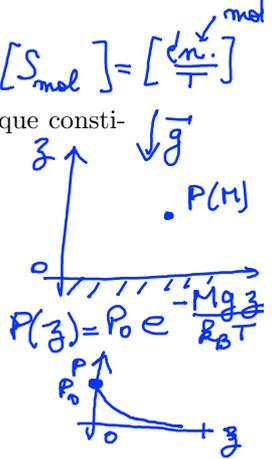
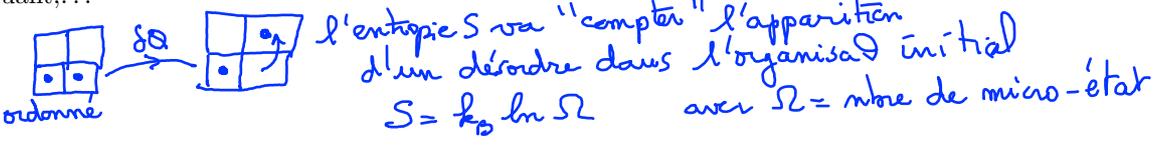
Cas particulier réversible (voir plus loin) :  $\delta W = -pdV$  où  $p$  est LA pression du gaz.

quasi-statique : assez lent pour que des éq. méca (pression) voisins puissent se faire ré- : assez lent ("infinitement lent") pour des éq méca (pression) et thermiques (T).



2. le second principe

On peut définir, pour tout système, une grandeur  $S$ , appelée *entropie*, telle que :  $S$  est *extensive* et *fonction* des paramètres d'état du système :  $T$ ,  $p$ , nombre  $n$  de moles de chaque constituant,...



Sa variation, dans une transformation où l'énergie macroscopique ne varie pas, vérifie :  $dS = \delta S_e + \delta S_p$  pour une transfo élémentaire et  $\Delta S = S_e + S_p$  sur un intervalle quelconque

"S mesure le désordre"  $\rightarrow S(\text{solide}) < S(\text{liq}) < S(\text{gaz})$

**! Enoncé de Prigogine (1950) :**  
 Cet énoncé est l'aboutissement des études réalisées entre 1810 et 1860.  
 " Pour tout système fermé, il existe une fonction des variables d'état, non conservative, appelée ENTROPIE S, telle que sa variation entre deux instants t et t' (t' > t) s'écrit :  $\Delta S = S^e + S^p$  avec  $S^e = \int_{transfo} \frac{\delta Q}{T_{ext}}$  et  $S^p \geq 0$  "

$$\Delta S = S^e + S^p$$

$$dS = \underbrace{\delta S^e}_{\text{entropie échangée avec l'ext}} + \underbrace{\delta S^p}_{\text{entropie produite dans le syst}} \rightarrow \delta S^p \geq 0 \text{ (nul si réversible)}$$

$T_{ext}$  est ici la température imposée au système par l'extérieur, souvent sous la forme d'une source de chaleur.

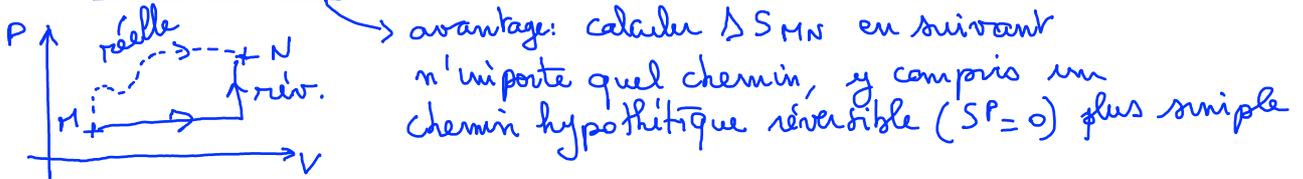
Il faut bien retenir que  $\delta S^e = \frac{\delta Q}{T_{ext}}$  dans le cas général.

$S^p$  est la **production** d'entropie (caractère non conservatif) ; nul pour les transformations réversibles (alors  $\Delta S = S^e = S^e_{rv} = \Delta S^e_{rv}$ )

T : la température thermodynamique, intensive, positive.

$S^e$  : terme d'**échange** d'entropie directement lié à la quantité de chaleur reçue à travers la surface du système étudié.

$dS$  est une **différentielle exacte** :  $dS = \delta S^e + \delta S^p$  (somme de deux formes différentielles)



Remarque : rappelons les définitions essentielles.

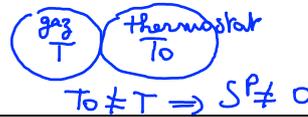
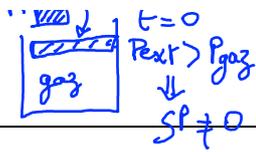
**STOP REVERSIBLE** : suite continue infiniment lente d'états d'équilibres thermodynamiques : c'est dans CE CAS que  $\delta S^e = \frac{\delta Q}{T}$  et  $dS^p = 0$ , et du point de vue mécanique, on a  $\delta W = -p.dV$ . Entre chaque "étapes" de la transformation, on suppose atteint des équilibres thermiques (température) ET mécaniques (pression)

**QUASI-STATIQUE** : transformation suffisamment lente pour que les variables d'état restent bien définies à chaque instant (mais elle peut comporter des frottements par exemple), entre chaque "étapes" de la transformation, on suppose atteint des équilibres mécaniques (pression). On n'a donc a priori que  $\delta W = -p.dV$ . Attention : une adiabatique (voir plus loin) quasi-statique est forcément une adiabatique réversible.

**SPONTANÉE** : **irréversible**. Les transformations chimiques seront classées le plus souvent dans le cas irréversible.

Rem: calcul de  $S^p$  ?

- 1)  $\Delta S = \dots$
- 2)  $S^e = \dots$
- 3)  $S^p = \Delta S - S^e$



**Causes d'irréversibilités :** Des frottements visqueux dans le système donnent lieu à la transformation d'un échange d'énergie sous forme de travail en un échange sous forme de quantité de chaleur. De même, la non-uniformité des grandeurs intensives (densité, pression P, température T, ...) donne lieu à une transformation irréversible : un gradient de concentration donne lieu à un flux de particules, un gradient de pression donne lieu à des turbulences, un gradient de température donne lieu à un flux de quantité de chaleur etc...

Calcul de  $\Delta S$  ? Cas du GP:  $\Delta S_{M,N} = \frac{nR}{\gamma-1} \ln \frac{T_N}{T_M} + nR \ln \frac{V_N}{V_M}$  dans le cas réversible  $\int \gamma = cste$   
 qui vient de:  $dW = nC_{V,mol} dT = \delta W + \delta Q = -pdV + TdS \Rightarrow dS = \frac{pdV}{T} + nC_{V,mol} \frac{dT}{T}$   
 et  $C_{V,mol} = \frac{\gamma R}{\gamma-1}$ , avec  $\gamma = \frac{C_{p,mol}}{C_{v,mol}}$   
 [gaz  $C_{p,mol} = C_{v,mol} + R$ ]

**3. Exemples de bilan d'énergie et d'entropie pour un système ne recevant de travail que des forces de pression**

- Transformations monobares

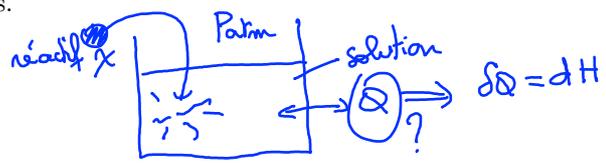
- Monobare quelconque :

par définition, le système est soumis à  $P_{ext} = cste$   
 On a donc, pour une transfo monobare :  $\Delta U = Q - P_{ext} \cdot \Delta V$  soit  $Q = \Delta(U + PV)$  en supposant  $P_{init} = P_{fin} = P_{ext}$   
 En introduisant la fonction enthalpie  $H=U+pV$ , on a :  $\Delta H = Q$  pour un système ne recevant de travail que des forces de pression, qui n'est pas en écoulement, et en transfo monobare telle que  $P_{init} = P_{fin} = P_{ext}$ .

étude de l'échange thermique  $\rightarrow \Delta H = Q$  montre que le choix de la fonction énergétique ( $U, H, G, \dots$ ) permet de ne "voir" qu'un type d'échange avec l'ext.

- Isobare : (mono P + réversible ou quasi-stat)

par déf., la pression du système est constante et égale à  $P_{ext}$   
 Rappel : pour un système qui n'est pas en écoulement, le travail des forces de pression est :  $\delta W = -P_{ext} \cdot dV$   
 On a donc, pour une transformation isobare :  $dU = \delta Q - P \cdot dV$  soit  $\delta Q = d(U + PV) = dH$   
 En introduisant la fonction **enthalpie**  $H=U+pV$ , on a :  $dH = \delta Q_P$  pour un système ne recevant de travail que des forces de pression, qui n'est pas en écoulement, et en transfo isobare. Il est important de passer par l'enthalpie, car elle est accessible expérimentalement lors de réactions de calorimétrie. Une **réaction chimique** soumise à la pression atmosphérique et suffisamment "lente" ou bien adiabatique correspond à ce cas.

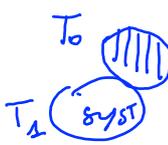


$dH = \delta Q_P$  isobare  
 (Rem:  $\Delta H = Q_P$  ; mono P)

- Transformations monothermes

- Monotherme quelconque :

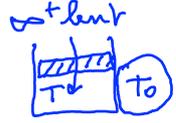
par déf., le système est en contact avec une source de température  $T_{ext} = cste$   
 On a donc, pour une transformation monotherme :  $\delta S_e = \frac{Q}{T_{ext}}$  soit  $\Delta S = \frac{Q}{T_{ext}} + S_p$   
 contact thermique  $\int_{T_0}^{T_1} \frac{1}{T} dT \Rightarrow$  mono T ( $T_0$  unique et constant)  
 équilibre lent de  $T_0$  à partir de  $T_1 \Rightarrow cste$



$\Delta S = S^p + S^e \rightarrow \int \frac{\delta Q}{T_{ext}} = \frac{Q_{rév}}{T_{ext}}$

- Isotherme :

par déf., la température du système est constante et égale à  $T_{ext}$   
 On a donc, pour une transformation isotherme :  $dS_e = \frac{\delta Q}{T}$  soit  $dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_p$   
 (le système est)  $T = T_{ext} \rightarrow (T = T_{ext} \text{ du syst.})$   
 éq. à tout instant  $\Rightarrow$  cas isotherme  $\Leftrightarrow T = T_0 \forall t \Rightarrow$  échange réversible de Q  $\Rightarrow \Delta S_{rév} = \frac{Q_{rév}}{T}$   
 $S^p = 0$



**Transformations monothermes et monobares : la fonction G**

→ une n<sup>ème</sup> énergie, comme U et H

Monotherme et monobare quelconque, avec  $P_{init} = P_{fin} = P_{ext}$  et  $T_{init} = T_{fin} = T_{ext}$

On a :  $S_{cr} = \Delta S - \frac{Q}{T_{ext}}$  et  $Q = \Delta H$  soit  $-T_{ext} \cdot S_p = \Delta H - T_{ext} \cdot \Delta S = \Delta(H - TS)$  puisque  $T_{init} = T_{fin} = T_{ext}$ .

Or  $S_p > 0$ ; donc  $\Delta(H - TS) < 0$

Cas classique d'une réaction

$$S_p = \Delta S - \frac{Q_{rev}}{T_{ext}}$$

$$H_f - H_i - T_{ext}(S_f - S_i) = (H_f - \frac{T_{ext} S_f}) - (H_i - \frac{T_{ext} S_i})$$

$$-T_{ext} S_p = \Delta(H - TS)$$

Isotherme et isobare

On a :  $\delta S_p = dS - \frac{\delta Q}{T}$  et  $\delta Q = dH$  soit  $-T \delta S_p = dH - T dS = d(H - TS)$

Or  $\delta S_p \neq 0$ ; donc  $d(H - TS) \neq 0$

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta W_p = -p_{ext} dV \Rightarrow \delta W_p = -pdV \\ T_{ext} (\delta S - \delta S_p) \Rightarrow \delta Q = T dS \end{array} \right.$$

Bilan:  $\Delta(H - TS) \leq 0$  selon le cas

$$dU = \delta Q + \delta W_p + \delta W_{autres}$$

Rem:  $d(H - TS) = dG = d(U + PV - TS) = \delta Q + \delta W_p + \delta W_{autres} + PdV + VdP - TdS - SdT$   
 $= 0 + 0 + \delta W_{autres} + VdP - SdT$   
 $= 0 + \delta W_{autres} + 0$   
 ↑ isoP, isoT

On définit l'enthalpie libre G du système par  $G = H - TS$

**4. Thermochimie : liens avec les effets thermiques**

Remarque importante : les conditions standards correspondent à la pression atmosphérique et une température de 25°C.

$$p = P_{atm} = 1013 \text{ kPa} = 1,013 \text{ bar}$$

$$T = (273,15 + 25) \text{ K}$$

Δp: conditions "normales":  $\begin{cases} P = 1 \text{ bar} \\ T = 273,15 \text{ K} \end{cases}$

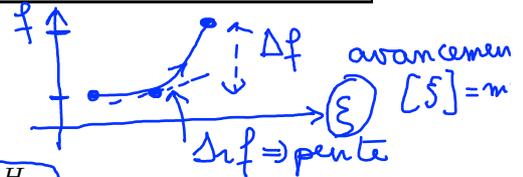
definition

Pour une fonction f, la notation  $\Delta_r f$  correspond à une

grandeur "de réaction"  $\Delta_r f = \left(\frac{\partial f}{\partial \xi}\right)_{T,P \text{ cstes}}$

⚠  $\Delta f \neq \Delta_r f$  (ils n'ont pas les m<sup>êmes</sup> dimensions)

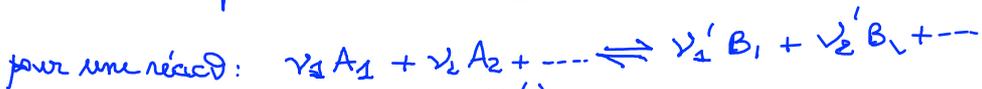
$$J = [\Delta H] \neq [\Delta_r H] = \text{J/mol}$$



Pour l'enthalpie, nous pouvons montrer que

$$\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{P,T} = \sum_{\text{espces } i} \pm \nu_i H_i$$

enthalpie de réacd



$$\begin{cases} dn(B_1) = \nu_1' d\xi \\ dn(A_1) = -\nu_1 d\xi \end{cases}$$

dH extensive  $\Rightarrow dH = \sum_i (-\nu_i H_i + \nu_i' H_i')$   
 réactifs                      produits  
 →  $H_i$  et  $H_i'$  sont les enthalpies molaires des espèces (J/mol)

**Grandeurs standard de réaction :**

On définit une grandeur standard quand toutes les espèces sont dans l'état standard :

$$\Delta_r H^\circ = \left(\frac{\partial H^\circ}{\partial \xi}\right)_{P,T} = \sum_{\text{espces } i} \nu_i H_i^\circ \leftarrow \text{standard}$$

ou 0

calculé dans les conditions standard ≠ condit<sup>ions</sup> de l'expérience

Utilité: tables des  $H_i^\circ \rightarrow \Delta_r H^\circ \text{ réacd} \rightarrow \Delta_r H$  pour T et P de l'exp.

**Lois de KIRCHOFF** : elles résument l'influence de la température T sur les grandeurs standard. Pour U et surtout pour H, on peut écrire  $\frac{d}{dT} \Delta_r H^o(T) = \Delta_r c_{P,mol}^o = \sum_i \pm \nu_i c_{P,mol}^o$

Relation entre  $\Delta_r H^o$  et  $\Delta_r U^o$  : pour une phase liquide, il y a égalité. Pour une phase gazeuse, on montre que  $\Delta_r H^o(T) = \Delta_r U^o(T) + RT \times \sum_{gaz\ i} \nu_i$

Quel est le **lien entre  $\Delta H$  et  $\Delta_r H^o$** ? En partant de la définition de l'enthalpie standard de réaction, il est clair qu'une intégration donne  $\Delta H = Q_P = \xi \Delta_r H^o$

**Loi de HESS** : quand on ne peut pas déterminer expérimentalement une enthalpie standard de réaction, on dessine un cycle comportant les enthalpies standard de formation des espèces, de changement d'état ou d'ionisation.

(attention : une réaction à plus de 100°C doit faire intervenir le changement d'état de l'eau car l'enthalpie standard de réaction à 25°C = 298K suppose de l'eau liquide)

## EXEMPLES

Température de flamme :

On fait réagir  $\text{H}_2$  et  $\text{O}_2$  en proportions stoechiométriques.

Connaissant l'enthalpie standard de formation de l'eau gazeuse à 298 K, déterminer la température finale du système en considérant que la réaction est totale et rapide.

En déduire la proportion de  $\text{H}_2$  à introduire pour que la température finale soit de 3252 K

données :  $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{\text{gaz}}) = -241,83 \text{ kJ / mol}$  à 298 K

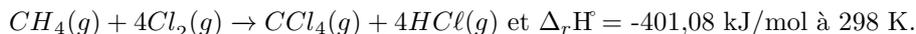
$C_p^\circ(\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$   $\text{H}_2$  :  $27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} T$

$\text{O}_2$  :  $29,96 + 4,18 \cdot 10^{-3} T$

$\text{H}_2\text{O}_{\text{gaz}}$  :  $30,01 + 10,71 \cdot 10^{-3} T$

**Energie de liaison :**

Il est possible d'obtenir du tétrachlorure de carbone à partir du méthane et du dichlore selon la réaction suivante :



Calculer l'enthalpie standard de cette réaction à 650 K

Connaissant les enthalpies standard de formation des composés à 298 K calculer l'enthalpie standard de formation de  $CCl_4$  (g).

En déduire l'énergie de la liaison C-Cl.

déterminer l'enthalpie standard de formation du trichlorométhane (chloroforme)

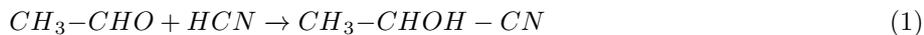
données :  $\Delta H^\circ$  (C-H) = 415 kJ / mol à 298 K

enthalpie molaire de vaporisation du trichlorométhane : 30,4 kJ/mol

composé	$CH_4$ (g)	HCl(g)	H(g)	Cl(g)	C(g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)	-74,6	-92,3	218	121,3	716,7
composé	$CH_4$ (g)	$Cl_2$ (g)	HCl(g)	$CCl_4$ (g)	
$C_p$ (J mol <sup>-1</sup> ) K <sup>-1</sup>	35,71	33,93	29,12	83,51	

**Loi de Hess :**

Le nitrile acrylique est un intermédiaire dans la fabrication de la fibre synthétique Orlon. Il peut être élaboré suivant la réaction :



Quelle est l'enthalpie standard de cette réaction à 25°C ?

On donne les enthalpies standard de formation à 25°C suivantes en kJ mol<sup>-1</sup> :

HCN	-130
éthanal	-166
nitrile acrylique	-1980
CO <sub>2</sub> gaz	-393
H <sub>2</sub> O liquide	-285