

1^{re} Reline version commentée

1^{er} Principe

Il y a conservation de l'énergie.

E_c liée à la vitesse (v)

E_p liée à la position (hauteur)

E_{int} ne se voit pas mais elle dépend de T, V, m, \dots

x Exemple une cuve d'eau T_f et T_c par la même E_{int} .

x Exemple un verre d'eau et un baignon d'eau par la même énergie interne (m est \neq)

La valeur de E_{int} n'est pas mesurable \rightarrow on fonctionne par ΔU

Au labo le ballon est fixe $E_c = 0$ et $E_p = 0$

Donc l'énergie du système est E_{int} .

Pour faciliter on l'appellera U pour différence de l'énergie E . On ne connaît pas sa valeur à un instant. On détermine ses variations.

Comment peut varier U ?

Soit une variation d'agitation interne \rightarrow chaleur

Soit il y a un travail qui est fourni \rightarrow travail

$$\Delta U = W + Q = \Delta E$$

variation
d'énergie
interne

le travail
reçu ou
fourni

l'énergie
sous forme de
chaleur

variation d'énergie
global du système
si $E_c = E_p = 0$

On dit que la variation d'énergie du système se fait sous forme de chaleur ou de travail.

U est une f d'état c'est à dire qu'elle ne dépend que du départ et arrivée

En fonction de la situation il est possible de montrer \neq relation qui permettent d'accéder à \neq grandeurs. Tout l'enjeu de la thermo est là.

I L'ENTHALPIE

I-1 Cas idéal

Pour exprimer l'enthalpie \nearrow on repart du 1^{er} Principe: definit + trad.

$$\Delta E = \Delta E_c + \Delta E_p + \Delta U$$

$$\rightarrow \Delta E_c = 0$$

$\rightarrow \Delta E_p$ négligeable devant ΔU .

$$\Delta E = \Delta U = W + Q$$

La seule force non conservative est la pression

$$W_p = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dV$$

En chimie les réactions sont quasi statiques c'est à dire que P_{ext} et T_{ext} constante et T et P de la réaction à l'équilibre avec l'extérieur: réaction monotherme / monobare c'est un lent équilibre permanent.

$$W \rightarrow - P_{ext} dV$$

$$dU = - P_{ext} dV + \delta Q$$

Δ variation global

d variation infinitésimale

$$\left. \begin{array}{l} \Delta \\ d \end{array} \right\} dU = \Delta U$$

"La petite variation de l'énergie interne est la somme de la petite variation de volume fois la P_{ext} plus la variation de Q ."

Pourquoi δ ? Parce que Q dépend du chemin suivi, comme le travail. Rien et pas d

$$dU = -P_{\text{ext}} dV + \delta Q$$

$$dU + P_{\text{ext}} dV = \delta Q$$

$$d(U + PV) = \delta Q$$

et $P = P_{\text{ext}}$.

$dP = 0$ car quasi-stat

$$d(PV) = VdP + PdV$$

H

Pourquoi H? \Rightarrow HEAT.

"ce qui contient de la chaleur"

chauffer

On nommera

$$U + PV = \text{enthalpie}$$

\Rightarrow en-thalpos
N.B.S.

L'enthalpie est la variation d'énergie interne et le travail des forces de pression qui ont échangé de l'énergie sous forme de chaleur (δQ) avec le milieu extérieur.

$$dH = \delta Q$$

dans le cas où $P_{\text{ext}} = \text{cste}$

$T_{\text{ext}} = \text{cste}$.

Dans l'autre sens: la chaleur échangée avec le milieu extérieur est l'enthalpie qui comprend la variation d'énergie interne et le travail des forces de pression.

De quoi dépend H

T, dans U

lors d'une transformation?

P, dans W

"de Dondou" ξ
#vanermet! \rightarrow

ξ \rightarrow car les molécules changent.

On écrit alors la différentielle totale exacte de l'enthalpie:

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

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

$$= 0 \text{ si } P = \text{cste} = 0 \text{ si } T = \text{cste.}$$

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

$\Delta T + P$
 cste.
 lors d'une réaction
 phase condensée
 cohérent.

Pour simplifier l'écriture. $\left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \Delta_r H$

On appelle cela l'opérateur de Lewis

$$dH = \Delta_r H \cdot d\xi$$

$$dH = \Delta_r H_{(T)}^\circ \cdot d\xi$$

intégré $\Delta H = \int_0^{\xi} \Delta_r H_{(T)}^\circ \cdot d\xi$

$$\Delta H = \Delta_r H_{(T)}^\circ \cdot \xi$$

si $\xi_0 = 0$

Avancement = 0
à $t = 0$ logique.

Or $\Delta H = \int Q$

$$\Delta_r H_{(T)}^\circ \cdot \xi = Q$$

L'énergie libérée ou captée lors d'une transformation chimique est l'enthalpie standard de réaction multipliée par l'avancement de la réaction

Comment on interprète ça? Δ comptate.
pa d'ortho et mol
que PdV

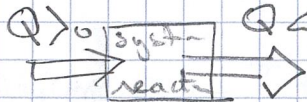
$\times \Delta_r H^\circ$ s'exprime en J.mol⁻¹

C'est un "réservoir" d'énergie. chaque mol rédo
ou libère des joules.

$\times \xi$ avancement de la réaction en mol

$\times Q$ Energie échangée son poe de chaleur
avec le milieu extérieur en J

Si $\Delta_r H^\circ < 0$ alors $Q < 0$ EXOTHERMIQUE

Convention
banque  de l'énergie sort du
système il "perd" de l'énergie
vers l'extérieur donc
on de l'extérieur (nous)
la réaction libère de l'énergie

Si $\Delta_r H^\circ > 0$ alors $Q > 0$ ENDOTHERMIQUE

I.2) Enthalpie non idéal

En première approximation on peut
dire que $\Delta_r H(T) \approx \Delta_r H^\circ(T)$ en solution
aqueuse diluées.

Mais dans le cas ou $\Delta_r H = f(T)$? On reprend
la différentielle totale exacte et on
met pas que $T = \text{cste}$

$$dH = \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T, \xi}}_{P = \text{cste} = 0} dP + \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P, \xi}}_{\substack{\text{Capacite} \\ \text{calorifique}}} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{P, T} d\xi$$

↓
Capacite calorifique T evolue

De la même manière que pour l'enthalpie de réaction

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

$$\text{et } \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P, \xi} \equiv C_p$$

\uparrow
 $A P = \text{cste}$
 $A \xi = \text{cste}$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P, \xi} dT = C_p dT \Rightarrow Q = m C_p \Delta T$$

condition ΔP
 $P = P^0$

Sans réaction la variation d'enthalpie ne dépend que de la capacité calor et du changement d'état. $C_p = C_p^0$

Pour la suite il faut une astuce mathématique pour faire apparaître $\Delta_r H$ et C_p ensemble.

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

on derive H par $\frac{\partial}{\partial \xi}$ et $\frac{\partial}{\partial T}$

On repart de "H":
 Théorème de Schwarz.

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

Strictement équivalent à $\left(\frac{\partial^2 H}{\partial T \partial \xi}\right)_P = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \xi \partial T}\right)_P$

On derive 1 fois par $\frac{\partial}{\partial T}$ et 1 fois par $\frac{\partial}{\partial \xi}$

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

$\underbrace{\hspace{10em}}_{\Delta_r H} \qquad \underbrace{\hspace{5em}}_{\Delta_r} \quad \underbrace{\hspace{5em}}_{C_p}$

$$\frac{\partial}{\partial T} \Delta_r H = \Delta_r C_p \quad \text{on remplace} \quad \left(\frac{\partial}{\partial \xi} \right) = \Delta_r$$

Si $P = P_0$
 $\Delta_r H = \Delta_r H^0$

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H}{\partial T} \right)_P = \Delta_r C_p$$

$$\frac{d}{dT} \Delta_r H^0(T) = \Delta_r C_p^0(T)$$

On intègre cette expression pour obtenir la loi de Kirchhoff entre T_1 et T_2

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

$$\Delta_r H^0_{T_2} - \Delta_r H^0_{T_1} = \Delta_r C_p^0 (T_2 - T_1)$$

$$\Delta_r H^0_{T_2} = \Delta_r H^0_{T_1} + \Delta_r C_p^0 (T_2 - T_1)$$

Tous souvent on a les valeurs à $T = 298 \text{ K}$.
 et on cherche à $T_2 > 298 \text{ K}$.

$$\Delta_r H^0_T = \Delta_r H^0_{298} + \Delta_r C_p^0 (T - 298)$$

Loi de Kirchhoff

$$\Delta_r C_p^0(T) = \sum_i \nu_i C_{p,i}^0(T)$$

On suppose que $C_p = \text{cste}$ sur l'intervalle

La capacité calorifique total est égale à la somme des capacités

$\Delta_r C_p^\circ$ Traduit la variation d'enthalpie avec T° .

$\Delta_r C_p^\circ > 0$ alors $\Delta_r H^\circ$ augmente quand T augmente

Dans certains cas C_p varie avec T :

$$C_p^\circ(T) = a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i \frac{1}{T^2} \dots \quad (\text{DL})$$

On intègre Kirchhoff avec le polynôme à l'ordre

① $\Delta_r H^\circ$ devient.

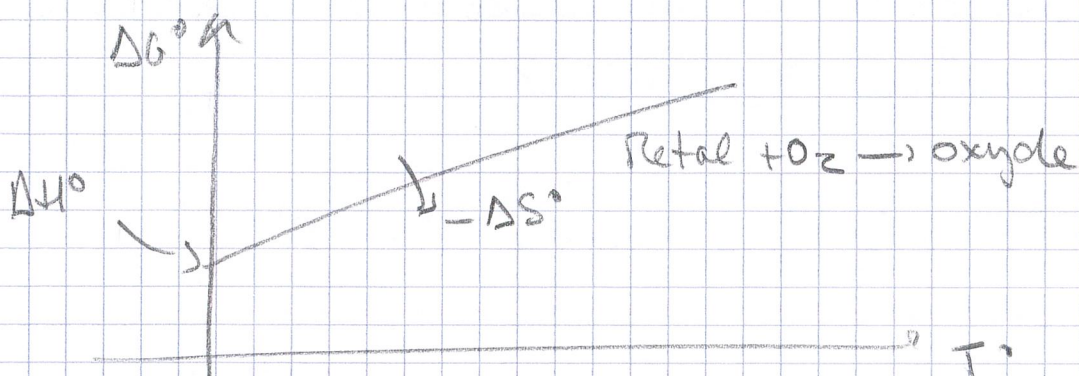
$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T_0) + a(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2)$$

I.3 L'Approximation d'Ellingham

Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham

ΔH varie peu avec T donc on néglige Kirchhoff et les capacités thermiques

Diagramme d'Ellingham:



Reserve aux réactions roles solide ou gaz

—, métallurgie

—, solide + gaz.

II. Le Potentiel chimique avec le 1^{er} Principe

$$dU = \delta Q + \delta W \quad \text{or} \quad \delta W = -pdV.$$

$$dU = TdS - pdV \quad \delta Q = TdS \quad (\text{2nd Principe})$$

rv après

"Tu doit Savoir mais par deriving"

En système fermé = sans échange l'énergie interne ne vient que de Q et W.

Pas le système ouvert il y a échange de matière.

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, m_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, m_i} dV + \sum_i^N \left(\frac{\partial U}{\partial m_i} \right)_{V, S, m_j} dm_i$$

$$dU = \underbrace{T}_{\text{"}} dS - \underbrace{p}_{\text{"}} dV + \sum_i \mu_i dm_i$$

En Système ouvert il faut ajouter le potentiel des espèces:

dans le

$$dU = TdS - pdV + \sum_i^N \mu_i dm_i$$

calcul de conservation de l'énergie interne.

