

C1: Échanges d'énergie dans un Σ en réaction chimique.

Objectif: Caractériser ces échanges causés par 1 réac^o chimique.

1) Description d'un Σ physico-chimique

Échanges possibles à travers l'enveloppe : Énergie (W ou Q)
Matière

Convention: travail reçu : $W > 0$

travail fourni : $W < 0$

Σ isolé : $\emptyset$ d'échange d'énergie et de matière

Σ fermé : $\emptyset$ d'échange de matière

Σ ouvert : échange les 2.

Caractérisa^o d'un Σ : - nature des constituants

- état physique

- P, T + compo. de chq phase

Grandeurs intensives : indépendantes de n
extensives : dépendantes de n .

Gradeur d'état : donne 1 info sur le Σ

Var. d'état : nbre restreint de gradeurs livrant 1 info suffisante.

Fonc^o d'état : $f(\text{Var. d'état})$

Équa^o d'état : $PV = nRT$.

Condi^o standard : * $P^o = P_{\Sigma \text{ standard}} = 1 \text{ bar}$

* T dans les condi^o standard = $T_{\Sigma \text{ réel}}$

* $C^o = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (se comporte c^o 1 sol^u c^o diluée)

* état lq standard.

Etat standard de référence d'un élément : état standard du corps pur simple, associé à l'élément, stable à T , sous P^o



$\forall T, H \rightarrow H_2(g)$

$N \rightarrow N_2(g)$

$O \rightarrow O_2(g)$

$Cl \rightarrow Cl_2(g)$

$C \rightarrow C(s, \text{graphite})$

II) Transforma° de Σ physico-chimique

Transforma° : État initial $\rightarrow$ État final

Bilan: "Arrivée - Départ"

Rappel des $\mathcal{C}_{\varphi_2}$:

- MonoT : $T_{ext} = cte$
- IsoT : $T_{\Sigma}^{EI} = T_{\Sigma}^{EF}$
- MonoP : $P_{ext} = cte$
- IsoP : $P_{\Sigma}^{EI} = P_{\Sigma}^{EF}$

$\mathcal{C}_{physique}$: δ changement de la nature des compo. globale du Σ con- espèces servée)

$\mathcal{C}_{chimique}$: Réac° chimiq + changem^t de la nature des espèces.

$$IsoV : V_{\Sigma}^{EI} = V_{\Sigma}^{EF}$$

Varia° de gdeurs d'état

$$\Delta_{\rightarrow 2} \Gamma_x = \Gamma_x^{(2)} - \Gamma_x^{(1)} \rightarrow \text{INDÉPENDANT DU CHEMIN SUIVI.}$$

But de la TC : prendre le chemin le + simple.

1^{er} PRINCIPE de la THERMODYNAMIQUE pour un Σ macroscopiq^{nt} au repos. Pour tout Σ , il existe une fonction d'état extensive notée U appelée énergie interne, tq pour un Σ fermé :

$$\Delta U = W + Q$$

$$dU = \delta W + \delta Q$$

Enthalpie: Gdeur énergétique CONSTRUITE pour simplifier l'étude de Σ en $\mathcal{C}_{isoP}$ ou mon_P

III) Lien 1^{er} gdeurs énergétiques et réac° chimiq.

$$\text{Avancement : } \xi(t) = \frac{n_i^{(t)} - n_i^{(EF)}}{\nu_i}$$

Gdeurs molaires et de réac° : comment les gdeurs d'état ext. st modifiées si la compo. du Σ varie ?
 $\Rightarrow$ on dérive les GE par rapport à n .

Soit Z une GE ext, Z_m la gdeur molaire associée.

Identité d'Euler

Corps pur

Mélange de composés A_i

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

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

$$Z = \sum_i n_i Z_{m,i}$$

Grandeur de réaction

Z grandeur d'état extensive

$$\Delta_r Z = \left(\frac{\partial Z}{\partial \xi} \right)_{T, p} \quad \text{et} \quad \Delta_r Z = \sum_i \nu_i Z_{m,i}$$

En standard

$$\Delta_r Z^\circ = \sum_i \nu_i Z_{m,i}^\circ \quad \text{et} \quad \Delta_r Z^\circ = \left(\frac{\partial Z^\circ}{\partial \xi} \right)_T$$

Grandeur molaire partielle standard relative au composé i :

$$Z_{m,i}^\circ = \left(\frac{\partial Z_{m,i}^\circ}{\partial n_i} \right)_{T, n_j \neq i}$$

On peut écrire : $\int_{EI}^{EF} \Delta_r Z^\circ d\xi = \Delta_r Z^\circ \int_{EI}^{EF} d\xi = \Delta_r Z^\circ$

Justifiée : Les grandeurs[°] du Σ° se comportent c^o des corps pur en juxtaposition $\Rightarrow \Delta_r Z^\circ$ indépendant de la composi^o du Σ .Petit écart entre H° et $H^{\text{réel}}$ et U° et $U^{\text{réel}}$, on admet donc que $H^\circ \approx H^{\text{réel}}$ et $U^\circ \approx U^{\text{réel}}$

Bilan :

 Σ°

$$\Delta_r Z^\circ = \sum_i \nu_i Z_{m,i}^\circ$$

$$\Delta Z^\circ = \xi \Delta_r Z^\circ$$

 $\Sigma^{\text{réel}}$

$$\Delta_r Z = \sum_i \nu_i Z_{m,i}$$

$$\Delta Z \neq \xi \Delta_r Z$$

EXCEPTIONS : $\Delta H = \xi \Delta_r H^\circ = Q_p$ à $T = cte$

$$\Delta U = \xi \Delta_r U^\circ = Q_v \text{ a}$$

A retenir : $\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r U^\circ(T) + RT \sum_{\text{gaz}} \nu_i$

(Espèces g) IMPORTANTES)

Capacité calorifique à X constant : énergie à fournir au Σ , à X constant, pour augmenter sa température d'1 K.

$$c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, m_i}$$

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

Idem en molaire : on fournit l'énergie à 1 mol du Σ .

$$C_{v, m_i} = \left(\frac{\partial c_v}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j \neq i}$$

$$C_{p, m_i} = \left(\frac{\partial c_p}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i}$$

Types de réactions à connaître :

$n_i \Delta_{\text{état}} H^\circ(i, T) \rightarrow \text{CHANGEMENT D'ÉTAT}$ ($\text{état} = \text{fus}, \text{sub}, \text{vap}$)

On met un - si la transform^o se fait ds l'autre sens.

$\xi \Delta_r H^\circ(T) \rightarrow \text{RÉACTION CHIMIQUE}$

On indique toujours l'équation de la réac^o

$\int_{T_1}^{T_2} \sum_i n_i C_{p, m_i} dT \rightarrow \text{CHANGEMENT DE TEMPÉRATURE}$

⚠ aux quantités de matière et aux états physiques des espèces lors de l'utilisation de $C_{p, m}$.

Calcul d'un $\Delta_r H^\circ(T)$ à partir des $\Delta_f H^\circ$:

$$\Delta_r H^\circ(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ(A_i, T)$$

Si les espèces sont ds leur état^o de réf, $\Delta_f H_i^\circ = 0$.

A retenir:

< 0 si EXO

$$\Delta H = Q_p = \sum_{\substack{> 0 \\ \text{ENDO}}} \Delta_r H^\circ(T) \quad \begin{matrix} < 0 \text{ si EXO} \\ > 0 \text{ si ENDO} \end{matrix}$$

Réactifs $\rightarrow$ Produits

C modélisées par C adiabatiques:

Adiabatique + IsoV = Explosion $\rightarrow T_{\max} = T_{\text{explosion}}$ Adiabatique + IsoP $\Rightarrow T_{\max} = T_{\text{flamme}}$

Loi de KIRCHHOFF:

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

Loi valable seulement en l'absence de changement d'état

$$\Delta_r C_p^\circ = \sum_i \nu_i C_{p,i}^\circ$$

Si $\Delta_r C_p^\circ = \text{cte}$, on peut écrire $\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \Delta_r C_p^\circ(T_1) [T_2 - T_1]$.

$\exists$ 2 modèles courants : - Approximation d'ELLINGHAM: $\Delta_r C_p^\circ(r) = \text{cte} = 0$
 $\rightarrow$ "L'enthalpie standard de réaction est indépendante de"

- Modèle "affine" $\Delta_r C_p^\circ(T) = \text{cte} \neq 0$.

Chapitre 2: Evolu° spontanée d'1 Σ en réac° Iq.

2nd - PRINCIPLE de la THERMODYNAMIQUE: Pour tout Σ fermé, il existe une fonction d'état extensive appelée entropie (S en $J \cdot K^{-1}$) telle que

$$dS = \delta S_e + \delta S_c$$

$$\Delta S = S_e + S_c$$

Rmq: $\delta S_e = \frac{\delta Q}{T_{ext}}$

$\delta S_c = 0$ si Réversible.

$\delta S_c = 0$ si Quelconque d'un Σ isolé.

$\Delta S = S_c$ si Padiabatique

$\Delta S = 0$ si Pisentropique

Potentiel thermodynamique pour des Σ en réac° Iq.

$\mathcal{C}_{iso V, mono T, \emptyset W_{utile}}$

$\mathcal{C}_{mono P, mono T, \emptyset W_{utile}}$

$$\rightarrow F^\circ = U - T_{ext} S$$

$$G^\circ = U + P_{ext} V - T_{ext} S$$

$$F = U - T_\Sigma S \quad (\text{ENERGIE LIBRE})$$

$$G = H - T_\Sigma S \quad (\text{ENTHALPIE LIBRE})$$

Si éq. thermo-méca, alors $F = \text{potentiel thermo}$

Si on est le 2nd état thermo-méca, G est LA fct pour l'étude du Σ Iq.

Identités thermo: **A connaître!** (Valables pour un Σ fermé et une compo invariable)

$$dU = T dS - P dV$$

$$dF = -P dV - S dT$$

$$dH = T dS + V dP$$

$$dG = V dP - S dT$$

Relation de Gibbs-Helmholtz

$$\left(\frac{\partial G/T}{\partial T} \right)_P = -\frac{H}{T^2}$$

Potentiel chimique : grandeur nécessaire pour prévoir l'évolu° d'1 Σ liée à la réac° Σq .

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} = G_{m,i}(T, P, n_j \neq i)$$

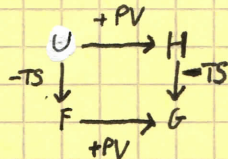
$$G = \sum_i n_i \mu_i \quad (\text{Identité d'Euler}) \quad G = \text{grandeur extensive.}$$

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dF = -PdV - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$



$\square$: COMPO FIXE

Variable si : Σ fermé + compo invariable

Expression du potentiel chimique :

$$\mu_i(T, P, n_j) = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$$

$$\mu_i(T, P, G) = \mu_i^{\circ\infty} + RT \ln a_i$$

Loi de Raoult pour une solution liquide de N composants :

$$P = \sum_{i=1}^N P_i \quad \text{avec } P_i = x_i \times P_i^{\text{sat}}$$

P : pression totale du mélange

x_i : fraction molaire de i dans le mélange

P_i^{sat} : pression de vapeur saturante de i à T

Chaque constituant doit vérifier 2 rela° qui impliquent que le liq. et sa vap. sont des solui° idéales :

$$\mu_{i(l)}(T, P, x_i) = \mu_{i(l)}^*(P, T) + RT \ln x_i$$

x_i = frac° molaire de i ds la φ liq.

y_i = frac° molaire de i ds la φ vap.

$$\mu_{i(g)}(T, P, y_i) = \mu_{i(g)}^*(P, T) + RT \ln y_i$$

Loi de Henry : Relat° entre P_i et la fraction molaire x_i (l) dans un solvant :

$$P_i = x_i^l \cdot H_i$$

H_i : cte de la loi de Henry spécifique au gaz.

Cette loi mesure la solubilité d'un gaz dans un solvant liq. avec lequel ce gaz est en contact.

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

$$\Delta G = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \Delta_r G d\xi$$

$$\text{D'où : } \Delta_r G(T) = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln Q$$

Relation de Gibbs-Duhem: $VdP - SdT = \sum_i n_i d\mu_i$

Dém: $dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i = \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i$

Rappel sur les unités:

$$G : J \rightarrow G_m (\text{ou } \mu) : J \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$H : J$$

$$S : J \cdot K^{-1} \rightarrow S_m : J \cdot \text{mol}^{-1} K^{-1}$$

$$U : J$$

$$F : J \cdot \text{mol}^{-1}$$