



COURS DE THERMOCHIMIE

Préparation à l'Agrégation de Physique-Chimie option Chimie

Nicolas LÉVY

2023-2024

Chapitre 1

Outils pour la Thermodynamique Chimique

Ce chapitre a pour objectif d'élaborer les outils nécessaires pour appliquer les lois de la thermodynamique à la chimie. En particulier, on s'intéressera à accompagner la "transition" depuis la thermodynamique physique vers la thermodynamique chimique.

1.1 Vocabulaire

1.1.1 Le système

- **isolé** : n'échange ni énergie, ni matière avec l'extérieur. (calorimètre).
- **fermé** : échange de l'énergie, n'échange pas de matière avec l'extérieur. (appareil à distiller).
- **ouvert** : échange de l'énergie et de la matières avec l'extérieur. (réacteurs en continu dans l'industrie)

En général, les systèmes isolés ou fermés avec les quantités de matières constantes sont étudiés en thermodynamique physique (sans réaction chimique ni échange entre phase). En thermodynamique chimique, les systèmes isolés ou fermés sont avec quantités de matières variables du fait de l'étude dans le cadre d'une réaction chimique.

1.1.2 Évolution à T et P

Pour le chimiste, les transformations étudiées échangent, en général, de l'énergie avec un réservoir parfait de pression et de température. C'est le cas de l'atmosphère par exemple. On notera $T_{ext} = C^{ste}$ et $P_{ext} = C^{ste}$, les température et pression de ce réservoir.

Lorsque la température et la pression du système étudié, en équilibre avec un réservoir parfait, est telle que $T_{ini} = T_{fin} = T_{ext}$ et $P_{ini} = P_{fin} = P_{ext}$, la transformation est dite **monotherme** et **monobare**.

Si, en plus, $T = T_{ext}$ et $P = P_{ext}$ pendant toute la transformation, celle-ci est qualifiée d'**isotherme** et **isobare** (= transformation à T et P constantes). La transformation est alors réversible thermiquement et mécaniquement.

Par la suite, nous nous placerons fréquemment dans le cas idéalisé des transformations isothermes et isobares. En effet, les variations des grandeurs thermodynamiques sont identiques sur les transformations isothermes et isobares d'une part, monotherme et monobare d'autre part, entre deux états extrêmes identiques d'équilibre de température et de pression du système avec l'extérieur.

1.1.3 Paramètres

- **intensifs** : paramètres ne dépendant pas de la quantité de matière présente (T, P, densité, x_i ...)
- **extensifs** : paramètres dépendant de la quantité de matière présente (V, énergies, entropie ...)

1.2 Principes de la thermodynamique

1.2.1 Premier principe

Énoncé :

Le premier principe introduit la fonction U (=énergie interne). Il existe une fonction d'état U telle que pour tout système donné subissant une transformation :

$$dU = \delta q + \delta w$$

$$\Delta U = Q + W$$

C'est un principe de **conservation**

1.2.2 Second principe

Énoncé :

Le second principe introduit la fonction S (=entropie). Il existe une fonction d'état S telle que pour tout système donné subissant une transformation :

$$dS = \delta_e S + \delta_i S$$

$\delta_e S$ est l'entropie d'échange, due à l'existence de transferts thermiques :

$$\delta_e S = \frac{\delta Q}{T_{ext}}$$

où δQ est le transfert thermique reçu à travers la paroi limitant le système de l'extérieur et T_{ext} la température de cette frontière.

Le terme de **création d'entropie** $\delta_i S$ est positif ou nul :

$$\delta_i S \geq 0$$

$\delta_i S = 0$ correspond aux transformations réversibles.

C'est un principe d'évolution

1.3 Expressions différentielles

On se place, à ce niveau du cours, dans le cadre de la thermodynamique physique, c'est à dire dans le cadre de l'étude de transformations sans réactions chimiques.

1.3.1 U

À partir du premier principe $dU = \delta q + \delta w$,

— considérant que seuls les travaux des forces de pression s'exercent soit $\delta w = -P_{ext}dV$

— considérant un chemin **réversible** (U étant une fonction d'état) soit $\delta Q = T_{ext}dS$ (second principe)

on obtient :

$$dU = TdS - pdV$$

Si la transformation est **irréversible**, cette expression reste valable puisque U est une fonction d'état (ne dépendant que de l'état initial et final). Mais, dans ce cas, TdS ne représente plus exactement la chaleur échangée et $-PdV$ n'est plus exactement le travail échangé.

Ceci dit, U n'est pas la fonction la plus adéquate pour l'étude d'une transformation puisqu'elle dépend de S et V . On est donc amené à introduire d'autres fonctions d'état : H, F et G.

1.3.2 H, F et G

Par transformée de Legendre, on peut modifier la dépendance de U en des variables plus adéquates, notamment P et V . On introduit donc :

— la fonction **enthalpie** H : $H = U + PV$

— la fonction **énergie libre** (ou énergie libre de Helmholtz) F : $F = U - TS$

— la fonction **enthalpie libre** (ou énergie libre de Gibbs) G : $G = U - TS + PV$

Par différentiation, on obtient :

$$dH = TdS + VdP$$

$$dF = -SdT - PdV$$

$$dG = -SdT + VdP$$

L'expression différentielle de H montre que cette fonction est plus intéressante que U pour l'étude de systèmes évoluant à P constante; comme cela est souvent le cas en chimie. Également, F est intéressante pour les systèmes évoluant à T et V constante; G pour les systèmes évoluant à T et P constante.

La fonction d'état **enthalpie libre** G sera donc la fonction privilégiée dans le cadre d'études de transformation en chimie.

1.3.3 Relation de Gibbs-Helmoltz

Cette relation importante relie la fonction enthalpie libre G à la fonction enthalpie H :

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

Démonstration :

$$\left(\frac{\partial(G)}{\partial T} \right)_P = -S$$

Or, $G = H - TS$ donc :

$$G = H + T \left(\frac{\partial(G)}{\partial T} \right)_P$$

en divisant par T^2 on obtient la relation ...

1.4 Condition d'évolution et d'équilibre

L'étude est restreinte au cas d'un système évoluant à **température et pression fixée**.

La différentielle de l'enthalpie libre G s'écrit après application du premier et second principe de la thermodynamique :

$$\begin{aligned} dG &= d(U + PV - TS) \\ &= T_{ext}dS - P_{ext}dV - T_{ext}\delta_i S + pdV + VdP - TdS - SdT \end{aligned}$$

En tenant compte de l'évolution à température constante ($dT = 0$) égale à celle de l'extérieur ($T = T_{ext}$) et à pression constante ($dP = 0$) égale à celle de l'extérieur ($P = P_{ext}$), l'expression de l'enthalpie libre s'écrit :

$$dG = -T_{ext}\delta_i S$$

L'application du second principe dans ces conditions montre que l'évolution d'un système sous pression et température fixées s'effectue avec décroissance de l'enthalpie libre. Le système atteint un état d'équilibre quand dG devient nulle ; G a alors atteint sa valeur **minimale**.

$$dG \leq 0 ; \text{ à l'équilibre } dG = 0 \text{ et } G \text{ est minimale}$$

NB : Pour un système évoluant à T et V constantes, on obtient $dF = -T_{ext}\delta_i S$. L'énergie libre F est donc minimale lorsque le système atteint l'état d'équilibre.

Chapitre 2

Le Potentiel Chimique

En thermodynamique chimique, on étudie l'aspect énergétique d'une réaction chimique qui dépend des quantités de matières n_i des constituants. On est donc amené à introduire la quantité de matière comme variable extensive du système, en plus des variables canoniques associées à chaque fonction d'état.

2.1 Différentielles totales

2.1.1 U

Nous considérerons donc l'énergie interne associée aux variables naturelles : $U(S, V, n)$. La différentielle dU s'écrit :

$$\begin{aligned}dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i} dV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_{j \neq i}} dn_i \\ &= TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \\ \text{avec } \mu_i &= \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_{j \neq i}}\end{aligned}$$

μ_i est le potentiel chimique de i dans le mélange. C'est en quelque sorte "l'énergie potentielle" du constituant i dans le mélange au cours de la réaction chimique étudiée.

2.1.2 H, F et G

Par transformée de Legendre, on crée des fonctions d'état dépendant de variables adéquates (voir chapitre 1 § 1.3.2). Nous introduisons donc les fonctions $H(S, P, n)$, $F(T, V, n)$ et $G(T, P, n)$

Par différentiation, on obtient :

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_{j \neq i}} dn_i$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} dn_i$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} dn_i$$

Le potentiel chimique μ_i a donc les expressions suivantes :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$$

En pratique, la **fonction enthalpie libre** G est la plus utilisée dans l'étude énergétique des réactions chimiques du fait de sa dépendance en T et P . Ainsi, l'expression de μ_i en fonction de G sera privilégiée.

2.2 Fonctions d'état

L'énergie interne U est une fonction d'Euler de degré 1 par rapport à S , V et n . Autrement dit, elle est extensive linéairement telle que :

$$\begin{aligned} \forall \lambda \in \mathbb{R}, \quad U(\lambda S, \lambda V, \lambda n_i) &= \lambda U(S, V, n_i) \\ \implies U &= \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,n_i} S + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,n_i} V + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_{j \neq i}} n_i \end{aligned}$$

Par conséquent,

$$U = TS - PV + \sum_i \mu_i n_i$$

Nous obtenons ainsi les expressions des fonctions d'état H, F et G :

$$H = TS + \sum_i \mu_i n_i$$

$$F = -PV + \sum_i \mu_i n_i$$

$$G = \sum_i \mu_i n_i$$

C'est cette dernière expression $G = \sum_i \mu_i n_i$ que nous utiliserons principalement en thermodynamique chimique.

2.3 Grandeurs molaires partielles

2.3.1 Dépendance en T et P

Considérons l'expression de la différentielles de l'enthalpie libre :

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

Comme G est une fonction d'état, dG est une différentielle totale exacte et l'application du **théorème de Schwarz** (égalité des dérivées croisées) conduit aux relations suivantes :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, n_i} = - \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_i} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i}$$

Nous introduisons alors l'entropie molaire partielle, notée \bar{S}_i et le volume molaire partielle \bar{V}_i tel que :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, n_i} = -\bar{S}_i \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_i} = \bar{V}_i$$

2.3.2 Relation de Gibbs-Helmoltz

À partir de $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$ et de l'expression $G = H - TS$, nous pouvons écrire la relation entre potentiel chimique, enthalpie molaire partielle et entropie molaire partielle :

$$\begin{aligned} \mu_i &= \bar{H}_i - T\bar{S}_i \\ &= \bar{H}_i + T \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P,n_i} \end{aligned}$$

d'où

$$\bar{H}_i = \mu_i - T \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P,n_i}$$

Et donc,

$$\left(\frac{\partial(\mu_i/T)}{\partial T} \right)_{P,n_i} = -\frac{\bar{H}_i}{T^2}$$

Cette relation constitue la relation de **Gibbs-Helmoltz**. Son importance sera essentielle pour traduire la variation de G donc de μ avec la température T en faisant apparaître les grandeurs (H) de la réaction étudiée.

2.4 Condition d'évolution et d'équilibre d'un constituant i entre plusieurs phases

Considérons un système constitué de plusieurs constituants i (de 1 à N) et de plusieurs phases ($\alpha, \beta, \gamma, \dots$). Globalement le système est fermé, mais un **transfert de matière** est *a priori* possible d'une phase α vers une phase β pour un constituant i quelconque.

On restreint la démonstration à un système évoluant à **T et P constantes** sous **deux phases** : α et β .

L'additivité de l'enthalpie libre des deux phases permet d'écrire :

$$dG = dG_\alpha + dG_\beta$$

Pour chaque phase, nous avons :

$$\begin{aligned} dG_\alpha &= -S_\alpha dT + V_\alpha dP + \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha \\ dG_\beta &= -S_\beta dT + V_\beta dP + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta \end{aligned}$$

L'écriture de la différentielle de l'enthalpie libre conduit à :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta$$

Considérant un transfert de la phase α vers la phase β (et vice versa), la conservation de la matière impose $dn_i^\alpha + dn_i^\beta = 0$. Ainsi, dans le cadre d'une étude à température et pression fixées, nous obtenons :

$$dG = \sum_i (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dn_i^\alpha$$

L'évolution naturelle s'effectue, à température et pression fixées, à **enthalpie libre décroissante** (càd $dG < 0$). Le constituant i passe donc de la phase chimique où son potentiel est le plus élevé vers la phase chimique où il est le plus faible. En effet,

- si $\mu_i^\alpha > \mu_i^\beta$, alors $dn_i^\alpha < 0$ et l'espèce i quitte la phase α
- si $\mu_i^\alpha < \mu_i^\beta$, alors $dn_i^\alpha > 0$ et l'espèce i quitte la phase β

À l'équilibre ($dG = 0$), la coexistence des phases α et β impose donc :

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$$

Chapitre 3

Expressions du Potentiel Chimique : L'essentiel

De manière générale, le potentiel chimique d'un constituant i s'écrit sous la forme :

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

où $\mu_i^{ref}(T, P)$ est le potentiel chimique de référence et a_i l'activité du constituant i .

3.1 Phase Gaz

Toute phase gazeuse sera décrite comme un **mélange parfait de gaz parfaits** pour laquelle la pression partielle de chaque constituant i est proportionnelle à la quantité de matière de celui-ci et donc le potentiel chimique s'écrit sous la forme :

$$\mu_{i,g}(T, P) = \mu_{i,g}^0(T) + RT \ln\left(\frac{P_i}{P^0}\right)$$

où $\mu_{i,g}^0(T)$ est le potentiel chimique standard à la pression standard $p^0 = 1 \text{ bar}$.

3.2 Phase Condensée

En général, nous considérons les phase condensée comme **incompressible**. Du coup, nous négligeons les effets de la pression sur le potentiel chimique d'une phase condensée.

Lorsque les effets de la pression ne peuvent être négligés, dans le cas des **phénomènes d'osmose** par exemple, le potentiel de référence s'écrit alors :

$$\mu_i^{ref}(T, P) = \mu_i^0(T) + \int_{P^0}^P \bar{V}_i dP$$

3.2.1 Constituant majoritaire - Solvant

C'est le cas rencontré pour le solvant dans le cas de solutions (aqueuse ou autres) diluées ou pour le métal très majoritaire dans un alliage. Si l'espèce est pure, une bonne expression du potentiel chimique est donnée par la relation :

$$\mu_{i,l}(T) = \mu_{i,l}^{0,*}(T) + RT \ln(x_i)$$

où $\mu_{i,l}^{0,*}(T)$ est le potentiel chimique standard du corps pur i . Le symbole * rappelle que la référence choisie est le solvant.

3.2.2 Constituant minoritaire - Solutions diluées

La composition de la phase est exprimée soit en terme de concentration volumique molaire, soit en fraction molaire. Si les solutions sont suffisamment diluées, le potentiel chimique d'un soluté i peut s'écrire :

$$\mu_{i,l}(T) = \mu_{i,l}^{0,\infty}(T) + RT \ln(x_i)$$

Le symbole ∞ rappelle que la référence choisie est la solution "infiniment" diluée.

3.3 Limitation : Écart à l'idéalité

Les expressions sont valables pour des corps soit presque purs (cas d'un constituant très majoritaire), soit très dilués (cas des solutés en solutions très diluées). Mais, dans bien des cas, on s'écarte de ce cas **idéal** lors de l'étude thermodynamique.

Nous sommes alors amené à introduire un terme correctif au potentiel chimique idéal décrit ci-dessus sous la forme :

$$\mu_i = \mu_i^{ideal} + RT \ln(\gamma_i)$$

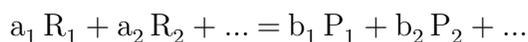
Chapitre 4

Équilibre Chimique

4.1 Évolution d'un système en réaction chimique

4.1.1 Avancement de la réaction

Considérant l'équation de réaction chimique suivante,



nous introduisons les **nombre**s stoechiométriques algébriques ν_i tels que :

$$\begin{aligned} \nu_i &= -a_i & \text{si } i \text{ est un réactif} \\ \nu_i &= b_i & \text{si } i \text{ est un produit.} \end{aligned}$$

Nous désignerons par $n_{i,0}$, le nombre de moles du constituant i à l'instant initial et par n_i , le nombre de moles du même constituant à un instant t . Par définition, l'**avancement de la réaction** (ou **variable de De Donder**) à l'instant t , notée ξ , s'écrit :

$$\forall i : \quad \xi = \frac{n_i - n_{i,0}}{\nu_i}$$

$$\forall i : \quad n_i = n_{i,0} + \nu_i \xi \quad \Longrightarrow \quad dn_i = \nu_i d\xi$$

Ainsi, lorsque le sens de la réaction a lieu dans le sens $G \longrightarrow D$, alors $d\xi > 0$ et réciproquement, $d\xi < 0$ pour une réaction dans le sens $D \longrightarrow G$.

SCHEMA $G = D$ avec $d\xi > 0$ et $d\xi < 0$

4.1.2 Conditions d'évolution et d'équilibre

Comme étudié dans les chapitres précédents, l'évolution spontanée d'un système à température et pression constant, se traduit par une **diminution de G** , c'est à dire $dG < 0$ ($dG = 0$ à l'équilibre).

En introduisant la variable de De Donder, dG s'écrit :

$$dG = \sum_i \mu_i \nu_i d\xi = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} d\xi$$

En notant $\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i \mu_i \nu_i$, la condition d'évolution à T et P constante donne :

- pour un $d\xi > 0$, $dG < 0$ si $\Delta_r G < 0$;
- pour un $d\xi < 0$, $dG < 0$ si $\Delta_r G > 0$;

$\Delta_r G$ est appelé **l'enthalpie libre de réaction**. Nous définissons également **l'affinité chimique \mathcal{A}** telle que :

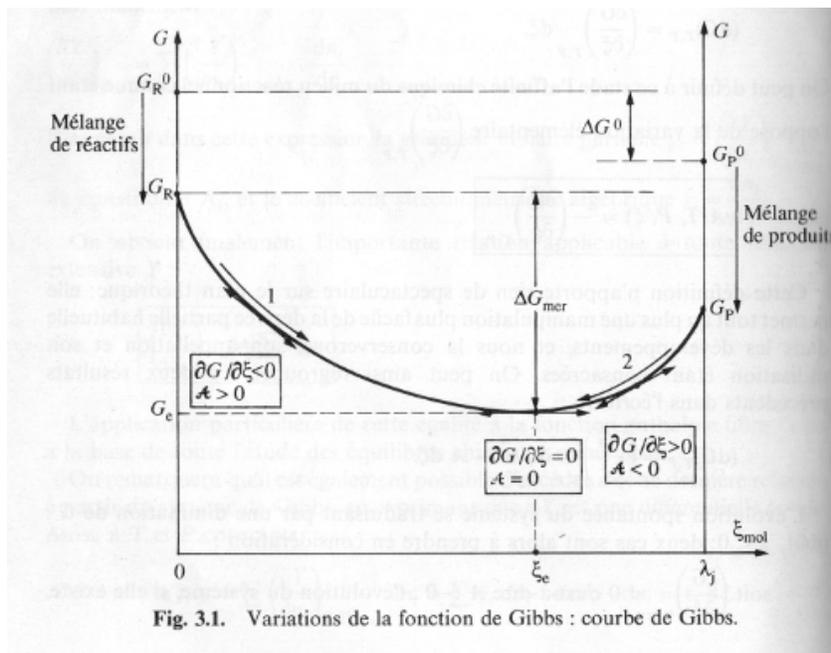
$$\mathcal{A} = - \sum_i \nu_i \mu_i = -\Delta_r G$$

Autrement dit,

SCHEMA $G = D$ avec $\Delta_r G > 0$ et $\Delta_r G < 0$

NB : Dans le cas de l'étude de l'évolution d'un système isotherme et isochore (T et V constant), nous utilisons la fonction d'état F en introduisant $\Delta_r F = \left(\frac{\partial F}{\partial \xi} \right)_{T,V} = -\mathcal{A}$

Une courbe caractéristique des variations de G en fonction de ξ , pour un système réactionnel évoluant vers un état d'équilibre, est représentée ci-dessous. Nous remarquons que, quel que soit l'état initial du milieu, l'état d'équilibre chimique est unique, correspondant au **minimum de la fonction enthalpie libre G** , soit $\Delta_r G = 0$



4.2 Constante d'équilibre

Considérant les approximations détaillées au chapitre précédent, l'expression du potentiel chimique d'un participant à une réaction chimique est de la forme générale :

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln(a_i)$$

Nous avons établi également :

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

En utilisant l'expression générale des potentiels chimiques :

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \sum_i \nu_i \mu_i^0 + RT \sum_i \nu_i \ln(a_i) \\ &= \sum_i \nu_i \mu_i^0 + RT \Pi_i (a_i^{\nu_i}) \end{aligned}$$

Nous introduisons, de façon logique, la grandeur $\Delta_r G^0$ appelée **enthalpie libre standard de réaction** telle que :

$$\Delta_r G^0 = \sum_i \nu_i \mu_i^0$$

Lorsque l'équilibre est atteint, $\Delta_r G = 0$, les activités des différents participants à la réaction chimique prennent une valeur particulière, notée a_i^{eq} et vérifient :

$$\sum_i \nu_i \mu_i^0 + RT \Pi_i ((a_i^{eq})^{\nu_i}) = 0$$

$$\Pi_i ((a_i^{eq})^{\nu_i}) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right)$$

La grandeur sans dimension $\exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right)$ est notée de façon plus condensée K_T^0 , ne dépend que de la température et est appelée **constante d'équilibre standard**. On retiendra les expressions suivantes :

$$\Delta_r G^0 + RT \ln(K_T^0) = 0$$

$$K_T^0 = \Pi_i ((a_i^{eq})^{\nu_i})$$

4.3 Déplacement d'équilibre

4.3.1 Loi de modération

Lorsqu'un système est en équilibre stable, toute modification d'un facteur d'équilibre provoque une réaction qui tend à s'opposer à cette modification.

- Addition ou élimination d'un réactif ou d'un produit à P et T constantes : déplacement dans le sens qui tend à s'opposer à l'addition ou à l'élimination
- Dilution ou addition d'un gaz inerte à P et T constantes : par dilution le système évolue dans le sens de l'augmentation du nombre de particules.
- Dilution ou addition d'un gaz inerte à V et T constants : pas de déplacement
- Augmentation de la pression totale en phase gazeuse : le système évolue dans le sens qui fait diminuer la pression c'est à dire qui diminue le nombre de moles de gaz (loi de Le Chatelier).

4.3.2 Loi de Van't Hoff : Influence de T sur la constante d'équilibre

L'équation de Gibbs-Helmoltz donne :

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_r G^0}{T} \right) = - \frac{\Delta_r H^0}{T^2}$$

or, $\Delta_r G^0 = -RT \ln(K_T^0)$ conduit à la **relation de Van't Hoff** :

$$\frac{d \ln K_T^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

L'effet de la température sur la constante d'équilibre est donc lié au signe de l'enthalpie standard de réaction. Nous distinguons trois cas :

- une réaction qui fournit un transfert thermique au milieu extérieur est qualifiée d' **exothermique** et $\Delta_r H^0$ est **négalif**.
- une réaction qui reçoit un transfert thermique du milieu extérieur est qualifiée d' **endothermique** et $\Delta_r H^0$ est **positif**.
- une réaction qui n'échange pas de transfert thermique avec le milieu extérieur est qualifiée d' **athermique** et $\Delta_r H^0$ est **nulle**.

Chapitre 5

Grandeurs de Réaction

5.1 Définition

5.1.1 Étude générale

Nous rappelons ici quelques points importants à propos des grandeurs de réaction $\Delta_r Z$ où Z est une grandeur extensive associée au système siège d'une réaction chimique :

- $\Delta_r Z$ est une grandeur intensive définie par une opération de dérivation partielle :

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

- $\Delta_r Z$ est définie localement (dépend de ξ)
- l'opérateur Δ_r définit une opération de dérivation partielle à température et pression fixées. En conséquence, les grandeurs $\Delta_r Z$ seront adaptées au calcul de variation de fonction Z pour des transformations conduites à température et pression fixées.
- En utilisant la variable de De Donder (ξ) tel que $dn_i = \nu_i d\xi$, $\Delta_r Z$ s'écrit aussi :

$$\Delta_r Z = \sum_i \nu_i \bar{Z}_i$$

où $\bar{Z}_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$ est la grandeur molaire partielle du constituant i

Considérons une transformation chimique caractérisée par la valeur finale de l'avancement ξ_f . Notons ΔZ la variation de Z entre l'état initial ($\xi = 0$) et l'état final ($\xi = \xi_f$) pour une évolution à T et P constantes :

$$\Delta Z = Z(\xi_f) - Z(\xi = 0) = \int_0^{\xi_f} \left(\frac{\partial Z}{\partial \xi} \right)_{T,P} d\xi = \int_0^{\xi_f} \Delta_r Z d\xi$$

5.1.2 Enthalpie ; entropie et enthalpie libre de réaction

Reprenant les définitions ci-dessus, nous définissons :

— l'enthalpie de réaction

$$\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i \nu_i \bar{H}_i$$

— l'entropie de réaction

$$\Delta_r S = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i \nu_i \bar{S}_i$$

Par manipulation élémentaire des dérivées partielles, l'enthalpie standard de réaction s'exprime :

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S$$

5.1.3 Enthalpie et transfert thermique à P constante

Considérons un système fermé qui transfère soit du volume dV (auquel correspond le transfert d'énergie $-P_{ext}dV$ issu du travail des forces de pression), soit un transfert thermique δQ .

L'écriture différentielle du premier principe donne :

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

L'enthalpie H du système est définie par $H = U + PV$ et sa différentielle s'écrit :

$$\begin{aligned} dH &= d(U + PV) \\ &= -P_{ext}dV + \delta Q + PdV + VdP \end{aligned}$$

Pour un système évoluant à pression constante, à l'équilibre mécanique $P = P_{ext}$,

$$dH = \delta Q$$

ce qui peut s'écrire sous forme intégrale : $\Delta H = Q_p$. L'indice p rappelle les conditions à pression constante.

En utilisant les résultats établis précédemment, nous avons :

$$\Delta H = \int_0^{\xi_f} \Delta_r H d\xi$$

Le point important est que, dans de très nombreuses situations (**Gaz Parfait, Phase condensée incompressible**), il est possible d'écrire $\Delta_r H \approx \Delta_r H^0$. C'est à dire que l'effet de la pression est **négligeable** dans l'enthalpie standard de réaction. Ainsi, $\Delta_r H$ est indépendant de ξ et prend une valeur constante à température et pression fixées. Nous obtenons alors :

$$Q_p = \Delta H = \xi_f \cdot \Delta_r H^0$$

Autrement dit, le potentiel chimique des constituants i intervenant dans le système étudié ne dépend que de la température et donc l'enthalpie est fixée par choix de T .

5.2 Grandeurs standard de réaction

L'état standard jouant un rôle particulier pour les composés étudiés, il est intéressant de définir la valeur particulière $\Delta_r Z$ **dans les conditions standard**, ou, plus précisément, pour un système où tous les constituants sont dans leur état standard.

Pour le système ainsi défini, chacune des grandeurs \bar{Z}_i prend la valeur notée $\bar{Z}_i^0(T)$ qui, une fois l'état standard choisi, ne dépend plus que de la température. La grandeur standard de réaction prend alors la valeur :

$$\Delta_r Z^0 = \sum_i \nu_i \bar{Z}_i^0$$

$\bar{Z}_i^0(T)$ est la grandeur molaire correspondante de i , pris sous l'**état standard** : $P^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.

5.2.1 État standard de référence

Parmi tous les états possibles d'un élément sous $P^0 = 1 \text{ bar}$ et $T \text{ K}$, il en est particulièrement important, car il sert de référence pour le calcul des enthalpies et enthalpies libres de formation : c'est l'état standard dit **Etat standard de référence** :

C'est, sous $P^0 = 1 \text{ bar}$ et $T \text{ K}$, la phase thermodynamiquement stable de cet élément, dans ces conditions de température et de pression. On parle aussi de variété allotropique stable à T et P^0 .

5.2.2 Entropie standard de réaction

Le calcul de l'**entropie standard de réaction** à une température donnée suppose la connaissance des valeurs numériques des différentes entropies molaires S_i^0 :

$$\Delta_r S^0 = \sum_i \nu_i S_i^0$$

Le troisième principe permet de déterminer l'entropie molaire absolue à partir des mesures de capacités thermiques molaires à pression constante et de chaleurs latentes de changement d'état.

5.2.3 Enthalpie standard de réaction

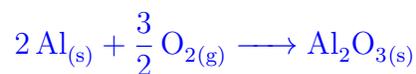
Il n'existe pas pour l'enthalpie, d'équivalent du troisième principe. Il est donc nécessaire de faire un choix d'origine différent. Celui-ci s'appuie sur la distinction entre corps simple et corps composé.

Autrement dit, les $H_i^0(T)$ ne sont pas tabulés car on ne les connaît qu'à une constante près, étant donné qu'on ne mesure que des variations de H (ou de G). Au lieu de tabuler tous les $\Delta_r H^0$ (ou $\Delta_r G^0$), on préfère les calculer à partir des **enthalpies de formation standard** tabulées pour la plupart des composés connus.

Ce sont les grandeurs, notées $\Delta_f H^0(T)$ associées aux réactions de formation des corps purs, dans un état donné sous 1 bar et T K à **partir des corps simples** qui les composent, **pris dans leur état standard de référence à cette température**.

Exemple :

$\Delta_f H_{Al_2O_3,s}^0(T)$ est le $\Delta_r H^0(T)$ de la réaction :



si $T < T_{Al}^{fus}$

Par convention, l'**enthalpie de formation standard** (et l'enthalpie libre de formation standard) **des corps purs**, pris dans leur état standard de référence à T K, sont **nulles**.

Exemple :

si $T < T_{Al}^{fus}$, $\Delta_f H_{Al,s}^0(T) = 0$

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 physique stable en utilisant les réactions de formation.

Nous obtenons donc la relation suivante connue sous le nom de **loi de Hess** :

$$\Delta_r H^0(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0(T)$$

Application : Calorimétrie, Détermination de température de flamme, Combustion...

5.2.4 Enthalpie libre standard de réaction

L'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^0(T)$ à une température donnée, se détermine de deux façons :

— Soit à partir des tables donnant les enthalpies libres standard de formation, auquel cas :

$$\Delta_r G^0(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f G_i^0(T)$$

— Soit à partir des calculs précédents des $\Delta_r S^0$ et $\Delta_r H^0$, auquel cas :

$$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T \cdot \Delta_r S^0(T)$$

L'accès à la valeur de $\Delta_r G^0(T)$ permet de calculer la constante d'équilibre $K^0(T)$ à la température T .

5.3 Influence de la température sur les grandeurs

5.3.1 Enthalpie standard de réaction

Nous étudions la dérivée de l'enthalpie standard de réaction par rapport à la température. Soit :

$$\begin{aligned}\frac{d\Delta_r H^0(T)}{dT} &= \sum_i \nu_i \frac{d\overline{H}_i^0(T)}{dT} \\ &= \sum_i \nu_i \overline{C}_{p,i}^0(T) \\ &= \Delta_r C_p^0(T)\end{aligned}$$

$\overline{C}_{p,i}^0(T)$ représente la capacité thermique molaire partielle à pression constante pour le constituant i pris dans l'état standard.

Les valeurs de ces grandeurs sont tabulées et, ainsi, nous pouvons déterminer comment l'enthalpie molaire standard dépend de la température, si nous en connaissons la valeur à une température donnée. C'est la **première relation de Kirchhoff** :

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

5.3.2 Entropie standard de réaction

Pour déterminer comment l'entropie standard de réaction dépend de la température, nous étudions la dérivée de cette grandeur. Soit :

$$\begin{aligned}\frac{\Delta_r S^0(T)}{dT} &= \sum_i \nu_i \frac{d\overline{S}_i^0(T)}{dT} \\ &= \sum_i \nu_i \frac{\overline{C}_{p,i}^0(T)}{T} \\ &= \frac{\Delta_r C_p^0(T)}{T}\end{aligned}$$

En intégrant cette expression, nous obtenons la **seconde loi de Kirchhoff**

$$\Delta_r S^0(T_2) = \Delta_r S^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r C_p^0(T)}{T} dT$$

5.3.3 Approximation d'Ellingham

L'**approximation d'Ellingham** consiste à négliger la variation de l'enthalpie standard et l'entropie standard avec la température. Elle suppose donc que $\Delta_r C_p^0(T)$ est une grandeur de faible valeur.

Dans ces conditions, l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r G^0(T)$ est **une fonction affine de T**

Il faut impérativement que, dans l'intervalle de température étudié, tous les constituants restent dans le même état physique ; donc hors des températures de changement d'état.

Application : Métallurgie

Chapitre 6

Équilibre Liquide-Vapeur : Plan de Cours

6.1 Pression de vapeur saturante

Définition de P_i^*

6.2 Loi de Raoult, loi de Henry : Cas idéal

6.2.1 Raoult : Constituant majoritaire - Solvant

6.2.2 Henry : Constituant minoritaire - Solutions diluées

6.2.3 Solution idéale : représentation graphique

Diagramme $P - x_i$ dans le cas idéal

6.3 Écart à l'idéalité

6.3.1 Raoult généralisé : Constituant majoritaire - Solvant

6.3.2 Henry généralisé : Constituant minoritaire - Solutions diluées

6.3.3 Solution réelle : représentation graphique

Cas où $k_{H,i} > P_i^*$

Cas où $k_{H,i} < P_i^*$

6.4 Application : ébullioscopie

Chapitre 7

Diagrammes Binaires : Les Essentiels

Ce document présente une synthèse des notions essentielles concernant les diagrammes binaires ; il vous aidera à préparer l'apprentissage du cours en vue de la séance d'exercices. Concernant le contenu détaillé du cours sur les binaires, je vous engage à vous référer aux ouvrages de CPGE disponibles à la bibliothèque : Dunod, Deboeck ou encore H-Prepa.

Nous restreindrons cet essentiel à l'étude des **diagrammes isobares**.

7.1 Notion de Variance

La variance, notée v , est le nombre de paramètres intensifs que peut et doit fixer l'opérateur afin que tous les paramètres intensifs du système soient déterminés à l'équilibre : $v = c + 2 - \phi$ avec :

- c : nombre de constituants indépendants. $c = n - r - r'$ (n , nombre d'espèces différentes en présence ; r , réactions chimiques indépendantes ; r' , contraintes particulières)
- 2 : P et T
- ϕ : nombre de phases

Dans le cadre spécifique des binaires **isobares**, on peut introduire la variance réduite $v' = c + 1 - \phi$ puisque la pression P est déjà fixée.

De façon générale, pour l'étude des mélanges binaires isobares $v' = 3 - \phi$ ($c = 2$ car il n'y a ni réactions chimiques, ni conditions particulières). L'exception est lorsqu'on étudie un binaire sur un azéotrope par exemple.

7.2 Diagrammes binaires isobares liquide-vapeur

Dans un diagramme binaire isobare liquide-vapeur, on représente sur le même graphique deux courbes correspondant à deux abscisses différentes :

- La courbe d'ébullition est la courbe qui donne la température à l'équilibre liquide-vapeur en fonction de la fraction molaire du constituant B en phase liquide : $T = f(x_B^l)$.
- La courbe de rosée est la courbe qui donne la température à l'équilibre liquide-vapeur en fonction de la fraction molaire du constituant B en phase gaz : $T = f(x_B^g)$.

L'allure d'un diagramme binaire dépend beaucoup de la nature du mélange, en particulier des interactions entre les constituants et de leur miscibilité.

7.2.1 Mélange idéal

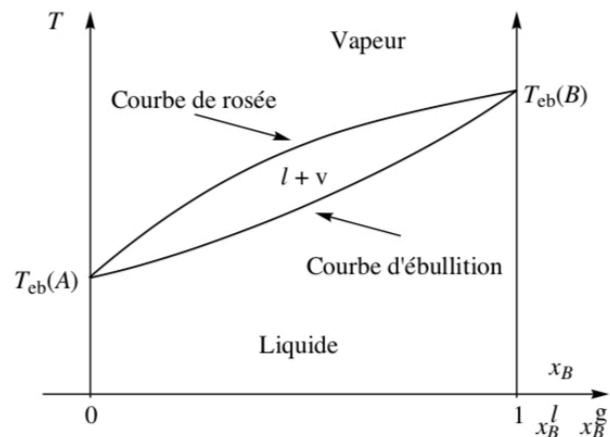
Les deux constituants A et B forment un mélange idéal en phase liquide : ils sont donc totalement miscibles en phase liquide.

Allure du diagramme

Le diagramme présente une allure typique dite en **fuseau simple**.

On lit :

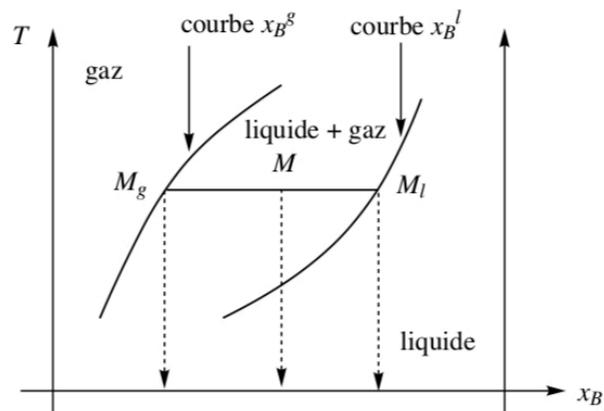
- la composition de la phase liquide x_B^l sur la courbe d'ébullition
- la composition de la phase vapeur x_B^g sur la courbe de rosée



Règle des moments chimiques

La composition d'un système à l'équilibre liquide-vapeur à T , P fixées se détermine en utilisant la règle des moments chimiques :

$$\frac{n_l}{n_g} = \frac{MM_g}{M_l M}$$

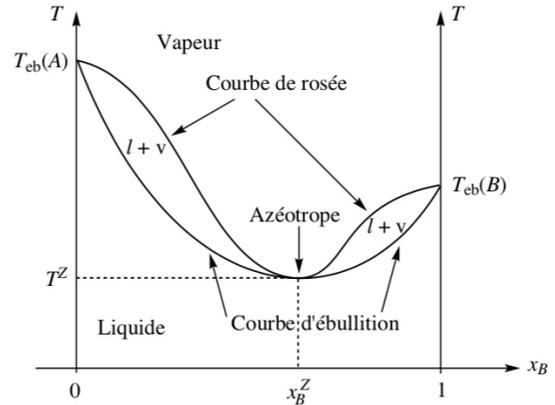
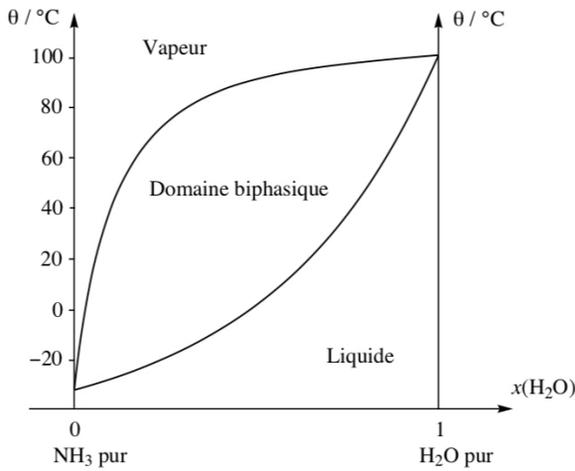


7.2.2 Mélange réel avec miscibilité totale

Allure du diagramme

On observe essentiellement deux types d'allure pour les mélanges non-idéaux :

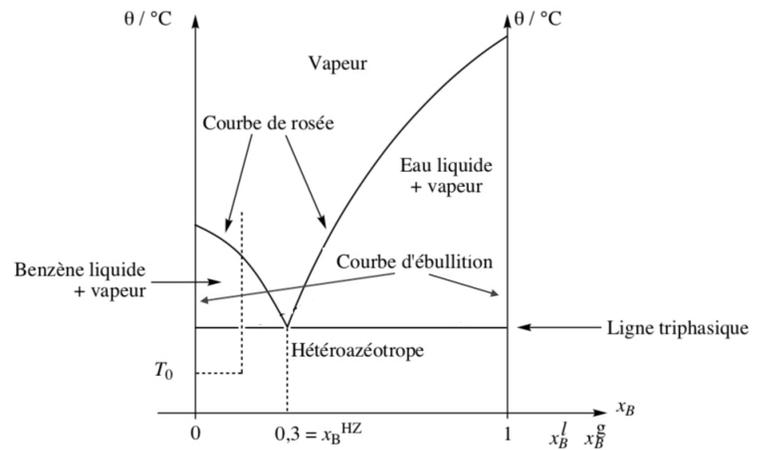
- le diagramme à **fuseau déformé**
- le diagramme à **azéotrope** pour lequel les courbes d'ébullition et de rosée passent par le même extremum



7.2.3 Mélange à miscibilité nulle

Allure du diagramme

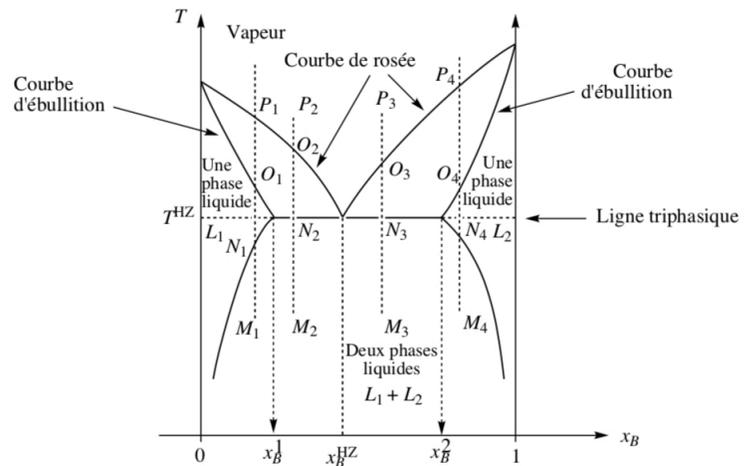
Le diagramme fait apparaître un point particulier : l'hétéroazéotrope



7.2.4 Mélange à miscibilité partielle

Allure du diagramme

Le diagramme présente des zones où le liquide est miscible et d'autres où il ne l'est pas.



7.2.5 Applications

- Distillation simple, Distillation fractionnée : Diagramme à fuseau simple ou déformé, Diagramme azéotropique

- Entraînement à la vapeur (hydrodistillation), Appareil de Dean-Stark : Diagramme hétéroazéotropique

7.3 Diagrammes binaires isobares solide-liquide

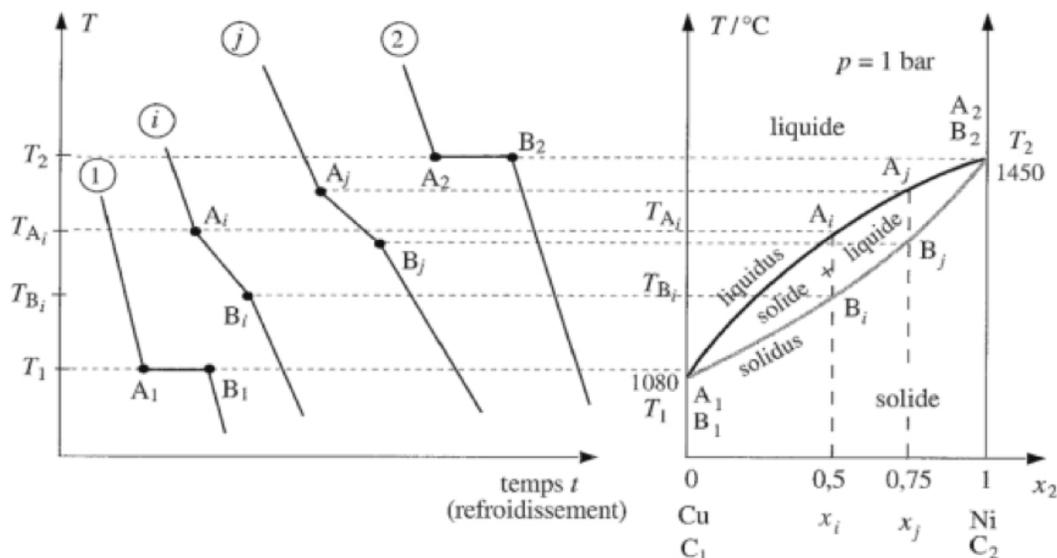
Dans un diagramme binaire isobare solide-liquide, on représente sur le même graphique deux courbes correspondant à deux abscisses différentes :

- Le solidus est la courbe qui donne la température à l'équilibre solide-liquide en fonction de la fraction molaire du constituant B en phase solide : $T = f(x_B^s)$.
- Le liquidus est la courbe qui donne la température à l'équilibre solide-liquide en fonction de la fraction molaire du constituant B en phase liquide : $T = f(x_B^l)$.

7.3.1 Obtention expérimentale : courbes d'analyse thermique

Analyse thermique : suivi expérimental de l'évolution de la température en fonction du temps d'un mélange, de composition connue, initialement dans une phase

On réalise le diagramme en reportant pour **chaque** valeur de composition du mélange x_B les valeurs des **deux températures** correspondant. C'est à dire à l'apparition du premier grain de solide et à la disparition de la dernière goutte de liquide.



7.3.2 Mélange idéal

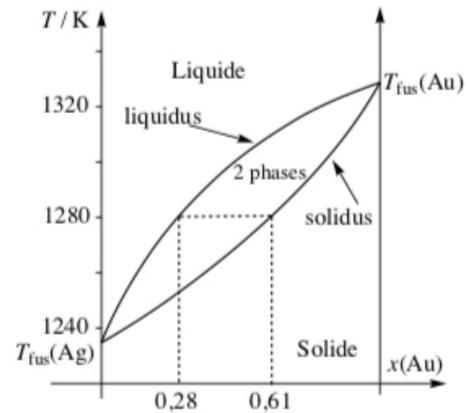
Les deux constituants A et B forment un mélange idéal en phase solide : ils sont donc totalement miscibles en phase solide.

Allure du diagramme

Le diagramme présente une allure typique dite en **fuseau simple**.

On lit :

- la composition de la phase solide x_B^s sur le solidus
- la composition de la phase liquide x_B^l sur le liquidus

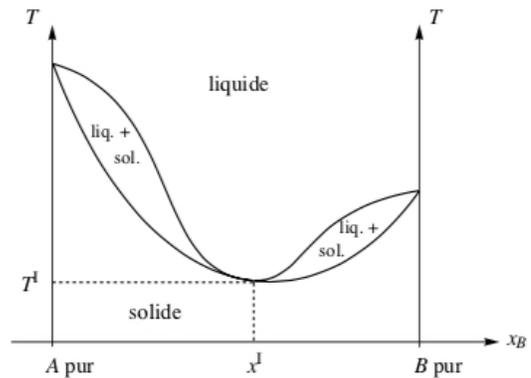


7.3.3 Mélange réel avec miscibilité totale

Allure du diagramme

On observe essentiellement deux types d'allure pour les mélanges non-idéaux :

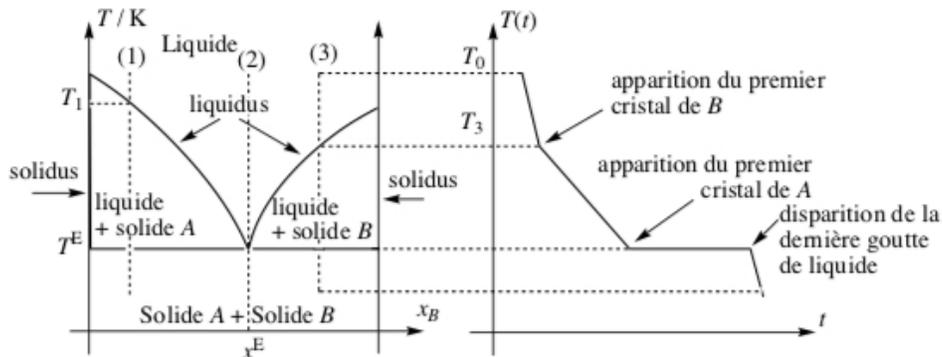
- le diagramme à **fuseau déformé**
- le diagramme à **point indifférent** pour lequel le solidus et le liquidus passent par le même extremum



7.3.4 Mélange réel avec miscibilité nulle

Allure du diagramme

Le diagramme fait apparaître un point particulier : l'**eutectique**, "qui fond facilement"

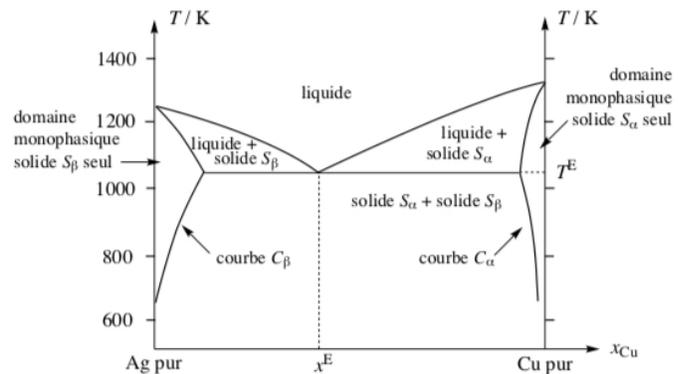


7.3.5 Mélange à miscibilité partielle

Allure du diagramme

Le diagramme présente des zones où le solide est miscible et d'autres où il ne l'est pas.

Il existe éventuellement deux phases solides qui coexistent, notées S_β riche ici en argent, et S_α , riche ici en cuivre. La composition de chaque phase est donnée par les courbes C_β et C_α .



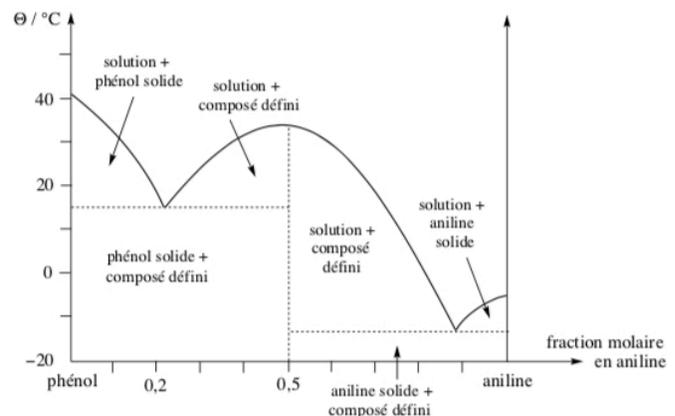
7.3.6 Cas particulier : les composés définis

Allure du diagramme

Pour certains mélanges de constituants, des composés cristallins de stœchiométrie particulière se forment, qui se comportent comme des corps purs car leur changement de phase a lieu à température fixée (pour une pression fixée).

On les appelle des **composés définis**.

On distingue les composés définis à point de fusion **congruent** (cas de la figure ci-contre) et à point de fusion **non-congruent**.



7.3.7 Applications

- Recristallisation, Salage des routes : Diagramme à eutectique
- Métallurgie : Tout type de diagramme, y compris les composés définis (cas courant)