

Elements de thermochimie

Richard Saurel

Utilité ?

- Combustion:
 - chaleur dégagée par une réaction chimique,
 - température de flamme,
 - composition d'un mélange de gaz après réaction.

- Composition d'un mélange diphasique en équilibre de phase (liquide-vapeur + incondensable) par exemple.

Chaleurs de réaction

Soit une réaction du type

réactifs \rightarrow produits

(par exemple $\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$)

La chaleur de réaction dépend de la transformation thermodynamique.

a) Réaction à volume constant

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

Exemple:
explosion
confinée

Comme le volume est constant

$$\Delta W = -p\Delta V = 0$$

chaleur de réaction

$$\Delta Q)_V = \Delta E = E_{\text{produits}} - E_{\text{réactifs}}$$

b) Réaction à pression constante

$$\Delta E = \Delta Q + \Delta W = \Delta Q - P\Delta V$$

$$\Delta Q = \Delta E + P\Delta V = \Delta H$$

Exemple: une flamme classique

Donc,

$$\Delta Q)_P = \Delta H = H_{\text{produits}} - H_{\text{réactifs}}$$

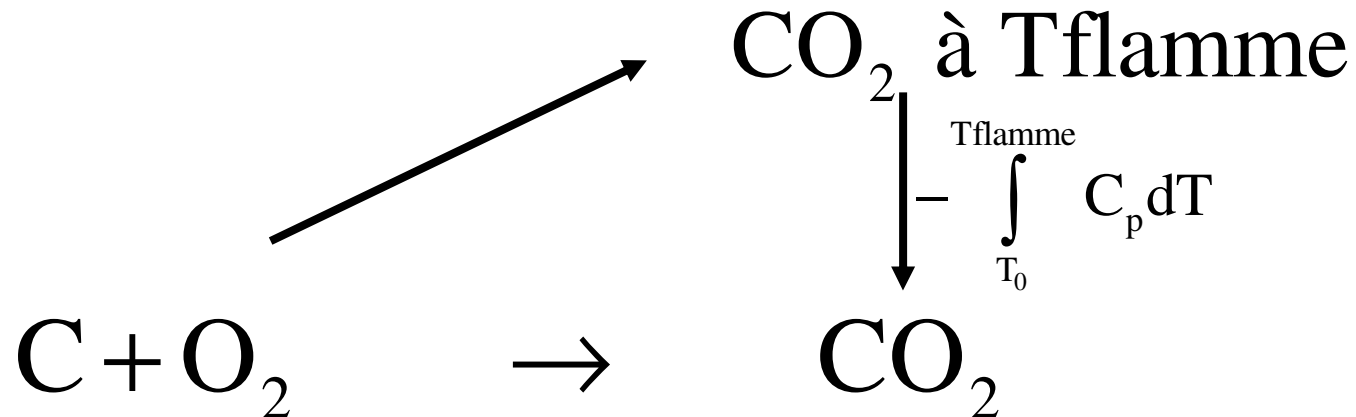
Ceci implique:

$$\Delta Q)_P = \Delta Q)_V + P\Delta V$$

Pour une réaction Solide \rightarrow Liquide $\Delta V \sim 0$

et donc $\Delta Q)_P = \Delta Q)_V$

Température adiabatique de flamme à pression constante



En faisant brûler C+O₂ dans les conditions atmosphériques on obtient du CO₂ à la température de flamme.

Pour ramener le CO₂ de la température de flamme à la température ambiante on doit lui retrancher de l'énergie: $-\int_{T_0}^{T_{\text{flamme}}} C_p dT$

Cette énergie correspond à celle qui a été dégagée par la flamme pour amener les produits à la température de flamme:

$$\Delta H_{\text{reaction}} = H_{\text{CO}_2}^{T_0} - H_{\text{O}_2}^{T_0} - H_{\text{C}}^{T_0} = - \int_{T_0}^{T_{\text{flamme}}} C_{p\text{CO}_2} dT$$

Exemple: température de flamme de la réaction précédente

$$\Delta H_{\text{reaction}} = H_{\text{CO}_2}^{T_0} - H_{\text{O}_2}^{T_0} - H_{\text{C}}^{T_0} = - \int_{T_0}^{T_{\text{flamme}}} C_{p\text{CO}_2} dT$$

| Chemical compound | Molar mass (g) | $\Delta H_{f(298)}$ (kJ / mol) | S_{298}° (J/(mol·K)) |
|-------------------|----------------|--------------------------------|-----------------------------|
| CO2 | 44,010 | -393,52 | 213,75 |
| O | 16,000 | 249,28 | 161,02 |
| O2 | 32,000 | 0 | 204,82 |
| C (graphite) | 12,011 | 0 | 5,68 |
| C (diamant) | 12,011 | 1,92 | 2,45 |

$$\Delta H_{\text{reaction}} = -393520 - 0 - 0 = -393520 \text{ J / mol} \quad (\text{exothermique})$$

En supposant la capacité calorifique constante

$$C_{p\text{CO}_2} = 36.94 \text{ J / mol / K}$$

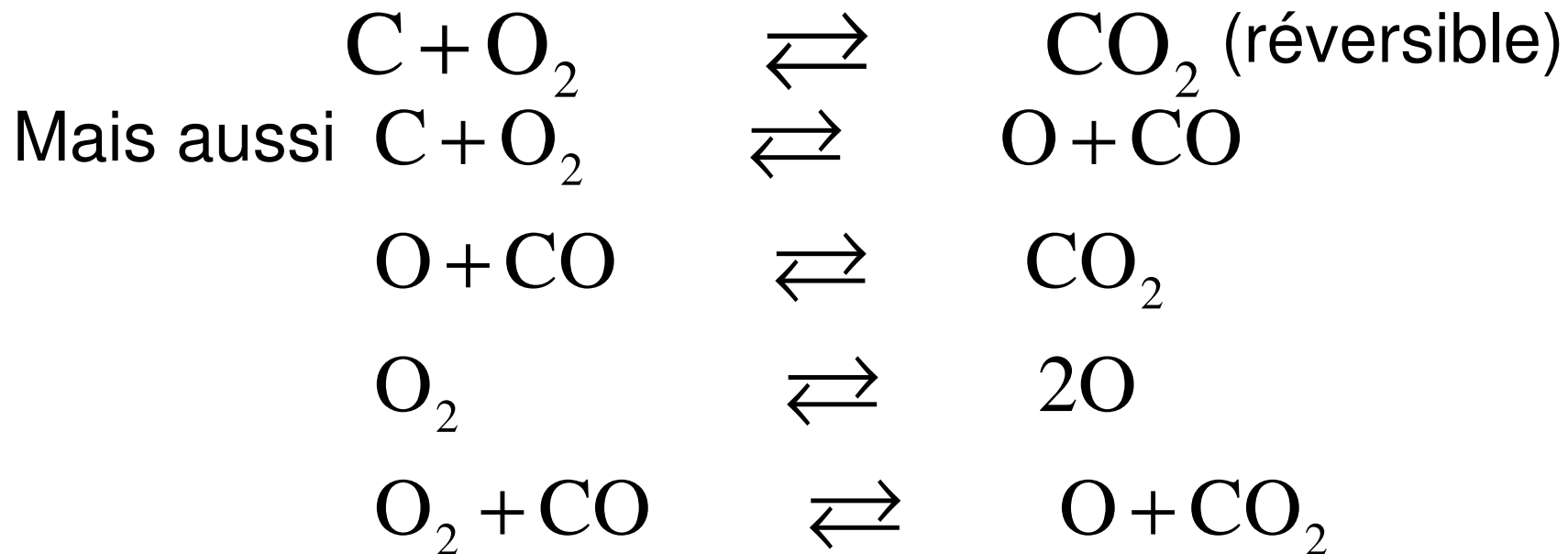
$$\text{On obtient: } -393520 = -36.94(T_{\text{flamme}} - 298)$$

$$T_{\text{flamme}} \approx 1362 \text{ K}$$

Mais ...

On a supposé que les produits étaient constitués de CO₂ pur.

Mais n'y aurait il pas du CO? Du O? et même du C imbrulé? Comment connaitre la véritable composition chimique du gaz après combustion?



→ Équilibre thermo

Notion préalable: Les pressions partielles et la loi de Dalton

Définition: La pression partielle est la pression qu'exercerait le gaz s'il était **seul** dans le mélange et s'il occupait l'**ensemble** du volume, tout en étant à la **même température** que les autres constituants gazeux.

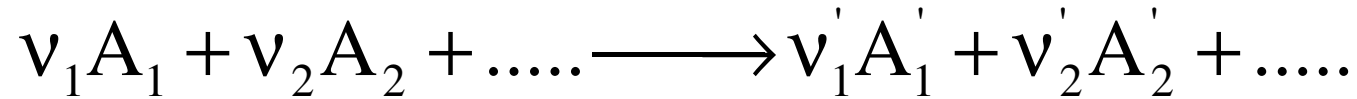
$$P_1 V = n_1 \hat{R} T$$

$$P_2 V = n_2 \hat{R} T$$

$$P = \sum_{j=1}^N P_j = \frac{\hat{R} T}{V} \sum_{j=1}^N n_j$$

$$P_N V = n_N \hat{R} T$$

Réaction chimique générale



A_1, A_2, \dots représentent les réactifs

A'_1, A'_2, \dots représentent les produits de la réaction

$v_1, v_2, v'_1, v'_2, \dots$ représentent les coefficients stœchiométriques

Comme la réaction directe et son inverse sont possibles la composition du mélange à l'équilibre ne correspond pas exactement à ce que les coefficients stœchiométriques prédisent.

Entropie d'un gaz parfait et énergie libre

$$dE = TdS - PdV$$

$$dS = \frac{dE}{T} + \frac{P}{T}dV$$

$$dS = n\hat{C}_v \frac{dT}{T} + n\hat{R} \frac{dV}{V} \longrightarrow S - S_0 = n \left\{ \hat{C}_v \text{Ln} \left(\frac{T}{T_0} \right) + \hat{R} \text{Ln} \left(\frac{V}{V_0} \right) \right\}$$

si C_v est constant

Donc,

$$G = H - TS = n \int_{T_0}^T \hat{C}_p dT + n(\hat{H}_0 - T\hat{S}_0) - Tn \left\{ \hat{C}_v \text{Ln} \left(\frac{T}{T_0} \right) + \hat{R} \text{Ln} \left(\frac{V}{V_0} \right) \right\}$$

$$\hat{G}(T, V) = \hat{G}_0 + \hat{C}_p (T - T_0) - T \left\{ \hat{C}_v \text{Ln} \left(\frac{T}{T_0} \right) + \hat{R} \text{Ln} \left(\frac{V}{V_0} \right) \right\}$$

(C_v et C_p constants)

en fonction de P et T ...

$$\hat{G}(T, V) = \hat{G}_0 + \hat{C}_p (T - T_0) - T \left\{ \hat{C}_v \text{Ln} \left(\frac{T}{T_0} \right) + \hat{R} \text{Ln} \left(\frac{V}{V_0} \right) \right\}$$

$$\text{Mais, } V = \frac{n\hat{R}T}{P}$$

$$\hat{G} = \hat{G}_0 + \hat{C}_p (T - T_0) - T \left\{ \hat{C}_v \text{Ln} \left(\frac{T}{T_0} \right) + \hat{R} \text{Ln} \left(\frac{\frac{n\hat{R}T}{P}}{\frac{n_0\hat{R}T_0}{P_0}} \right) \right\}$$

$$\hat{G} = \hat{G}_0 + \hat{C}_p (T - T_0) - T \left\{ \hat{C}_v \text{Ln} \left(\frac{T}{T_0} \right) + \hat{R} \text{Ln} \left(\frac{T}{T_0} \frac{P_0}{P} \right) \right\}$$

$$\hat{G}(T, P) = \hat{G}_0 + \hat{C}_p (T - T_0) - T \left\{ \hat{C}_p \text{Ln} \left(\frac{T}{T_0} \right) - \hat{R} \text{Ln} \left(\frac{P}{P_0} \right) \right\}$$

Pour un mélange de gaz idéal

$$dG_i = VdP_i - S_i dT$$

$$dE_i = TdS_i - P_i dV$$

Conduisent à,

$$\hat{G}_i(T, P_i) = \hat{G}_{i0} + \hat{C}_{pi}(T - T_0) - T \left\{ \hat{C}_{pi} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - \hat{R} \ln \left(\frac{P_i}{P_0} \right) \right\}$$

Equilibre physique (ou équilibre de phase)

Considérons de la glace en équilibre avec de l'eau liquide à $T=273\text{K}$ et à pression atmosphérique.

$$G = G_1 + G_2$$

$$G = n_1 \hat{G}_1 + n_2 \hat{G}_2$$

$$n = n_1 + n_2$$

$$dG = n_1 d\hat{G}_1 + \hat{G}_1 dn_1 + n_2 d\hat{G}_2 + \hat{G}_2 dn_2$$

$$dn = dn_1 + dn_2 = 0$$

$$dG = n_1 d\hat{G}_1 + n_2 d\hat{G}_2 + (\hat{G}_1 - \hat{G}_2) dn_1$$

A l'équilibre, $dG=0$:

$$0 = n_1 d\hat{G}_1 + n_2 d\hat{G}_2 + (\hat{G}_1 - \hat{G}_2) dn_1$$

$$\text{D'autre part } \hat{G}_1(T, P) \text{ et } \hat{G}_2(T, P) \quad \rightarrow \quad d\hat{G}_1 = 0 \quad d\hat{G}_2 = 0$$

car T et P sont fixés.

On en déduit $\hat{G}_1 = \hat{G}_2$ ce qui implique $P = P_{\text{sat}}(T)$.

Equilibre physique de l'eau liquide dans un mélange air - vapeur

Considérons une goutte d'eau en équilibre dans l'air à $T=300\text{K}$ et à pression atmosphérique.

$$G = G_{\text{eau-liquide}} + G_{\text{eau-vapeur}} + G_{\text{air}}$$

$$G = n_1 \hat{G}_1 + n_2 \hat{G}_2 + n_3 \hat{G}_3$$

$$n = n_1 + n_2 + n_3$$

$$dG = n_1 d\hat{G}_1 + \hat{G}_1 dn_1 + n_2 d\hat{G}_2 + \hat{G}_2 dn_2 + n_3 d\hat{G}_3$$

$$dn_1 + dn_2 = 0$$

$$dG = n_1 d\hat{G}_1 + n_2 d\hat{G}_2 + n_3 d\hat{G}_3 + (\hat{G}_1 - \hat{G}_2) dn_1$$

$$dn_3 = 0$$

A l'équilibre, $dG=0$:

$$0 = n_1 d\hat{G}_1 + n_2 d\hat{G}_2 + n_3 d\hat{G}_3 + (\hat{G}_1 - \hat{G}_2) dn_1$$

D'autre part $\hat{G}_k(T, P)$ car T et P sont fixés $\rightarrow d\hat{G}_k = 0$

On en déduit $\hat{G}_1(T, P) = \hat{G}_2(T, P_2)$ ce qui implique $P_{\text{pvapeur}} = P_{\text{sat}}(T)$. 15

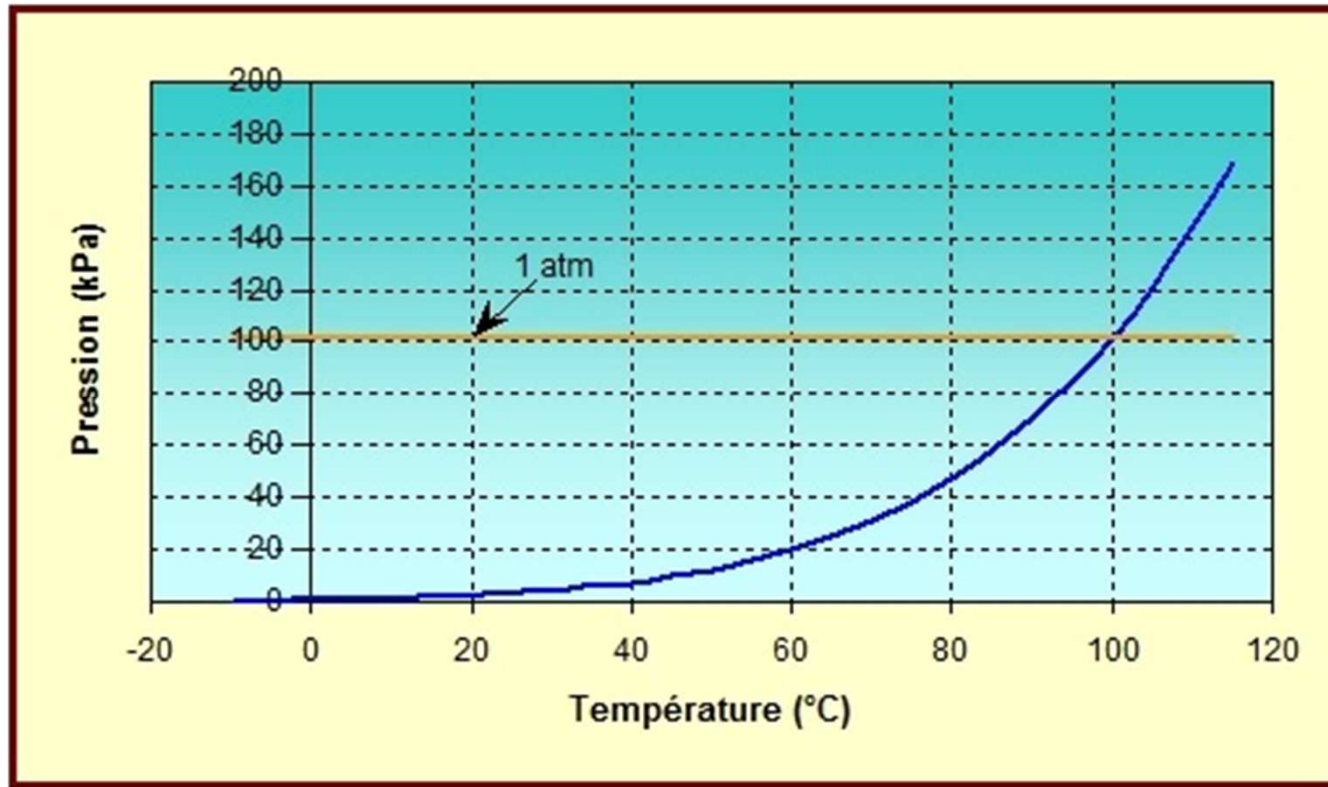
Conséquences..

- A pression atmosphérique l'eau bout à 100°C.
- Mais dans l'air ambiant il y a de la vapeur d'eau, en proportions croissante lorsque T augmente mais sans atteindre 100°C.
- A une température donnée, on a:

$$P_{\text{pvapeur}} = P_{\text{sat}}(T)$$

Ce qui impose une certaine fraction molaire de vapeur dans l'air:

$$x_v = \frac{n_v}{n_v + n_{\text{air}}} = \frac{P_{\text{pvapeur}}}{P_{\text{ambiante}}}$$

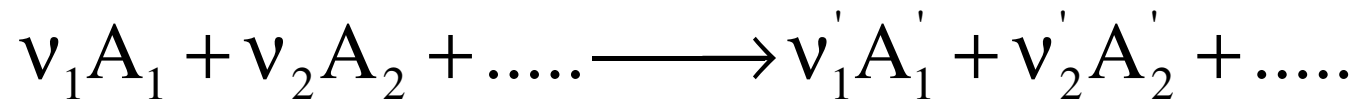


- A 40°C la pression de vapeur saturante est de 0,1 atm environ.
- L'air ambiant peut donc contenir une concentration molaire de vapeur de $x_v = \frac{n_v}{n_v + n_{\text{air}}} = 0.1 = 10\%$
- L'état atmosphérique dépend d'autres paramètres tels que le vent.

Donc ...

- L'eau bout à 100°C à pression atmosphérique et dans sa vapeur.
- Mais l'évaporation a lieu bien avant si l'atmosphère n'est pas constituée de vapeur pure.
- Elle se produit même dans votre congélateur, où la température est basse et l'évaporation très lente ... mais non nulle → voir vos aliments au bout d'un an s'ils ne sont pas sous emballage étanche.
- C'est aussi l'origine de l'odeur de tout ce qui nous entoure.

Vers l'équilibre thermochimique d'un mélange de gaz



Cette réaction montre que lorsque ν_1 moles de gaz de A_1 disparaissent, ν_2 moles de A_2 disparaissent aussi et créent ce qui est à droite.

Introduisons alors, une fonction représentant le degré d'avancement de la réaction:

$$d\chi = -\frac{dn_1}{\nu_1} = -\frac{dn_2}{\nu_2} = \dots = \frac{dn'_1}{\nu'_1} = \frac{dn'_2}{\nu'_2}$$

Pour simplifier, notons comme positifs les coefficients stoechiométriques ν_i des espèces qui apparaissent et négatifs celles

qui disparaissent: $d\chi = \frac{dn_i}{\nu_i}$

Exemple



$$\begin{array}{c} \nearrow \\ \text{disparition} \end{array} -dn_{\text{CH}_4} = -dn_{\text{H}_2\text{O}} = +dn_{\text{CO}} = \frac{+dn_{\text{H}_2}}{3} \begin{array}{c} \nwarrow \\ \text{création} \end{array}$$

$$d\chi = -\frac{dn_1}{\nu_1} = -\frac{dn_2}{\nu_2} = \dots = \frac{dn'_1}{\nu'_1} = \frac{dn'_2}{\nu'_2}$$

Lorsque les coefficients stoechiométriques ν_i des espèces qui apparaissent sont pris positifs et négatifs ceux des espèces qui disparaissent:

$$d\chi = \frac{dn_i}{\nu_i}$$

Minimum d'énergie libre

L'équilibre est atteint lorsque l'énergie libre atteint son minimum (conséquence de la seconde loi de la thermo):

$$dG)_{T,P} = \sum_i \hat{G}_i dn_i = \sum_i \nu_i \hat{G}_i d\chi$$

A l'équilibre: $dG)_{T,P} = 0$

$$\sum_i \nu_i \hat{G}_i = 0$$

Introduisons alors les énergies libres de chaque constituant,

$$\hat{G}_i(T, P_i) = \hat{G}_{i0} + \hat{C}_{pi}(T - T_0) - \hat{R}T \operatorname{Ln} \left(\frac{P_0}{P_i} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{\gamma_i}{\gamma_i - 1}} \right)$$

$$\sum_i v_i \hat{G}_i = 0$$

Devient,

$$\sum_i v_i \hat{G}_{i0} + (T - T_0) \sum_i v_i \hat{C}_{pi} - \hat{R}T \sum_i v_i \text{Ln} \left(\frac{P_0}{P_i} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{\gamma_i}{\gamma_i - 1}} \right) = 0$$

$$\Delta G_0 + (T - T_0) \sum_i v_i \hat{C}_{pi} - \hat{R}T \sum_i \text{Ln} \left(\frac{P_0}{P_i} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{\gamma_i}{\gamma_i - 1}} \right)^{v_i} = 0$$

$$\Delta G_0 + (T - T_0) \sum_i v_i \hat{C}_{pi} =$$

$$\hat{R}T \left[\text{Ln} \left(\frac{P_0}{P_1} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{\gamma_1}{\gamma_1 - 1}} \right)^{v_1} + \text{Ln} \left(\frac{P_0}{P_2} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{\gamma_2}{\gamma_2 - 1}} \right)^{v_2} + \dots + \text{Ln} \left(\frac{P_0}{P_1} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{\gamma_1}{\gamma_1 - 1}} \right)^{v_1} + \text{Ln} \left(\frac{P_0}{P_2} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{\gamma_2}{\gamma_2 - 1}} \right)^{v_2} \right]$$

$$\Delta G_0 + (T - T_0) \sum_i v_i \hat{C}_{pi} = \hat{R}T \text{Ln} \frac{\left(\frac{P_0}{P_1} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{\gamma_1}{\gamma_1 - 1}} \right)^{v_1} \left(\frac{P_0}{P_2} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{\gamma_2}{\gamma_2 - 1}} \right)^{v_2} \dots}{\left(\frac{P_0}{P_1} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{\gamma_1}{\gamma_1 - 1}} \right)^{|v_1|} \left(\frac{P_0}{P_2} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{\gamma_2}{\gamma_2 - 1}} \right)^{|v_2|} \dots}$$

$$\Delta G_0 + (T - T_0) \sum_i v_i \hat{C}_{pi} - T \text{Ln} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\sum_i v_i \hat{C}_{pi}} = \hat{R}T \text{Ln} \frac{\left(\frac{P_0}{P_1} \right)^{v_1} \left(\frac{P_0}{P_2} \right)^{v_2} \dots}{\left(\frac{P_0}{P_1} \right)^{v_1} \left(\frac{P_0}{P_2} \right)^{v_2} \dots}$$

$$\text{Ln} \frac{\left(\frac{P_0}{P_1} \right)^{v_1} \left(\frac{P_0}{P_2} \right)^{v_2} \dots}{\left(\frac{P_0}{P_1} \right)^{v_1} \left(\frac{P_0}{P_2} \right)^{v_2} \dots} = \frac{\Delta G_0}{\hat{R}T} + \frac{(T - T_0) \sum_i v_i \hat{C}_{pi}}{\hat{R}T} - \frac{\text{Ln} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\sum_i v_i \hat{C}_{pi}}}{\hat{R}}$$

$$\Delta G_0 + (T - T_0) \sum_i v_i \hat{C}_{pi} = \hat{R}T \text{Ln} \frac{\left(\frac{P_0}{P_1} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{\gamma_1}{\gamma_1 - 1}} \right)^{v_1} \left(\frac{P_0}{P_2} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{\gamma_2}{\gamma_2 - 1}} \right)^{v_2} \dots}{\left(\frac{P_0}{P_1} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{\gamma_1}{\gamma_1 - 1}} \right)^{|v_1|} \left(\frac{P_0}{P_2} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{\gamma_2}{\gamma_2 - 1}} \right)^{|v_2|} \dots}$$

$$\Delta G_0 + (T - T_0) \sum_i v_i \hat{C}_{pi} - T \text{Ln} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\sum_i v_i \hat{C}_{pi}} = \hat{R}T \text{Ln} \frac{\left(\frac{P_0}{P_1} \right)^{v_1} \left(\frac{P_0}{P_2} \right)^{v_2} \dots}{\left(\frac{P_0}{P_1} \right)^{v_1} \left(\frac{P_0}{P_2} \right)^{v_2} \dots}$$

$$\text{Ln} \frac{\left(\frac{P_0}{P_1} \right)^{v_1} \left(\frac{P_0}{P_2} \right)^{v_2} \dots}{\left(\frac{P_0}{P_1} \right)^{v_1} \left(\frac{P_0}{P_2} \right)^{v_2} \dots} = \frac{\Delta G_0}{\hat{R}T} + \frac{(T - T_0) \sum_i v_i \hat{C}_{pi}}{\hat{R}T} - \frac{\text{Ln} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\sum_i v_i \hat{C}_{pi}}}{\hat{R}}$$

$$\boxed{\text{Ln} \frac{\left(\frac{P_1'}{P_0}\right)^{v_1} \left(\frac{P_2'}{P_0}\right)^{v_2} \dots}{\left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{v_1} \left(\frac{P_2}{P_0}\right)^{v_2} \dots} = -\frac{\Delta G_0}{\hat{R}T} - \frac{(T-T_0) \sum_i v_i \hat{C}_{pi}}{\hat{R}T} + \frac{\text{Ln} \left(\frac{T}{T_0}\right) \sum_i v_i \hat{C}_{pi}}{\hat{R}}}$$

Remarques:

La plupart du temps $\frac{\Delta G_0}{\hat{R}T}$ est dominant devant les autres termes car ils contiennent les enthalpie et entropies de formation.

- Deux cas limites sont à distinguer: $\frac{\left(\frac{P_1'}{P_0}\right)^{v_1} \left(\frac{P_2'}{P_0}\right)^{v_2} \dots}{\left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{v_1} \left(\frac{P_2}{P_0}\right)^{v_2} \dots} \gg 1$

Si $\Delta G_0 \ll 0$ alors

La réaction est thermodynamiquement possible et totalement déséquilibrée vers la droite. Cela signifie que si l'allumage a lieu, la réaction sera totale.

Si $\Delta G_0 \gg 0$ alors

La réaction est thermodynamiquement impossible. L'allumage n'aura aucun effet.

Exemple: hydrolyse du méthane



| | CH ₄ | H ₂ O | CO | H ₂ |
|----------------------------------|-----------------|------------------|----|----------------|
| Nombre de moles à l'état initial | 1 | 1 | 0 | 0 |
| Nombre de moles à l'état final | 1-χ | 1-χ | χ | 3χ |

Les pression partielles obéissent à:

$$P_{\text{CH}_4} V = (1-\chi) \hat{R}T$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} V = (1-\chi) \hat{R}T$$

$$P_{\text{CO}} V = \chi \hat{R}T$$

$$P_{\text{H}_2} V = 3\chi \hat{R}T$$

et

$$PV = ((1-\chi) + (1-\chi) + \chi + 3\chi) \hat{R}T = 2(1+\chi) \hat{R}T$$



$$\frac{P_{\text{CH}_4}}{P} = \frac{1-\chi}{2(1+\chi)}$$

$$\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P} = \frac{1-\chi}{2(1+\chi)}$$

$$\frac{P_{\text{CO}}}{P} = \frac{\chi}{2(1+\chi)}$$

$$\frac{P_{\text{H}_2}}{P} = \frac{3\chi}{2(1+\chi)}$$

$$\frac{\text{Ln} \left(\frac{P'_1}{P_0} \right)^{v'_1} \left(\frac{P'_2}{P_0} \right)^{v'_2} \dots}{\left(\frac{P_1}{P_0} \right)^{v_1} \left(\frac{P_2}{P_0} \right)^{v_2} \dots} = -\frac{\Delta G_0}{\hat{R}T} - \frac{(T-T_0) \sum_i v_i \hat{C}_{pi}}{\hat{R}T} + \frac{\text{Ln} \left(\frac{T}{T_0} \right) \sum_i v_i \hat{C}_{pi}}{\hat{R}}$$

$$\text{Ln} \frac{\left(\frac{\chi}{2(1+\chi)} \frac{P}{P_0} \right) \left(\frac{3\chi}{2(1+\chi)} \frac{P}{P_0} \right)^3}{\left(\frac{1-\chi}{2(1+\chi)} \frac{P}{P_0} \right) \left(\frac{1-\chi}{2(1+\chi)} \frac{P}{P_0} \right)} = -\frac{\Delta G_0}{\hat{R}T} - \frac{(T-T_0) \sum_i v_i \hat{C}_{pi}}{\hat{R}T} + \frac{\text{Ln} \left(\frac{T}{T_0} \right) \sum_i v_i \hat{C}_{pi}}{\hat{R}}$$

$$\frac{27}{4} \left(\frac{P}{P_0} \right)^2 \frac{\chi^4}{(1-\chi^2)^2} = \exp \left\{ -\frac{\Delta G_0}{\hat{R}T} - \frac{(T-T_0) \sum_i v_i \hat{C}_{pi}}{\hat{R}T} + \frac{\text{Ln} \left(\frac{T}{T_0} \right) \sum_i v_i \hat{C}_{pi}}{\hat{R}} \right\}$$

La solution de cette équation est obtenue numériquement (par la méthode de Newton par exemple) pour P et T donnés.

La composition d'équilibre est donc directement fonction de l'état thermo.

Fin (provisoire) du cours.