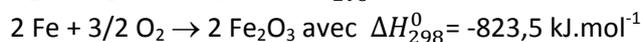


Thermodynamique chimique

1. L'enthalpie standard de réaction

On définit pour chaque réaction à une température donnée, la chaleur de réaction échangée à pression constante. La pression standard est aujourd'hui la pression de 1 bar = 10^5 Pa. La température standard est la température de 25 °C soit 298 K.

Exemples :



A l'aide des valeurs données dans les livres de référence, le handbook par exemple, on peut calculer l'enthalpie libre à toute température : $\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T C_p dT + \sum L$

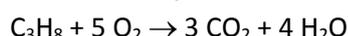
2. La loi de Hess

Lors d'une réaction chimique, on peut calculer l'enthalpie de réaction à partir des enthalpies de formation des réactifs et de celles des produits d'où :

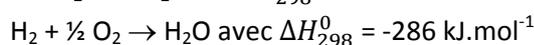
$$\Delta H_{\text{réaction}}^0 = \sum \Delta H_f^0 \text{ produits} - \sum \Delta H_f^0 \text{ réactifs}$$

On notera que l'enthalpie de formation d'un corps pur simple est prise comme un état de référence égal à 0.

- **Exemple :**



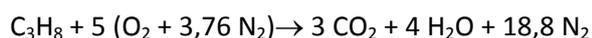
Les enthalpies de formation sont :



$$\text{d'où } \Delta H_{\text{réaction}}^0 = 3 \times (-393) + 4 \times (-286) - (-104) = -2219 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

- **Application à la détermination de la température de flamme adiabatique :**

La réaction dans l'air (79% N₂ pour 21% O₂ en volume) est :



La chaleur de réaction permet de chauffer les produits. On donne :

pour l'eau : $L_v = 40,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et les valeurs des chaleurs molaires

| C _p en J.mol ⁻¹ .K ⁻¹ | |
|--|------|
| eau liquide | 75,5 |
| vapeur d'eau | 34 |
| CO ₂ | 37 |
| N ₂ | 27 |

$$\text{D'où : } 2219000 = (3 \times 37 + 18,8 \times 27)(T-25) + 4 (75,5 \times 75 + 40500 + 34 (T-100)).$$

On en déduit une température T = 2734 °C.

La température réelle est inférieure car il y a un excès d'air par rapport aux conditions stœchiométriques.

3. La loi d'action de masse

Considérons la réaction $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$ réalisée à p et T donnés

On a donc $dG = Vdp - SdT + \sum \mu dn = \sum \mu dn = 0$

Ainsi, $\mu_A da + \mu_B db + \mu_C dc + \mu_D dd = 0$

En définissant l'avancement de la réaction $d\xi = -\frac{da}{a} = -\frac{db}{b} = \frac{dc}{c} = \frac{dd}{d}$

D'où : $-a\mu_A - b\mu_B + c\mu_C + d\mu_D = 0$. En remplaçant chacun des termes par $\mu = \mu_0 + RT \ln p$, on en

déduit la loi d'action de masse : $\Delta G_0 = -RT \ln K_p$ avec $K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}$

4. Conséquences de la loi d'action de masse

On peut calculer ΔG_0 par la relation $\Delta G_0 = \Delta H_0 - T\Delta S_0$. ΔH_0 et ΔS_0 sont déterminés par les tables.

Ainsi on peut calculer la constante d'équilibre $K_p = e^{-\frac{\Delta G_0}{RT}}$

a. Influence de la température

Si $K_p \geq 1$, la réaction est déplacée vers la droite. Si $K_p \leq 1$, la réaction est déplacée vers la gauche.

On a donc une température d'inversion de l'équilibre de la réaction quand $K_p = 1$ et donc pour

$$T_i = \frac{\Delta H_0}{\Delta S_0}$$

On peut écrire $\Delta G_0 = \Delta H_0 - T\Delta S_0 = -RT \ln K_p$ sous la forme $\ln K_p = -(\Delta H_0 - T\Delta S_0)/RT$ et en

dérivant on obtient la loi de Van't Hoff : $\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_0}{RT^2}$

Si $\Delta H_0 \geq 0$, la réaction est endothermique et quand T augmente, la réaction est déplacée vers la droite.

Si $\Delta H_0 \leq 0$, la réaction est exothermique et quand T augmente, la réaction est déplacée vers la gauche.

C'est une loi de modération. La réaction réagit en modérant l'intervention du milieu extérieur. Si la réaction est exothermique et que la température augmente, la réaction réagit en essayant de réduire l'augmentation de la température. C'est donc la réaction endothermique qui est favorisée et par conséquent la réaction est déplacée vers la gauche. Et réciproquement !

b. Influence de la pression

Conséquence de cette loi de modération, quand la pression augmente la réaction réagit dans le sens qui diminue le nombre de moles de gaz.

Exemple :

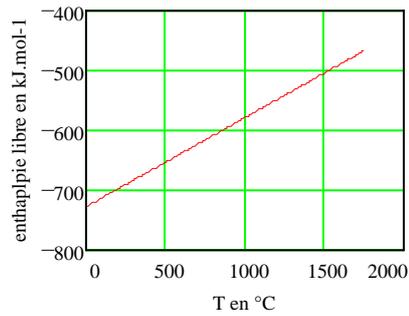
$N_2 + 3 H_2 \rightleftharpoons 2 NH_3$ la synthèse de l'ammoniac est favorisée par l'augmentation de la pression.

5. Le diagramme d'Ellingham

Considérons une réaction d'oxydation d'un métal $2 M + O_2 \rightarrow 2 MO$ avec $\Delta G_0 = \Delta H_0 - T\Delta S_0$. On peut tracer $\Delta G_0 = f(T)$ qui est une droite.

Exemple : $2 Mn + O_2 \rightarrow 2 MnO$

| | Mn | O ₂ | MnO |
|---|----|----------------|------|
| H _{of} en kJ.mol ⁻¹ | 0 | 0 | -384 |
| S _{of} en J.mol ⁻¹ .K ⁻¹ | 32 | 205 | 60 |

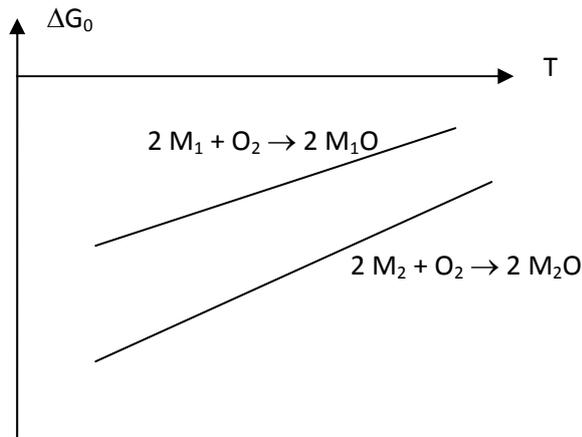


Ainsi $\Delta G_0 = -768000 + 149 T$:

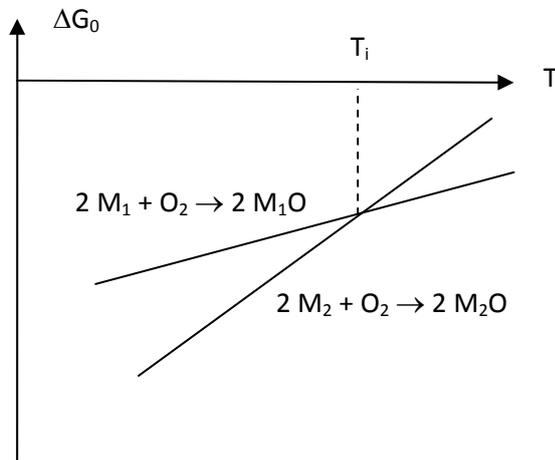
Considérons 2 métaux. $2 M_1 + O_2 \rightarrow 2 M_1O$ avec ΔG_{01} et $2 M_2 + O_2 \rightarrow 2 M_2O$ avec ΔG_{02} .

Le sens de la réaction est imposé par les valeurs respectives de ΔG_{02} et de ΔG_{01} . M_2 réduit M_1 si

$\Delta G_{02} < \Delta G_{01}$:



Souvent les 2 droites se coupent :



Ainsi, il existe une température d'inversion où le sens de la réaction s'inverse. Au-dessus, c'est M_1 qui devient le plus réducteur.

L'ensemble des courbes se retrouvent dans le diagramme d'Ellingham pour les oxydes.