

La Réaction et ses Grandeurs

cours inspiré de:

H-Prépa Thermodynamique chimique, 2ème année, A. Durupthy,
C. Mesnil et T. Zobiri, ed Hachette, 1996

PLAN

(pour un lien direct, cliquer sur l'étoile ci-dessus)

1. Définitions
2. Quelques grandeurs de réaction
3. Transformation isotherme et isobare
4. Variation des grandeurs de réaction avec T
5. Relation entre l'enthalpie et l'énergie interne de réaction
6. Chaleur de réaction à P et V constants
7. Système en transformation adiabatique

1. Définitions

X = grandeur **extensive** d'un système chimique en réaction

Une **variable extensive** est proportionnelle à la quantité de matière, elle est définie pour l'ensemble du système: $V, m, U, H, G, S..$

Une **variable intensive** est indépendante de la quantité de matière; elle est définie en chaque point du système: $P, T, c(\text{conc}), \rho(\text{mas.vol.})$

Pour une **transformation élémentaire d'un système dont la composition chimique varie**:

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \sum_i \left(\frac{\partial X}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}} \cdot dn_i$$

$X_{m, i}$ = grandeur molaire partielle

donc la différentielle exacte de la fonction d'état extensive X s'écrit:

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \sum_i X_{m, i} dn_i$$

Définitions

La variation de la quantité de matière d'un système de composition variable est liée à la variation de l'avancement: $dn_i = \alpha_i d\xi$ (ξ :mol⁻¹)

donc, dX peut être exprimé en fonction de T, P et ξ :

$$dX = (\partial X / \partial T)_{P, \xi} dT + (\partial X / \partial P)_{T, \xi} dP + \sum_i (\alpha_i X_{m, i}) d\xi$$

à T, P cts: $dX = \sum_i (\alpha_i X_{m, i}) d\xi$ donc, $(\partial X / \partial \xi)_{T, P} = \sum_i (\alpha_i X_{m, i})$

$$\sum_i \alpha_i X_{m, i} = (\partial X / \partial \xi)_{T, P} = \text{grandeur X de réaction} = \Delta_r X$$

$$\Delta_r = (\partial / \partial \xi)_{T, P} = \text{dérivée partielle / } \xi$$

$$= \text{opérateur de Lewis}; \quad \text{unité: X.mol}^{-1}$$

$\Delta_r X$ est définie pour une équation-bilan:

$$\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 = \alpha_3 A_3 + \alpha_4 A_4$$

Equation-bilan: $\sum_i \alpha_i A_i = 0$ $\alpha_i > 0$: produits et < 0 : réactifs

Δ et Δ_r

Δ_r est défini pour chaque état du système,

Δ est défini entre deux états du système (c'est la variation de la grandeur X)

$\Delta_r X(1) = (\partial X / \partial \xi)_{T,P}$ dans l'état 1, est défini par T_1, P_1, ξ_1

$$\Delta X_{1 \rightarrow 2} = X_2 - X_1 = X(T_2, P_2, \xi_2) - X(T_1, P_1, \xi_1)$$

$$\Delta X_{1 \rightarrow 2} = \int_1^2 (\partial X / \partial \xi)_{T,P} \cdot d\xi = \int_1^2 \Delta_r X \cdot d\xi$$

2. Quelques Grandeurs de Réaction

Pour un système de composition variable:

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

$$dG = V.dP - S.dT + \sum_i \mu_i . dn_i$$

$$dG = V.dP - S.dT + \sum_i \mu_i . \alpha_i . d\xi$$

$$dG = V.dP - S.dT + \Delta_r G . d\xi \quad \text{car } \sum_i \mu_i . \alpha_i = \Delta_r G$$

Enthalpie libre de réaction: $\Delta_r G = \sum_i \alpha_i \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T, P}$ J.mol⁻¹

μ_i = enthalpie libre molaire partielle = potentiel chimique de A_i

Energie interne de réaction: $\Delta_r U = \sum_i \alpha_i U_i = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T, P}$ J.mol⁻¹

U_i = énergie interne molaire partielle du constituant A_i

Enthalpie de réaction: $\Delta_r H = \sum_i \alpha_i H_i = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T, P}$ J.mol⁻¹

Entropie de réaction: $\Delta_r S = \sum_i \alpha_i S_i = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T, P}$ J.K⁻¹.mol⁻¹

Relations entre $\Delta_r G$, $\Delta_r H$ et $\Delta_r S$

$$G = H - TS$$

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

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

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

Relation de Gibbs-Helmholtz: $\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_P = -H/T^2$

relation de Gibbs-Helmholtz réactionnelle:

$$\left(\frac{\partial(\Delta_r G/T)}{\partial T}\right)_{P,\xi} = -\Delta_r H/T^2$$

Variation de G avec T: $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S_m$

donc : $\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T}\right)_{P,\xi} = -\Delta_r S$

3. Transformation isotherme et isobare

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{P,\xi} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial P}\right)_{T,\xi} dP + \sum_i (\alpha_i X_{m,i}) d\xi$$

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

$$dT = 0 \quad dP = 0 \quad dX = \Delta_r X \cdot d\xi$$

donc:

pour une transformation élémentaire à T et P cts,

$$dX = \Delta_r X \cdot d\xi$$

4. Variation des Grandeurs de Réaction avec T

Capacité calorifique molaire à pression constante

$$C_{p,m} = (\partial H_m / \partial T)_P \quad C^\circ_{p,m} = (\partial H^\circ_m / \partial T)_P$$

$$d(\Delta_r H^\circ) / dT = d(\sum_i \alpha_i H^\circ_{m,i}) / dT = \sum_i \alpha_i (dH^\circ_{m,i}) / dT$$

$$= \sum_i \alpha_i C^\circ_{p,m,i} = \Delta_r C^\circ_{p,m} \quad \text{avec} \quad \Delta_r C^\circ_{p,m}(T) = \sum_i \alpha_i C^\circ_{p,m,i}(T)$$

$$\text{donc:} \quad d(\Delta_r H^\circ) = \Delta_r C^\circ_{p,m}(T) \cdot dT$$

$$\text{relation de Kirchhoff: } \Delta_r H^\circ(T_2) - \Delta_r H^\circ(T_1) = \int_1^2 \Delta_r C^\circ_{p,m}(T) dT$$

si $\Delta_r C^\circ_{p,m}(T)$ indépendant de T:

$$\Delta_r H^\circ(T_2) - \Delta_r H^\circ(T_1) = \Delta_r C^\circ_{p,m}(T_2 - T_1) = \text{enthalpie standard de réaction}$$

$$\text{de même: } \Delta_r U^\circ(T_2) - \Delta_r U^\circ(T_1) = \int_1^2 \Delta_r C^\circ_{v,m}(T) dT$$

Variation des Grandeurs de Réaction avec T

Entropie standard de réaction

$$C_{p,m} = \partial(H_m) / \partial T)_P \quad C_{p,m} / T = \partial(S_m) / \partial T)_P$$

$$d(\Delta_r S^\circ) / dT)_P = d(\sum_i \alpha_i S_i^\circ) / dT = \sum_i \alpha_i C_{p,i}^\circ / T = \Delta_r C_{p,m}^\circ / T$$

$$d(\Delta_r S^\circ) = (\Delta_r C_{p,m}^\circ / T) \cdot dT$$

$$\Delta_r S^\circ(T_2) - \Delta_r S^\circ(T_1) = \int_1^2 (\Delta_r C_{p,m}^\circ(T) / T) \cdot dT$$

si $\Delta_r C_{p,m}^\circ(T)$ ne dépend pas de T:

$$\Delta_r S^\circ(T_2) - \Delta_r S^\circ(T_1) = \Delta_r C_{p,m}^\circ \cdot \ln T_2 / T_1$$

Variation des Grandeurs de Réaction avec T

Enthalpie libre standard de réaction

1. si $\Delta_r H^\circ(T)$ et $\Delta_r S^\circ(T)$ sont connues:

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

2. si $\Delta_r H^\circ(T)$ est connue en fonction de T \rightarrow Gibbs-Helmholtz

$$d(\Delta_r G^\circ/T) / dT = - \Delta_r H^\circ / T^2$$

$$\Delta_r G^\circ / T_2 - \Delta_r G^\circ / T_1 = - \int_1^2 (\Delta_r H^\circ / T^2) \cdot dT$$

3. si $\Delta_r S^\circ(T)$ est connue en fonction de T

$$d\Delta_r G^\circ / dT = - \Delta_r S^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ(T_2) - \Delta_r G^\circ(T_1) = - \int_1^2 (\Delta_r S^\circ(T) / T) \cdot dT$$

5. Relation entre l' Enthalpie et l' Energie Interne de Réaction

$$H = U + PV$$

$$\partial(H)/\partial\xi_{T,P} = \partial(U)/\partial\xi_{T,P} + \partial(PV)/\partial\xi_{T,P}$$

$$\Delta_r H = \Delta_r U + \partial(PV)/\partial\xi_{T,P}$$

La réaction a lieu en phase **gaz**:

$$(\partial PV)/\partial\xi_{T,P} = (\partial nRT)/\partial\xi_{T,P} = RT(\partial n)/\partial\xi_{T,P}$$

$$n = \sum_i n_i \quad ; \quad dn = \sum_i dn_i \quad ; \quad dn = \sum_i \alpha_i d\xi \quad ; \quad (\partial n/\partial\xi)_{T,P} = \sum_i \alpha_i$$

$$\text{donc } \Delta_r H = \Delta_r U + (\sum_i \alpha_i) RT$$

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r U^\circ + (\sum_i \alpha_i) RT$$

6. Chaleur de Réaction à P et V constants

- à **P et T cts** et sans autre travail que celui des forces de pression: $dH = \Delta_r H \cdot d\xi = \delta Q_{T,P}$

$\delta Q_{T,P}$ = transfert thermique élémentaire à T et P cts.

$\Delta_r H = \delta Q_{T,P} / d\xi$ = chaleur de réaction à pression constante
= quantité de chaleur molaire (par mole d'avancement de la réaction) transférée à T et P cts.

- à **V et T cts** et W' ,

$$dU = (\partial U / \partial T)_{V,\xi} dT + (\partial U / \partial V)_{T,\xi} dV + \sum_i (\partial U / \partial n_i)_{T,V,n_{j \neq i}} \cdot \alpha_i d\xi$$

$$dn_i = \alpha_i d\xi \quad \text{donc} \quad dU = (\partial U / \partial \xi)_{T,V} \cdot d\xi$$

$$dU = \delta Q_{V,T} \Rightarrow (\partial U / \partial \xi)_{T,V} = \delta Q_{V,T} / d\xi = \text{chal. réact. à T,V cts}$$

rem. $(\partial U / \partial \xi)_{T,V} \neq \Delta_r U = (\partial U / \partial \xi)_{T,P}$

7. Système en Transformation Adiabatique

Flammes et explosions: les transferts de chaleur avec le milieu extérieur n'ont pas le temps de s'effectuer: transformation adiabatique.

Au cours de l'avancement de la réaction, **T↑**

Si $P = \text{cte}$, $\Delta H = 0$, T_{max} = température de flamme.

Si $V = \text{cte}$, $\Delta U = 0$,
 T_{max} = température d' explosion
 P_{max} pour T_{max} = pression d' explosion

7.1 Température de Flamme

Au cours de la transformation, T et ξ du système varient.

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

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

1. 1ère étape: T = cte, ξ varie

$$\Delta H_{1 \rightarrow 3} = \int_1^3 \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,P} \cdot d\xi = \int_1^3 \Delta_r H \cdot d\xi$$

2. 2ème étape: ξ ct, T varie

$$\Delta H_{3 \rightarrow 2} = \int_3^2 \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,\xi} \cdot dT = \int_3^2 \sum_i n_i C_{p,m,i} \cdot dT$$

$$3. \quad \Delta H_{1 \rightarrow 2} = 0 = \Delta H_{1 \rightarrow 3} + \Delta H_{3 \rightarrow 2} \quad \Rightarrow \quad T$$

7.2 Température et Pression d'Explosion

Au cours de la transformation, T et ξ du système varient.

$$dU = (\partial U / \partial T)_{V, \xi} dT + (\partial U / \partial V)_{T, \xi} dV + (\partial U / \partial \xi)_{T, V} \cdot d\xi$$

$$V = ct, \quad dU = (\partial U / \partial T)_{V, \xi} dT + (\partial U / \partial \xi)_{T, V} \cdot d\xi$$

1. 1ère étape: $T = \text{cte}$, ξ varie

$$\Delta U_{1 \rightarrow 3} = \int_1^3 (\partial U / \partial \xi)_{T, V} \cdot d\xi$$

2. 2ème étape: ξ ct, T varie

$$\Delta U_{3 \rightarrow 2} = \int_3^2 (\partial U / \partial T)_{V, \xi} \cdot dT = \int_3^2 \sum_i n_i C_{V, m, i} \cdot dT$$

3. Transformation adiabatique à V ct

$$\Rightarrow \Delta U_{1 \rightarrow 2} = 0 = \Delta U_{1 \rightarrow 3} + \Delta U_{3 \rightarrow 2} \quad \Rightarrow \quad T$$