

Thermochimie

Sup :

Théorème de l'énergie mécanique :
 $\Delta E_m = E_m(B) - E_m(A) = W_{A \rightarrow B}(\vec{f}_{nc})$
 On considère un ensemble de N points matériels, de baricentre G.

$$\begin{aligned} E_m(\Sigma) &= E_c(\Sigma) + E_p(\Sigma) \\ &= E_c^*(\Sigma) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i v_G^2 + E_p(\Sigma) \\ &= E_{c,micro} + E_{c,macro} + E_{p,micro} + E_{p,macro} \\ &= U(\Sigma) + E_{c,macro} + E_{p,macro} \end{aligned}$$

avec $U = E_{c,micro} + E_{p,micro}$ l'énergie interne
 $\Delta E_m(\Sigma) = \Delta U(\Sigma) + \Delta E_{c,macro} + \Delta E_{p,macro} = W(\vec{f}_{nc}) = W + Q$ avec $W = W(\vec{f}_{nc,macro})$ et
 $Q = W(\vec{f}_{nc,micro})$

D'où le 1er principe de la thermodynamique :
 $\Delta U(\Sigma) + \Delta E_{c,macro} + \Delta E_{p,macro} = W + Q$

Réaction chimique en repos macroscopique donc $\Delta U(\Sigma) = W + Q$

Enthalpie $H = U + pV$

$$\delta W = -p_{ext} dV$$

Capacité thermique à volume constant

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

Capacité thermique à pression constante

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

$$dU = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = T dS - p dV$$

$$dH = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp = T dS + V dp$$

Pour un GP :

$$\text{Relation de Mayer : } C_p - C_V = nR$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} \text{ donc } C_v = \frac{nR}{\gamma - 1}, C_p = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1}$$

$\gamma = \frac{5}{3}$ pour les GP monoatomiques

$\gamma = \frac{7}{5}$ pour les GP diatomiques

Phases condensées : $dU = dH = CdT$

Lois de Laplace (pour une transformation adiabatique réversible) :

$$\begin{aligned} \frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} &= 0, & pV^\gamma &= \text{Cte} \\ (\gamma - 1) \frac{dV}{V} + \frac{dT}{T} &= 0, & TV^{\gamma-1} &= \text{Cte} \\ (1 - \gamma) \frac{dp}{p} + \gamma \frac{dT}{T} &= 0, & T^\gamma p^{1-\gamma} &= \text{Cte} \end{aligned}$$

On pose $S = k_B \ln \Omega$ la fonction entropie avec Ω le nombre de configuration.

2ème loi de la thermodynamique : Toute transformation d'un système thermodynamique s'effectue avec augmentation de l'entropie globale.

3ème loi de la thermodynamique ou principe de Nernst : $S \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$

On peut alors montrer que $dU = TdS - pdV$
 On sait de plus que $dU = \delta Q - pdV$

$$\text{Donc } dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

On peut décomposer : $dS = \delta S^e + \delta S^c$ où S^e est l'entropie échangée et S^c l'entropie créée.

$$S^e = \frac{Q}{T}$$

$$\text{Pour un GP : } dS = nR \left(\frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} - \frac{dp}{p} \right)$$

Pour un gaz de Van der Waals :

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V - nb}$$

$$\text{Pour une phase condensée : } dS = C \frac{dT}{T}$$

$$\text{Inégalité de Clausius-Carnot : } \sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

Donc pour une machine à deux sources :

$$T_f < T_c$$

$W + Q_f + Q_c = 0$ vient du premier principe.

$$\frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} \leq 0 \text{ vient du deuxième principe.}$$

Le rendement (machine thermique) ou l'efficacité (machine frigorifique) est la grandeur utile sur la grandeur coûteuse.

Premier principe des écoulements permanents :

$$\mathrm{d}m \left[(h_2 - h_1) + \frac{1}{2}(c_2^2 - c_1^2) + g(z_2 - z_1) \right] = \delta W_u + \delta Q$$

Première loi de Joule : $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$

Deuxième loi de Joule : $\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = 0$

Détente de Joule et Gay-Lussac : un récipient contenant un gaz est mis en contact par l'intermédiaire d'un robinet avec un récipient vide.

Pour un gaz de VdW, $\Delta T = -\frac{na}{C_{v,m}} \frac{V_2}{V_1(V_1 + V_2)}$
 Pour un GP, $\Delta T = 0$
 Un gaz qui vérifie $\Delta T = 0$ suit la première loi de Joule.

Détente de Joule et Kelvin : un gaz s'écoule dans une canalisation à travers une paroi poreuse.

Pour un GP, $\Delta T = 0$
 Un gaz qui vérifie $\Delta T = 0$ suit la deuxième loi de Joule.

GPM	$pV = nRT$	$U(T) = \frac{3}{2}nRT, C_{v,m} = \frac{3}{2}R$
GP	$pV = nRT$	$\mathrm{d}U = C_v(T)\mathrm{d}T, C_{v,m} \geq \frac{3}{2}R$ $C_{v,m} = \frac{5}{2}R$ pour un GP diatomique
gaz de VdW	$\left(p + \frac{n^2a}{V^2} \right)(V - nb) = nRT$	$U(T, V) = U_{GP}(T) - \frac{n^2a}{V}$ $\Rightarrow \mathrm{d}U = C_v(T)\mathrm{d}T + \frac{n^2a}{V^2} \mathrm{d}V$
fluide incompressible	$V = \text{Cte}$	$\mathrm{d}U = C_v(T)\mathrm{d}T$

Spé :

$$\text{Donc } \Delta G - W' \leq 0$$

$$\mathrm{d}G = Vdp - SdT$$

Enthalpie libre $G = H - TS$
 $\Delta G = W' - T_0 S^c$

Potentiel chimique : $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j \neq i}$

Potentiels chimiques et activités :

Gaz parfait : $\mu(p, T) = \mu^\circ(T) + RT \ln a, \quad a = \frac{p}{p^\circ}$

Phase condensée : $\mu(T) = \mu^\circ(T), \quad a = 1$

Mélange de gaz parfaits : $\mu_i(p, T) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln a_i, \quad a_i = \frac{p_i}{p^\circ}$

Mélange de phases condensées : $\mu_i(T) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln a_i, \quad a_i = x_i$

Solvant : $\mu_{solv}(T) = \mu_{solv}^\circ(T), \quad a = 1$

Soluté : $\mu(T) = \mu_{i,\infty}^\circ(T) + RT \ln a_i, \quad a_i = \frac{c_i}{c^\circ}$

$(T, p, n_1 \dots n_N)$ sont les variables de Gibbs.

(T, p, ξ) sont les variables de De Donder.

Identité d'Euler $G = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i$

Dém : en écrivant que, avec Z une grandeur extensive, $\lambda Z(T, p, n_1 \dots n_N) = Z(T, p, \lambda n_1 \dots \lambda n_N)$, et en dérivant par rapport à λ , puis en posant $\lambda = 1$.

Grâce au théorème de Schwarz, on en déduit que

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{p,n_i} = -\bar{S}_{m,i} \text{ et que } \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T,n_i} = \bar{V}_{m,i}$$

Relation de Gibbs-Helmholtz :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n_i} = -\frac{H}{T^2}$$

Dém : partir de $G = H - TS$ et $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)$.

Chercher à isoler H pour avoir $-\frac{H}{T^2}$

Avancement : ξ tel que $n_i(t) = n_i(0) + \nu_i \xi$

Opérateur de Lewis :

$$\Delta_r Z = \sum_{i=1}^N \nu_i \bar{Z}_{m,i}$$

En calculant dZ avec les variables de Gibbs, on trouve $dZ = \Delta_r Z d\xi$

Avec celles de De Donder on trouve

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial \xi}\right)_{T,p} d\xi$$

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

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

Dém : en calculant l'intégrale de sa dérivée entre 0 et ξ_f

Pour une transformation monotherme monobare, $Q_p \approx \xi_f \Delta_r H^\circ$

Enthalpie molaire standard de formation : $\Delta_f H^\circ(T)$

Loi de Hess : $\Delta_r H^\circ(T) = \sum_{i=1}^N \nu_i \Delta_f H_i^\circ(T)$

Lois de Kirchhoff : à p constante,

$$\frac{d}{dT}(\Delta_r H^\circ) = \Delta_r C_p^\circ$$

$$\frac{d}{dT}(\Delta_r S^\circ) = \frac{\Delta_r C_p^\circ}{T}$$

$$\frac{d}{dT}(\Delta_r G^\circ) = -\Delta_r S^\circ$$

$$\text{Affinité } \mathcal{A} = -\Delta_r G$$

Consequence : $dG = -\mathcal{A} d\xi$

On pose le quotient de réaction $Q = \prod_{i=1}^N a_i^{\nu_i}$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$$

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}^\circ - RT \ln Q$$

Constante d'équilibre $K = Q_{eq}$

$$K^\circ(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$$

$$\mathcal{A} = RT \ln \frac{K^\circ}{Q}$$

Loi d'action de masse ou relation de Guldberg et Waage :

$$K^\circ(T) = \prod_{i=1}^N a_{i,eq}^{\nu_i}$$

Température d'inversion : T_{inv} telle que

$$\Delta_r G^\circ(T_{inv}) = 0$$

Donc $K^\circ(T_{inv}) = 1$

Loi de Van 't Hoff :

$$\frac{d}{dT}(\ln K^\circ) = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

Dém : Gibbs-Helmholtz

Système évoluant chimiquement uniquement :

$$\delta S^c = \frac{\mathcal{A}}{T} d\xi$$

Formule de Clapeyron : pour un changement de phase :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(\Delta V)}$$

Facteur d'équilibre : paramètre intensif dont la variation entraîne une évolution du système. Variance : nombre minimal de paramètres intensifs à fixer pour déterminer entièrement un état d'équilibre.

$\Delta_r H^\circ > 0 \Rightarrow$ La réaction directe est endothermique.

$\Delta_r H^\circ < 0 \Rightarrow$ La réaction directe est exothermique.

Suite à une variation de température,

$$d\mathcal{A} = \frac{\Delta_r H^\circ}{T} dT$$

Suite à une variation de pression,

$$d\mathcal{A} = -\frac{RT}{p} \Delta n_g dp \text{ avec } \Delta n_g = \sum_{i,gaz} \nu_i$$

On en déduit les principes de modération de Le Châtelier :

- Suite à une augmentation de température, le système évolue dans le sens endothermique.
- Suite à une augmentation de pression, le système évolue dans le sens de diminution des moles gazeuses.