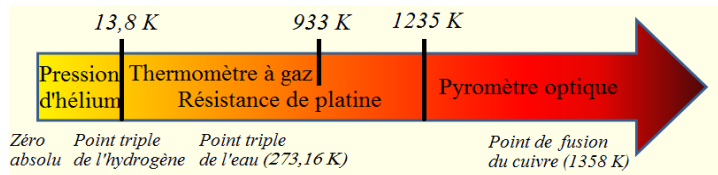


# Fiche C8 – Thermochimie

## Définitions et variables



- Thermomètre à dilatation de gaz** (thermomètre) :  $(GP) \rightarrow P \propto T$  à  $V = cste$ ,  
**liquide** :  $V = V_0(1 + \alpha\theta)$ , **solide** : déflexion de bilame ou élongation de barre (Cf.  $(\alpha)$ )
- Thermomètre à résistance de platine** (Cf. fiche P13 – *Modèle de Drüde*) :  
 sonde – fil calibré de Pt de **résistance linéarisée** ( $\theta$  en  $^{\circ}C$ ) :  $R = R_0(1 + \alpha\theta)$   
 Mesure soumise à l'autoéchauffement (Joule)  $\rightarrow$  méthode des 4 points plus précise.
- Pyromètre optique** : capteur de rayon<sup>l</sup> permettant mesure à distance ou à **T** élevée.
- Thermopile** formé de **thermocouples** en série mesurant l'écart de flux entre la source et l'ambiant sur ses surfaces  $\rightarrow V \propto (T^4 - T_{amb}^4)$   
 (Cf. fiche P20 – *Loi de Stefan*)
- Thermistance** : matériaux semi-conducteurs de résistance  $R(T) \sim R_0 e^{T_0/T - 1}$
- Etats et changements de la matière**

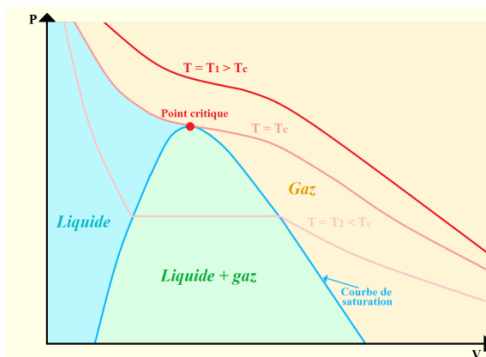


Diagramme de Clapeyron (P,V) (L-G)

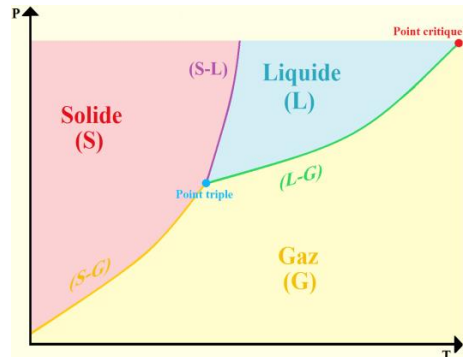


Diagramme des phases (P,T) : (Dpt)

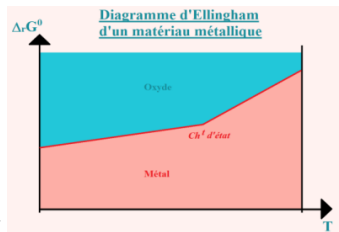
- **État standard :**
  - d'un **gaz** (pur ou dans un mélange) à T considéré comme un **gaz parfait** ( $GP$ ) et sous la pression standard  $p^0 = 1 \text{ bar}$ .
  - d'un **constituant** d'un **mélange** à T est son **état pur** à T dans l'état physique du mélange à T et sous la pression standard  $p^0 = 1 \text{ bar}$ .
  - d'un **soluté** en solution à T est son **état en solution infiniment diluée** à la concentration  $c^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$  sous la pression standard  $p^0 = 1 \text{ bar}$ .
- **Enthalpie :** énergie totale d'un système = **énergie interne** (nécessaire pour sa création) + **travail** contre la **pression extérieure** pour **conserver son volume**.
- **Enthalpie libre standard de formation** d'un **composé** à la température **T** : **différence d'enthalpie** lors de la **formation** d'une **mole** de ce composé à partir des **corps simples purs**, dans leur **état standard**, stables à la température **T**.
- **Enthalpie réticulaire :** **variation d'enthalpie molaire** de la **dissociation** en **ions** d'un **solide ionique** ou en molécules pour un solide moléculaire (en cond° standard)
- **Affinité électronique (AE) :** **énergie** nécessaire à l'**arrachage** d'un  $e^-$  à un **anion** en **phase gazeuse**. **Energie d'ionisation (EI) :** **énergie** nécessaire à un **atome neutre** ou une **molécule** en **phase gazeuse** pour **céder un  $e^-$** .
- $\sum v_j' R_j \rightleftharpoons \sum v_k P_k, v_i = -v_j', v_k \rightarrow$  **Affinité chimique** :  $\mathcal{A} = -\Delta_r G^0 = -\sum v_i \mu_i$

- **Types de diagramme d'équilibre de phases**

**Isothermes (liquide – vapeur), isobares (liquide – vapeur), isobares (solide – liquide miscibles), isobares (solide – liquide non miscibles)**

- **Diagramme d'Ellingham :** courbe  $\Delta_r G^0(T)$

$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0$  : **(EII)**, avec l'**approximation d'Ellingham** :  $\Delta_r H^0$  et  $\Delta_r S^0 = \text{cste}$  → *Segments de droites délimitant les zones de métal et oxyde, dont les pentes évoluent avec  $\text{chang}^1$  d'état.*



- **Loi de Hess (Hess)** (Cf. fiche **P22 : Thermodynamique**) : **(1P)** → L'**enthalpie H**, fonction d'état, ne dépend que des **états initial** et **final**.

## Travaux pratiques et approche expérimentale

- **Obtention du zinc par pyroméallurgie (réducteur : carbone)**

	O <sub>2</sub>	C <sub>(s)</sub>	CO <sub>(g)</sub>	CO <sub>2</sub> (g)	Zn <sub>(s)</sub>	ZnO <sub>(g)</sub>
$\Delta_r H^0$	0	0	-110,5	-393,5	0	-350,5
$\Delta_r S^0$	205	5,7	197,6	213,6	41,6	43,6

*Fusion* :  $T_F = 693 \text{ K}$ ,  $L_F = 6,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , *vap*<sup>o</sup> :  $T_V = 1180 \text{ K}$ ,  $L_V = 114,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$   
 $\Delta_r H^0$  en  $\text{kJ.mol}^{-1}$  et  $\Delta_r S^0$  en  $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ . Bilan de formation :  $2 \text{ Zn}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} = 2 \text{ ZnO}_{(s)}$

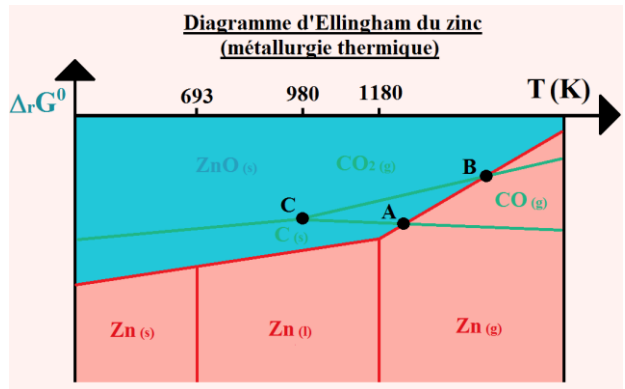
.  $T < T_F \rightarrow$  Zn solide et  $\Delta_r G^0(T) = 2.(-350,5) - T.(2.0,0436 - 0,205 - 2.0,0416)$   
 $\rightarrow \Delta_r G^0(T) = -701 + 0,201.T$  (en  $\text{kJ.mol}^{-1}$ )

.  $T_F < T < T_V \rightarrow$  Zn liquide et  $\Delta_r H^0(T) = 0 + 6,7 = 6,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ,  
 $S^0(\text{Zn}_{(l)}) = 41,6.10^{-3} + 6,7 / 693 = 51,27.10^{-3} \text{ kJ.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .  
 $\rightarrow \Delta_r G^0(T) = 2.(-350,5 - 6,7) - T.(2.0,0436 - 0,205 - 2.0,05127)$   
 $\rightarrow \Delta_r G^0(T) = -714,4 + 0,220.T$  (en  $\text{kJ.mol}^{-1}$ )

.  $T_V < T \rightarrow$  Zn gazeux et  $\Delta_r H^0(T) = 6,7 + 114,8 = 121,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ,  
 $S^0(\text{Zn}_{(g)}) = 51,27.10^{-3} + 114,8 / 1180 = 148,6.10^{-3} \text{ kJ.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .  
 $\rightarrow \Delta_r G^0(T) = 2.(-350,5 - 121,5) - T.(2.0,0436 - 0,205 - 2.0,1486)$   
 $\rightarrow \Delta_r G^0(T) = -944,0 + 0,415.T$  (en  $\text{kJ.mol}^{-1}$ ).

### Processus pyro. :

- $\rightarrow$  **Flottation** :
- Blende ZnS
- $\rightarrow$  **Grillage** :
- Calcine ZnO<sub>(s)</sub>
- $\rightarrow$  **Réduction** :
- Cf. Diagramme  $\rightarrow$
- $\rightarrow \text{Zn}_{(g)} \xrightarrow{\text{Cond}^o} \text{Zn}_{(s)}$
- $\rightarrow$  Résidus Pb/Zn
- $\rightarrow$  **Liquation**
- (car miscibilités  $\neq$ )



- $\rightarrow$  **Deux réducteurs possibles** (domaines non communs  $\rightarrow T > T_C = 980 \text{ K}$ ) :
- . pour  $T > T_A = 1217 \text{ K}$ , C de (CO/C) :  $\text{ZnO}_{(s)} + \text{C}_{(s)} = \text{CO}_{(g)} + \text{Zn}_{(g)}$
- . pour  $T > T_B = 1562 \text{ K}$ , CO de (CO<sub>2</sub>/CO) :  $\text{ZnO}_{(s)} + \text{CO}_{(g)} = \text{CO}_{2(g)} + \text{Zn}_{(g)}$

**Autre procédé : hydroméallurgie** : Blende ZnS  $\xrightarrow{\text{Grillage}}$  ZnO  $\xrightarrow{\text{Lixivation}}$  Zn<sup>2+</sup>, éléments  
 $\rightarrow$  **Eléments métalliques**  $\xrightarrow{\text{Cimentation}}$  Elts ionisés, supprimés et Zn<sup>2+</sup>  $\xrightarrow{\text{Electrolyse}}$  Zn<sub>(s)</sub>.

## Formules, propriétés

- Un **corps pur** non à l'équilibre passe **irréversiblement** de la phase de plus haut potentiel chimique ( $\varphi_1$ ) vers celle de plus bas potentiel chimique ( $\varphi_2$ ) jusqu'à l'**équilibre** :  $\mu_{(\varphi_1)} = \mu_{(\varphi_2)}$ .

Pour une réaction de plusieurs corps, la condition d'équilibre est :

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}^0 - RT \ln \prod a_i^{v_i} = 0, \mathcal{A}^0 = RT \ln K^0, K^0 : \text{constante d'équilibre de la réaction}$$

$$K^0 = \ln \prod a_i^{v_i}.$$

Sens d'évolution :  $\mathcal{A} \cdot d\xi > 0 \rightarrow$  si  $\mathcal{A} > 0$  : sens  $\rightarrow$ <sup>1</sup>, si  $\mathcal{A} < 0$  : sens  $\leftarrow$ <sup>2</sup>

- Relations de Gibbs (Gibbs)**

$$\left( \frac{\partial \Delta_r H^0}{\partial T} \right)_P = \Delta_r C_P^0, \left( \frac{\partial \Delta_r S^0}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta_r C_P^0}{T}, \left( \frac{\partial \Delta_r (G^0/T)}{\partial T} \right)_P = \frac{-\Delta_r H^0}{T^2},$$

$$\left( \frac{\partial \Delta_r G^0}{\partial T} \right)_P = -\Delta_r S^0$$

- Variations pour un **mélange de GP** :  $\sum \alpha_i A_i \rightarrow \sum \alpha_i' A_i'$

$n_i$  : nbe de moles,  $p_i$  : pression partielle du  $GP_i$  du mélange, totale :  $p = \sum p_i$ .

$$G_i = G_i^0 + n_i RT \ln p_i \rightarrow \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i = \mu_i^0 + RT \ln p + RT \ln x_i, \text{ où } x_i = p_i/p$$

$$\Delta_r G = \sum \alpha_i' \mu_i' - \sum \alpha_i \mu_i = \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{\prod p_i'^{\alpha_i'}}{\prod p_i^{\alpha_i}}$$

$$\text{A l'équilibre, } \Delta_r G = 0 \rightarrow K_p = \frac{\prod p_i'^{\alpha_i'}}{\prod p_i^{\alpha_i}} = e^{-\Delta_r G^0/RT}.$$

- Pile électrochimique (P = cste)** :  $\Delta_r G^0 = -n\mathcal{F}E^0$ , Ox. + ne<sup>-</sup>  $\xrightarrow{1}$  Réd. :  $K^0$

$$(\text{Rel}^\circ \text{Gibbs}) \rightarrow \Delta_r S^0 = n\mathcal{F} \frac{dE^0}{dT} \text{ et } \Delta_r H^0 = n\mathcal{F} \left( T \frac{dE^0}{dT} - E^0 \right), \frac{dE^0}{dT} : \text{coef. de } T^\circ$$

$$\rightarrow \ln K^0 = \frac{n\mathcal{F}}{RT} (E_2^0 - E_1^0), \log K^0 \approx \frac{n}{0,06} (E_2^0 - E_1^0) \text{ à } 300 \text{ K.}$$

- Règle de Gibbs d'un mélange (Gibbsmél)**

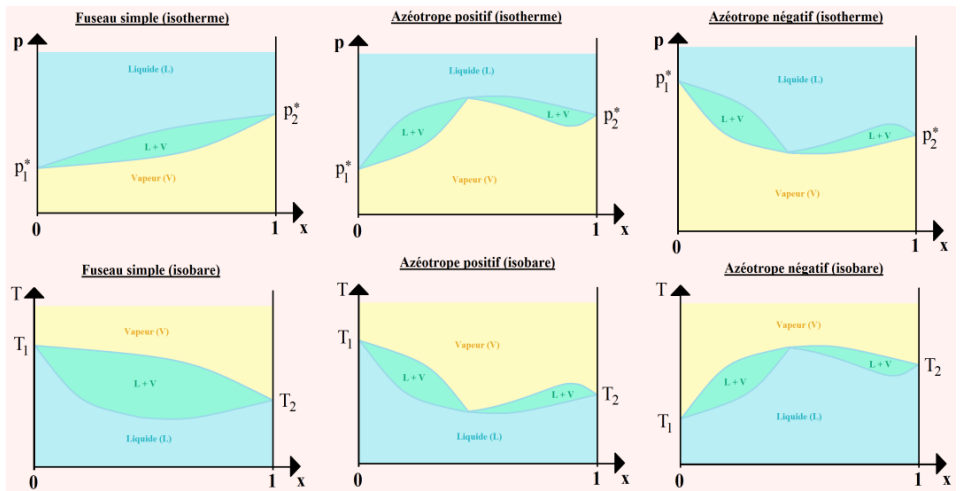
**Nombre de constituants indépendants** :  $c = n - k - r$ ,

où  $n$  : nombre de constituants,  $k$  : nombre de leurs relations,

$r$  : nombre de relations particulières (imposées)

**Variance** :  $v$ , nombre minimal de paramètres intensifs permettant de définir l'état du système  $\rightarrow v = c + 2 - \varphi$ , où  $\varphi$  : nombre de phases en présence,  $2 \leftrightarrow P, T$ .

▪ **Mélanges L - V (A : x = 0, B : x = 1) – Diagrammes isothermes et isobares**

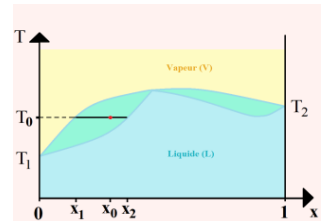


▪ **Courbes de séparation – sol<sup>o</sup> idéale (Cf. Mélange L - V – Fuseau simple (isoth.))**

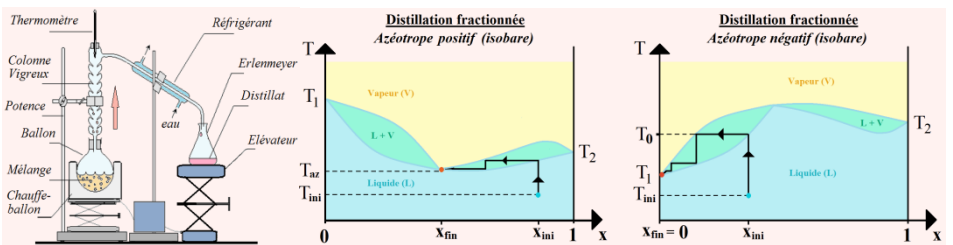
**Ebullition L - (L+V). Loi de (Raoult) :  $p = p_1^* + (p_2^* - p_1^*)x_L$**

**Rosée V - (L+V). Loi d' (Henry) :  $p = \frac{p_1^* p_2^*}{p_2^* + (p_1^* - p_2^*)x_V}$**

▪ **Analyse thermique - théorème des moments** →  
En  $(x_0, T_0)$ , rapport  $n_L/n_V = (x_2 - x_0)/(x_0 - x_1)$

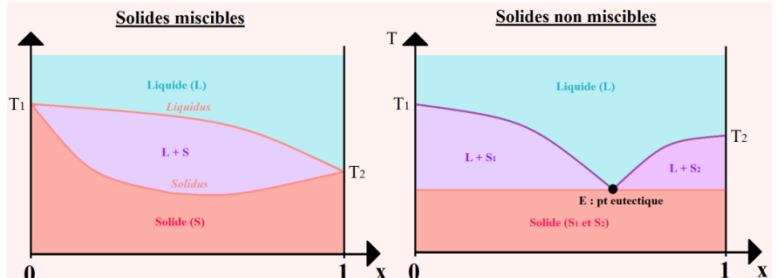


▪ **Exemples de distillation fractionnée**



▪ **Miscibilité Liquide - Solide**

(A : x = 0, B : x = 1)



## Exercices d'application et grands classiques

Énoncés :

- 1. **Modélisation de la formation du brouillard** lors d'une **détente adiabatique** Vapeur d'eau saturante considérée GP loin du point critique dans récipient adia.

Montrer qu'avec  $L \approx A - BT$  (Regnault), on obtient  $\frac{dP_{\text{sat}}}{dT} \approx \frac{A-BT}{RT^2} P$  et que par ailleurs  $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S = \frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{P}{T}$ . En déduire la **condition de formation du brouillard**.

- 2. **Réaction**  $\text{NO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$  dans enceinte : 1 mol de NO + 1/2 mol d'O<sub>2</sub> (GP)

Chaleurs spécifiques en  $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  :  $C_{P_{\text{NO}_2}}^0 = 36$ ,  $C_{P_{\text{NO}}}^0 = 29$ ,  $C_{P_{\text{O}_2}}^0 = 29$ .

Réaction totale, 93% de chaleur cédée à l'extérieur,  $T_{\text{ini}} = 298 \text{ K}$ ,  $T_{\text{fin}} = 400 \text{ K}$ .

Calculer  $\Delta_r H^0(298 \text{ K})$ .

Enceinte de  $V = 10 \text{ L}$  à température fixe  $T_0 = 800 \text{ K}$ , à l'équilibre  $P = 8,2 \text{ atm}$ .

Espèce	NO	1/2 O <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>
Etat initial (mol)	1	1/2	0
Etat final (mol)	1 - x	1/2(1 - x)	x

Calculer  $K_P(800 \text{ K})$ , puis  $\Delta_r G^0(800 \text{ K})$ .

Déterminer en  $\text{kJ.mol}^{-1}$  et en fonction de  $T$  :  $\Delta_r H^0(T)$ ,  $\Delta_r G^0(T)$ ,  $\Delta_r S^0(T)$ .

- 3. **NaBr** à 298 K

(Cf. Hess)

$\text{Na}_{(s)}$  et  $\text{Br}_{2(l)}$  :

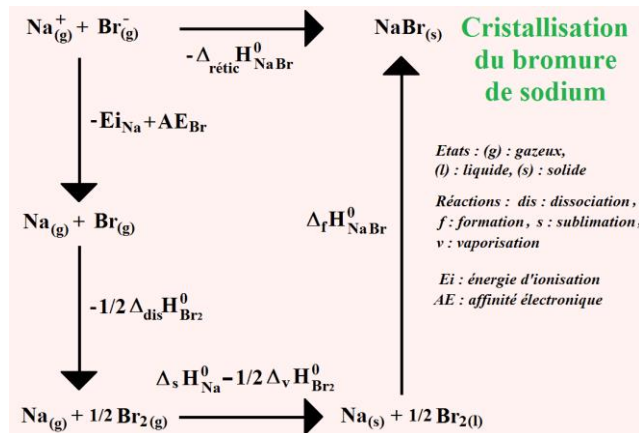
états de référence.

Cycle de Born – Haber :

En déduire

l'enthalpie réticulaire :

$\Delta_{\text{rétic}} H_{\text{NaBr}}^0$ .



▪ **4. Alliage magnésium – nickel, diagramme à P = 1 bar (Cf. X)**

**%Ni = 0** → Mg

**%Ni = 100** → Ni

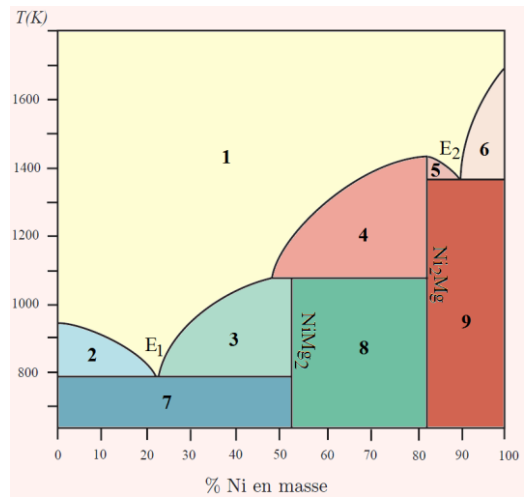
**E<sub>1</sub>** et **E<sub>2</sub>** : eutectiques.

Définir les **lignes courbes**  
et les **segments verticaux**.

Décrire les **domaines 1, 5, 6, 9**.

Décrire le **refroidissement**  
**isobare** de l'**alliage liquide**  
de **titre %Ni = 60**.

Décrire l'**évolution** pour  
**T = 1700 K** → **700 K**.



Corrigés (Cf. (Gibbs), (Ell)) :

- 1. Modélisation de la formation du brouillard lors d'une détente adiabatique  
Vapeur d'eau saturante considérée GP loin du point critique ds récipient adiabats.

$$(FCla) \rightarrow L = T \frac{dP_{sat}}{dT} (v_g - v_l), \text{ avec } L \approx A - BT \text{ (Regnault)} \rightarrow \frac{dP_{sat}}{dT} \approx \frac{A-BT}{RT^2} P$$

$$(Laplace) \rightarrow \text{à S fixée, } (1 - \gamma) \frac{dP}{P} + \gamma \frac{dT}{T} = 0 \rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S = \frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{P}{T}$$

En augmentant légèrement V du récipient (détente adiabatique quasistatique  
→ isentropique), passage de (L-G) (satur°) à (L) (début de liquéfaction) pour :

$$(Dpt) \rightarrow \text{Condition de formation : } \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S < \frac{dP_{sat}}{dT}, \text{ soit : } T < \frac{A(\gamma-1)}{R\gamma+B(\gamma-1)}.$$

(Laplace) est valable pour cette condition, mais plus lors du changement d'état.

- 2. Réaction  $NO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow NO_2$  dans enceinte : 1 mol de NO + 1/2 mol d'O<sub>2</sub> (GP)  
Chaleurs spécifiques en J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> : C<sub>PNO<sub>2</sub></sub><sup>0</sup> = 36, C<sub>PNO</sub><sup>0</sup> = 29, C<sub>PO<sub>2</sub></sub><sup>0</sup> = 29  
Réaction totale, 93% de chaleur cédée à l'extérieur, T<sub>ini</sub> = 298 K, T<sub>fin</sub> = 400 K.

$$\rightarrow 0,93 \Delta_r H^0(298 \text{ K}) = \Delta_r H^0(298 \text{ K}) + \int_{298}^{400} C_{PNO_2} dT.$$

$$\rightarrow \Delta_r H^0(298 \text{ K}) = -54,2 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

Enceinte de V = 10 L à température fixe T<sub>0</sub> = 800 K, à l'équilibre P = 8,2 atm.

Espèce	NO	1/2 O <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>
Etat initial (mol)	1	1/2	0
Etat final (mol)	1 - x	1/2(1 - x)	x

$$\rightarrow P = n_{tot} \frac{RT}{V} = \frac{3-x}{2} \frac{RT}{V} = 8,2 \cdot 10^5 \text{ Pa} \rightarrow x = 0,502 \text{ mol}, P_{NO} = \frac{2(1-x)}{3-x} P,$$

$$P_{NO_2} = \frac{2x}{3-x} P, P_{O_2} = \frac{1-x}{3-x} P \rightarrow K_P(800 \text{ K}) = \frac{x\sqrt{3-x}}{(1-x)^{3/2}} \sqrt{\frac{P^0}{P}} = 0,784$$

$$\rightarrow \Delta_r G^0(800 \text{ K}) = -800 \times 8,31 \times \ln 0,784 = 1,64 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ :}$$

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(298 \text{ K}) + \int_{298}^T \Delta_r C_P^0 dT, \text{ avec } \Delta_r C_P^0 = C_{PNO_2}^0 - C_{PNO}^0 - \frac{1}{2} C_{PO_2}^0$$

$$\rightarrow \Delta_r H^0(T) = -52 - 7,4T \rightarrow \frac{\Delta_r G^0(T)}{T} = \frac{\Delta_r G^0(800 \text{ K})}{800} - \int_{800}^T \frac{\Delta_r H^0(T)}{T^2} dT$$

$$\rightarrow \Delta_r G^0(T) = -52000 + 17,58T + 7,47T \ln T \text{ (en J.mol}^{-1}\text{)}$$

$$\rightarrow \Delta_r S^0(T) = \frac{\Delta_r H^0(T) - \Delta_r G^0(T)}{T} = -24,98 - 7,4 \ln T \text{ (en J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}\text{)}$$

$$\text{On vérifie que } \Delta_r S^0(T) = \frac{\Delta_r H^0(800 \text{ K}) - \Delta_r G^0(800 \text{ K})}{800} + \int_{800}^T \frac{\Delta_r C_P^0}{T} dT.$$



▪ **3. NaBr à 298 K (Cf. (Hess))**

Cycle de Born – Haber → **Enthalpie réticulaire** ( $Na_{(s)}$  et  $Br_{2(l)}$  : états de référence) :

$$\Delta_{\text{rétic}} H_{\text{NaBr}}^0 = E_{\text{Ni}} - A_{\text{EBr}} + \frac{1}{2} \Delta_{\text{dis}} H_{\text{Br}_2}^0 - \Delta_{\text{s}} H_{\text{Na}}^0 + \frac{1}{2} \Delta_{\text{v}} H_{\text{Br}_2}^0 - \Delta_{\text{f}} H_{\text{NaBr}}^0$$

▪ **4. Alliage magnésium – nickel, diagramme à P = 1 bar (Cf. X)(Cf. (Gibbsmél))**

%Ni = 0 → Mg

%Ni = 100 → Ni

$E_1$  et  $E_2$  : eutectiques

**Lignes courbes :**

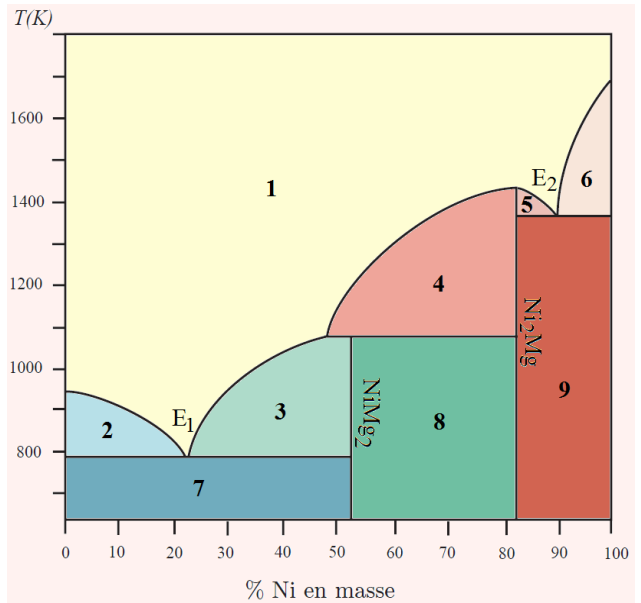
**Liquidus**

→ composition de la phase liquide

**Segments verticaux :**

**Solidus limités par la température de fusion des solides**

$v'$ , **variance réduite** : en considérant négligeable l'influence de la pression sur une phase condensée



**Domaine 1 :** liquide,  $n = 2$ ,  $r = 0$ ,  $\phi = 1$ ,  $v = 3$ ,  $v' = 2$

**Domaine 5 :** liquide + composé  $Ni_2Mg$  solide,  $n = 3$ ,  $r = 1$ ,  $\phi = 2$ ,  $v = 2$ ,  $v' = 1$

**Domaine 6 :** liquide + Ni solide,  $n = 3$ ,  $r = 1$ ,  $\phi = 2$ ,  $v = 2$ ,  $v' = 1$

**Domaine 9 :** composé  $Ni_2Mg$  + Ni solides,  $n = 2$ ,  $r = 0$ ,  $\phi = 2$ ,  $v = 2$ ,  $v' = 1$ .

→ **Refroidissement isobare de l'alliage liquide de titre %Ni = 60**

Pour  $T = 1700 \text{ K} \rightarrow 700 \text{ K}$  :

.  $1700 \text{ K} \rightarrow \sim 1300 \text{ K}$  : le liquide se refroidit.

.  $1300 \text{ K} \rightarrow 1033 \text{ K}$  :

2 phases : liquide et  $Ni_2Mg$  qui cristallise

.  $1033 \text{ K} \rightarrow 1033 \text{ K}$  :

$v = 0 \rightarrow$  palier : 2 composés solides

$Ni_2Mg$  et  $NiMg_2$  avec disparition du liquide

.  $1033 \text{ K} \rightarrow 700 \text{ K}$  : refroidissement

des deux composés définis solides.

