

Bilan d'énergie en chimie: thermochimie

P. Ribière

Collège Stanislas

Année Scolaire 2016/2017

- 1 La transformation physico-chimique.
- 2 Grandeur molaire et grandeur molaire standard.
- 3 Grandeur de réaction et grandeur standard de réaction.
- 4 Enthalpie standard de formation
- 5 Bilan d'énergie ou premier principe en chimie.

Plan

- 1 La transformation physico-chimique.
 - Introduction à la thermochimie.
 - Description d'un système thermochimique.
 - Description physico-chimique de la phase gazeuse.
 - Description physicochimique de la phase liquide.
 - Description physicochimique de la phase solide.
 - Notion d'équation bilan.
 - L'avancement de la réaction.
 - L'équilibre chimique.
 - Constante de réaction.
- 2 Grandeur molaire et grandeur molaire standard.
- 3 Grandeur de réaction et grandeur standard de réaction.
- 4 Enthalpie standard de formation
- 5 Bilan d'énergie ou premier principe en chimie.

La thermodynamique étudie l'évolution d'un **système**, qui doit être **fermé** et **constitué d'un grand nombre de particules**.

Ce système subit des modifications (de pression, température, ...) et/ou une réorganisation de la matière (le changement d'état ou des réactions chimiques).

La thermochimie se consacre plus particulièrement à la réorganisation de la matière appelée réaction chimique.

L'objectif de la thermochimie est celui de la thermodynamique :

- 1 décrire l'état d'équilibre final atteint
- 2 faire un bilan énergétique lors de l'évolution.

Plan

- 1 La transformation physico-chimique.
 - Introduction à la thermochimie.
 - **Description d'un système thermochimique.**
 - Description physico-chimique de la phase gazeuse.
 - Description physicochimique de la phase liquide.
 - Description physicochimique de la phase solide.
 - Notion d'équation bilan.
 - L'avancement de la réaction.
 - L'équilibre chimique.
 - Constante de réaction.
- 2 Grandeur molaire et grandeur molaire standard.
- 3 Grandeur de réaction et grandeur standard de réaction.
- 4 Enthalpie standard de formation
- 5 Bilan d'énergie ou premier principe en chimie.

Définition d'une phase.

Une phase est un domaine de l'espace caractérisé par le fait que tous les paramètres intensifs sont des fonctions continues au sein d'une même phase.

Exemple de la masse volumique ρ qui est discontinue à l'interface entre l'eau liquide et l'eau vapeur.

Un système est dit **homogène ou monophasé** s'il n'est constitué que d'une seule phase.

Un système est dit **hétérogène ou diphasé** s'il est constitué de deux phases.

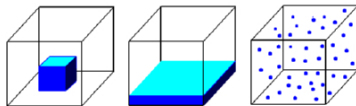


FIGURE – Trois états ou phases de la matière

Phase solide :

Forme propre.
Volume propre.

Etat ordonné (cristal)
Interaction importante
(d_{mol} faible)

Phase liquide :

Forme selon récipient.
Volume propre.

Etat désordonné
Interaction importante
(d_{mol} faible)

Phase gazeux :

Forme selon récipient.
Volume selon récipient.

Etat désordonné
Interaction faible
(d_{mol} grande) : G.P.

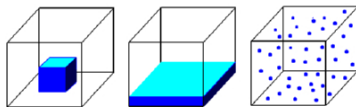


FIGURE – Trois états ou phases de la matière

Phase solide :

Forme propre.
Volume propre.

Etat ordonné (cristal)
Interaction importante
(d_{mol} faible)

Phase liquide :

Forme selon récipient.
Volume propre.

Etat désordonné
Interaction importante
(d_{mol} faible)

Phase gazeux :

Forme selon récipient.
Volume selon récipient.

Etat désordonné
Interaction faible
(d_{mol} grande) : G.P.

Il existe des états intermédiaires comme l'état vitreux.

Plan

- 1 La transformation physico-chimique.
 - Introduction à la thermochimie.
 - Description d'un système thermochimique.
 - **Description physico-chimique de la phase gazeuse.**
 - Description physicochimique de la phase liquide.
 - Description physicochimique de la phase solide.
 - Notion d'équation bilan.
 - L'avancement de la réaction.
 - L'équilibre chimique.
 - Constante de réaction.
- 2 Grandeur molaire et grandeur molaire standard.
- 3 Grandeur de réaction et grandeur standard de réaction.
- 4 Enthalpie standard de formation
- 5 Bilan d'énergie ou premier principe en chimie.

Le gaz parfait.

Un gaz est dit *parfait* si les particules n'interagissent pas entre elles, à l'exception des chocs. Les particules ne s'attirent pas, ni ne se repoussent.

L'équation d'état des gaz parfaits est :

$$pV = nRT$$

avec $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$,

P la pression du gaz en pascal Pa ,

V le volume qu'occupe le gaz en m^3 ,

n le nombre de mole,

T la température en Kelvin ($T_K = T_C + 273$).

Pour les gaz, la densité (à T et P fixée) d est $d = \frac{\rho}{\rho_{air}} = \frac{M}{M_{air}}$ avec M_{air} la masse molaire de l'air de $29g.mol^{-1}$.

Mélange idéal de Gaz Parfait

Le mélange idéal de Gaz Parfait modélise un système composée de plusieurs gaz A_i (contenu dans une enceinte fermée), supposés parfaits et sans interaction les uns avec les autres.

Pression Partielle d'un gaz.

La pression partielle d'un gaz A_i dans un mélange idéal de gaz parfait est la pression qu'aurait le gaz parfait A_i s'il occupait seul tout l'espace disponible V à la température T .

$p_i V = n_i RT$ ou $p_i = C_i RT$ avec C_i la concentration molaire.

Pression Partielle d'un gaz.

La pression partielle d'un gaz A_i dans un mélange idéal de gaz parfait est la pression qu'aurait le gaz parfait A_i s'il occupait seul tout l'espace disponible V à la température T .

$p_i V = n_i RT$ ou $p_i = C_i RT$ avec C_i la concentration molaire.

La pression totale est la somme des pressions partielles.

$$p_{tot} = \sum p_i = \sum n_i \frac{RT}{V} = n_{tot \text{ gaz}} \frac{RT}{V}$$

La loi de Dalton.

La loi de Dalton permet de calculer la pression partielle en fonction de la pression totale.

$$p_i = X_i \cdot p_{tot}$$

avec X_i la fraction molaire gazeuse $X_i = \frac{n_i}{n_{tot \text{ gaz}}}$

Pression Partielle d'un gaz.

La pression partielle d'un gaz A_i dans un mélange idéal de gaz parfait est la pression qu'aurait le gaz parfait A_i s'il occupait seul tout l'espace disponible V à la température T .

$p_i V = n_i RT$ ou $p_i = C_i RT$ avec C_i la concentration molaire.

La pression totale est la somme des pressions partielles.

$$p_{tot} = \sum p_i = \sum n_i \frac{RT}{V} = n_{tot \text{ gaz}} \frac{RT}{V}$$

La loi de Dalton.

La loi de Dalton permet de calculer la pression partielle en fonction de la pression totale.

$$p_i = X_i \cdot p_{tot}$$

avec X_i la fraction molaire gazeuse $X_i = \frac{n_i}{n_{tot \text{ gaz}}}$

Activité dans un mélange idéal de gaz parfait.

$$a_{(A_i)} = \frac{p_i}{p^0}$$

avec p_i est sa pression partielle en bar et p^0 une pression de référence égale à 1 bar.

Plan

- 1 La transformation physico-chimique.
 - Introduction à la thermochimie.
 - Description d'un système thermochimique.
 - Description physico-chimique de la phase gazeuse.
 - **Description physicochimique de la phase liquide.**
 - Description physicochimique de la phase solide.
 - Notion d'équation bilan.
 - L'avancement de la réaction.
 - L'équilibre chimique.
 - Constante de réaction.
- 2 Grandeur molaire et grandeur molaire standard.
- 3 Grandeur de réaction et grandeur standard de réaction.
- 4 Enthalpie standard de formation
- 5 Bilan d'énergie ou premier principe en chimie.

Dans cette partie, on souhaite décrire la composition de liquides miscibles.

La concentration molaire en l'espèce A_i , notée $[A_i]$ est $[A_i] = \frac{n_i}{V}$.

Pour les liquides, la densité d est $d = \frac{\rho}{\rho_{eau}}$ avec ρ la densité de l'eau de $1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Activité d'une phase liquide.

Liquide seul dans sa phase $a_{(A_i)} = 1$

Soluté (faible concentration) $a_{(A_i)} = \frac{[A_i]}{C^0}$ où $[A_i]$ est en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et C^0 une concentration de référence égale à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Solvant (eau) $a_{(A_i)} = 1$

Plan

- 1 La transformation physico-chimique.
 - Introduction à la thermochimie.
 - Description d'un système thermochimique.
 - Description physico-chimique de la phase gazeuse.
 - Description physicochimique de la phase liquide.
 - **Description physicochimique de la phase solide.**
 - Notion d'équation bilan.
 - L'avancement de la réaction.
 - L'équilibre chimique.
 - Constante de réaction.
- 2 Grandeur molaire et grandeur molaire standard.
- 3 Grandeur de réaction et grandeur standard de réaction.
- 4 Enthalpie standard de formation
- 5 Bilan d'énergie ou premier principe en chimie.

Pour les solides, la densité d est $d = \frac{\rho}{\rho_{eau}}$ avec ρ la densité de l'eau de $1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Activité d'une phase solide.

solide seul dans sa phase $a_{(A_i)} = 1$

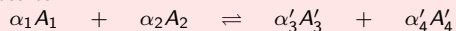
Plan

- 1 La transformation physico-chimique.
 - Introduction à la thermochimie.
 - Description d'un système thermochimique.
 - Description physico-chimique de la phase gazeuse.
 - Description physicochimique de la phase liquide.
 - Description physicochimique de la phase solide.
 - **Notion d'équation bilan.**
 - L'avancement de la réaction.
 - L'équilibre chimique.
 - Constante de réaction.
- 2 Grandeur molaire et grandeur molaire standard.
- 3 Grandeur de réaction et grandeur standard de réaction.
- 4 Enthalpie standard de formation
- 5 Bilan d'énergie ou premier principe en chimie.

L'Equation Bilan

La réaction chimique est une réorganisation de la matière sans échange de matière avec l'extérieur. (Le système thermodynamique est donc fermé.)

L'Equation Bilan traduit le bilan de cette réorganisation, sans tenir compte des interactions des molécules.



Les coefficients stoechiométriques obéissent au principe de conservation des éléments chimiques. Ils peuvent être multipliés par une constantes, cela ne change pas le bilan.

L'Equation Bilan

La réaction chimique est une réorganisation de la matière sans échange de matière avec l'extérieur. (Le système thermodynamique est donc fermé.)

L'Equation Bilan traduit le bilan de cette réorganisation, sans tenir compte des interactions des molécules.



Les coefficients stoechiométriques obéissent au principe de conservation des éléments chimiques. Ils peuvent être multipliés par une constantes, cela ne change pas le bilan.

Remarque :

En cinétique chimique, lors de l'étude des mécanismes réactionnels, l'équation de réaction traduisait une interaction à l'échelle des molécules. Ici le point de vue adopté est "thermodynamique" : décrire l'état final d'équilibre sans décrire les "étapes" pour y arriver.

Plan

- 1 La transformation physico-chimique.
 - Introduction à la thermochimie.
 - Description d'un système thermochimique.
 - Description physico-chimique de la phase gazeuse.
 - Description physicochimique de la phase liquide.
 - Description physicochimique de la phase solide.
 - Notion d'équation bilan.
 - **L'avancement de la réaction.**
 - L'équilibre chimique.
 - Constante de réaction.
- 2 Grandeur molaire et grandeur molaire standard.
- 3 Grandeur de réaction et grandeur standard de réaction.
- 4 Enthalpie standard de formation
- 5 Bilan d'énergie ou premier principe en chimie.

	$\alpha_1 A_1$	+	$\alpha_2 A_2$	\rightleftharpoons	$\alpha'_3 A'_3$	+	$\alpha'_4 A'_4$
$t = 0$	$n_1(0)$		$n_2(0)$		$n_3(0)$		$n_4(0)$
t	$n_1(0) + \nu_1 \xi$		$n_2(0) + \nu_2 \xi$		$n_3(0) + \nu_3 \xi$		$n_4(0) + \nu_4 \xi$

On pose $\nu_i = -\alpha_i < 0$ pour les réactifs et $\nu'_i = \alpha'_i$ pour les produits.

$$\xi = \frac{n_i(t) - n_i(0)}{\nu_i}$$

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

L'avancement ξ est aussi appelé variable de De Donder.

	$\alpha_1 A_1$	+	$\alpha_2 A_2$	\rightleftharpoons	$\alpha'_3 A'_3$	+	$\alpha'_4 A'_4$
$t = 0$	$n_1(0)$		$n_2(0)$		$n_3(0)$		$n_4(0)$
t	$n_1(0) + \nu_1 \xi$		$n_2(0) + \nu_2 \xi$		$n_3(0) + \nu_3 \xi$		$n_4(0) + \nu_4 \xi$

On pose $\nu_i = -\alpha_i < 0$ pour les réactifs et $\nu'_i = \alpha'_i$ pour les produits.

$$\xi = \frac{n_i(t) - n_i(0)}{\nu_i}$$

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

L'avancement ξ est aussi appelé variable de De Donder.

Pour décrire un système chimique (un système subissant une évolution chimique) :

- variables de Gibbs : T , P , $n_1(t)$, $n_i(t)$
- variables de De Donder : T , P et $\xi(t)$

Plan

- 1 La transformation physico-chimique.
 - Introduction à la thermochimie.
 - Description d'un système thermochimique.
 - Description physico-chimique de la phase gazeuse.
 - Description physicochimique de la phase liquide.
 - Description physicochimique de la phase solide.
 - Notion d'équation bilan.
 - L'avancement de la réaction.
 - **L'équilibre chimique.**
 - Constante de réaction.
- 2 Grandeur molaire et grandeur molaire standard.
- 3 Grandeur de réaction et grandeur standard de réaction.
- 4 Enthalpie standard de formation
- 5 Bilan d'énergie ou premier principe en chimie.

Lorsque l'avancement cesse d'évoluer dans le temps, le système atteint un *état d'équilibre* (sous-entendu chimique). La valeur de l'avancement est alors notée $\xi_{\text{éq}}$.

Si les produits peuvent eux-mêmes réagir pour faire la réaction inverse, l'état d'équilibre chimique correspond à la situation où les réactions dans les deux sens s'équilibrent exactement. Il s'agit d'un **équilibre dynamique** aussi appelé **équilibre statistique**.

Plan

- 1 La transformation physico-chimique.
 - Introduction à la thermochimie.
 - Description d'un système thermochimique.
 - Description physico-chimique de la phase gazeuse.
 - Description physicochimique de la phase liquide.
 - Description physicochimique de la phase solide.
 - Notion d'équation bilan.
 - L'avancement de la réaction.
 - L'équilibre chimique.
 - **Constante de réaction.**
- 2 Grandeur molaire et grandeur molaire standard.
- 3 Grandeur de réaction et grandeur standard de réaction.
- 4 Enthalpie standard de formation
- 5 Bilan d'énergie ou premier principe en chimie.

La constante de réaction fait intervenir les activités des constituants de la réaction.

Constituant	Activité Chimique	
Solide ou liquide seul dans sa phase	1	
Soluté (faible concentration)	$\frac{[A_i]}{C^0}$	$[A_i]$ est sa concentration en mol.L ⁻¹ et C^0 référence égale à 1 mol.L ⁻¹ .
Solvant (eau)	1	
Gaz	$\frac{P_i}{P^0}$	P_i est sa pression partielle en bar et P^0 égale à 1 bar.

Constante d'équilibre de la réaction

A l'équilibre, les activités des constituants d'une réaction chimique sont liés par un grandeur appelée *constante d'équilibre de la réaction*, notée $K^0(T)$, qui ne dépend *que* de la température et de la réaction considérée.

Cela constitue la *loi d'action de masse* (ou loi de Guldberg-Waage) :

$$K^0(T) = \frac{a(A'_1)_{\text{éq}}^{\alpha'_1} a(A'_2)_{\text{éq}}^{\alpha'_2} \dots}{a(A_1)_{\text{éq}}^{\alpha_1} a(A_2)_{\text{éq}}^{\alpha_2} \dots} \quad (1)$$

Combinaison de réactions.

La combinaison des équations bilans R_1 et R_2 de deux réactions sous la forme $aR_1 + bR_2$ conduit à une réaction de constante d'équilibre $K^0 = (K_1^0)^a(K_2^0)^b$.

Exemple :

$$R_3 = R_1 + R_2 \quad \Rightarrow \quad K_3^0 = K_1^0 K_2^0 \quad (2)$$

$$R_3 = R_1 - R_2 \quad \Rightarrow \quad K_3^0 = \frac{K_1^0}{K_2^0} \quad (3)$$

$$R_3 = nR_1 \quad \Rightarrow \quad K_3^0 = (K_1^0)^n \quad (4)$$

Lorsque l'avancement cesse d'évoluer dans le temps, le système atteint un *état d'équilibre* (sous-entendu chimique). La valeur de l'avancement est alors notée $\xi_{\text{éq}}$.

Si les produits peuvent eux-mêmes réagir pour faire la réaction inverse, l'état d'équilibre chimique correspond à la situation où les réactions dans les deux sens s'équilibrent exactement. Il s'agit d'un **équilibre dynamique** aussi appelé **équilibre statistique**.

Trois cas sont à distinguer selon la valeur de constante d'équilibre :

- Le cas de la réaction quasi-totale, $K^0 \gg 1$, qui conduit à la quasi disparition d'un réactif (le réactif limitant).
- La cas de la réaction très peu déplacée $K^0 \ll 1$, où la concentration des produits ne varie quasiment pas $\xi_{\text{éq}} \simeq 0$.
- La réaction équilibrée $K^0 \simeq 1$ où il faut calculer $\xi_{\text{éq}}$ à l'aide de la constante d'équilibre (et de la calculatrice.)

Plan

- 1 La transformation physico-chimique.
- 2 **Grandeur molaire et grandeur molaire standard.**
 - **Grandeur molaire.**
 - Etat standard.
 - Etat standard d'un constituant gazeux
 - Etat standard en phase condensée
 - Etat standard d'un soluté en solution aqueuse
 - Grandeur molaire standard.
- 3 Grandeur de réaction et grandeur standard de réaction.
- 4 Enthalpie standard de formation
- 5 Bilan d'énergie ou premier principe en chimie.

En chimie, les paramètres de composition du système sont susceptibles de varier et doivent être pris en compte comme paramètres d'état. Les fonctions d'état en dépendent évidemment.

Dans le cadre des réactions, nous choisirons pour débiter les *variables de Gibbs* comme degrés de liberté : (T, P, n_1, n_2, \dots) où n_i est la quantité de matière du i^{e} constituant.

En chimie, les paramètres de composition du système sont susceptibles de varier et doivent être pris en compte comme paramètres d'état. Les fonctions d'état en dépendent évidemment.

Dans le cadre des réactions, nous choisirons pour débiter les *variables de Gibbs* comme degrés de liberté : (T, P, n_1, n_2, \dots) où n_i est la quantité de matière du i^{e} constituant.

Ainsi l'enthalpie $H(T, P, n_1, n_2, \dots)$ donne la différentielle :

$$H(T, P, \{n_i\}) \Rightarrow dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P, \{n_i\}} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T, \{n_i\}} dP + \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T, P, \{n_j\}_{j \neq i}} dn_i \quad (5)$$

Études d'abord le cas d'un corps pur.

Voyons le sens physique dérivées partielles par rapport aux quantités de matière sur un exemple, celui de l'enthalpie d'un gaz parfait monoatomique seul :

$$H = \frac{5}{2} nRT \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial H}{\partial n} \right)_{T,P} = \frac{5}{2} RT = \frac{H}{n} = H_m \quad (6)$$

$\left(\frac{\partial H}{\partial n} \right)_{T,P}$ est donc tout simplement l'enthalpie molaire H_m du constituant.

Études d'abord le cas d'un corps pur.

Voyons le sens physique dérivées partielles par rapport aux quantités de matière sur un exemple, celui de l'enthalpie d'un gaz parfait monoatomique seul :

$$H = \frac{5}{2} nRT \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial H}{\partial n} \right)_{T,P} = \frac{5}{2} RT = \frac{H}{n} = H_m \quad (6)$$

$\left(\frac{\partial H}{\partial n} \right)_{T,P}$ est donc tout simplement l'enthalpie molaire H_m du constituant.

Prenons un second exemple, le volume du gaz parfait.

$$V = \frac{nRT}{P} \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{T,P} = \frac{RT}{P} = \frac{V}{n} = V_m \quad (7)$$

Commençons à généraliser pour un corps pur dans une seule phase.
Les variables de Gibbs se résument à (T, P, n) .

Soit $Z(T, P, n)$ une grandeur extensive (U, H, V, ...) exprimée en variables de Gibbs pour un corps pur monophasé. Par définition, la grandeur intensive molaire associée est :

$$Z_m(T, P) = Z_m^* = \left(\frac{\partial Z}{\partial n} \right)_{T, P} = \frac{Z(T, P, n)}{n}$$

La notation étoilée signifie " corps pur " .

Remarque : Le fait que Z_m^* soit indépendante de n est évident sur l'exemple de l'enthalpie ci-dessus.

Étudions maintenant le cas d'un "mélange".

Rien ne prouve que la grandeur molaire d'un constituant soit la même quand il est seul ou en mélange. En effet, Z_{mi} dépend en toute rigueur des quantités de matière de *tous* les constituants, pas seulement de n_i .

Étudions cependant un mélange idéal de 2 Gaz Parfaits, l'un monoatomique (1), l'autre diatomique (2).

$$H_{tot} = \frac{5}{2}n_1RT + \frac{7}{2}n_2RT$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_2} = \frac{5}{2}RT = \frac{H_1}{n_1}.$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_2}\right)_{T,P,n_2} = \frac{7}{2}RT = \frac{H_2}{n_2}.$$

Étudiions maintenant le cas d'un "mélange".

Rien ne prouve que la grandeur molaire d'un constituant soit la même quand il est seul ou en mélange. En effet, Z_{mi} dépend en toute rigueur des quantités de matière de *tous* les constituants, pas seulement de n_i .

Étudiions cependant un mélange idéal de 2 Gaz Parfaits, l'un monoatomique (1), l'autre diatomique (2).

$$H_{\text{tot}} = \frac{5}{2}n_1RT + \frac{7}{2}n_2RT$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_2} = \frac{5}{2}RT = \frac{H_1}{n_1}.$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_2}\right)_{T,P,n_2} = \frac{7}{2}RT = \frac{H_2}{n_2}.$$

Nous ferons néanmoins l'approximation, bien vérifiée en pratique, que même en mélange Z_{mi} garde sa valeur corps pur Z_{mi}^* , et donc ne dépend finalement que de T et P .

Soit $Z(T, P, \{n_j\})$ une grandeur extensive exprimée en variables de Gibbs pour un mélange. Par définition, la grandeur molaire partielle du constituant i dans le mélange est :

$$Z_{mi}(T, P) = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i}\right)_{T,P,\{n_j\}_{j \neq i}} \simeq Z_{mi}^*(T, P)$$

A Retenir.

L'extensivité de Z permet de trouver l'identité d'Euler :

$$Z = \sum_i n_i Z_{mi} \simeq \sum_i n_i Z_{mi}^* \quad (8)$$

Plan

- 1 La transformation physico-chimique.
- 2 Grandeur molaire et grandeur molaire standard.
 - Grandeur molaire.
 - **Etat standard.**
 - Etat standard d'un constituant gazeux
 - Etat standard en phase condensée
 - Etat standard d'un soluté en solution aqueuse
 - Grandeur molaire standard.
- 3 Grandeur de réaction et grandeur standard de réaction.
- 4 Enthalpie standard de formation
- 5 Bilan d'énergie ou premier principe en chimie.

En général, la thermodynamique nous permet de calculer des *variations* d'énergie, pas des valeurs absolues. Il est donc nécessaire de se donner des "points de référence" pour les grandeurs étudiés, pour chaque constituant afin de pouvoir tabuler ces grandeurs. Il est important de savoir quel est la référence de chaque état.

La pression standard est choisie égale à :

$$P^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} \quad (9)$$

C'est cette même valeur qui intervient dans la définition de l'activité d'un gaz. L'exposant "zéro" ou "rond" signifie justement "standard".

Il n'y a pas de température standard.

Il n'y a donc pas un "état standard", mais "**un état standard à la température T**" (soit au final une infinité d'états standards, un pour chaque température.)

Plan

- 1 La transformation physico-chimique.
- 2 Grandeur molaire et grandeur molaire standard.
 - Grandeur molaire.
 - Etat standard.
 - **Etat standard d'un constituant gazeux**
 - Etat standard en phase condensée
 - Etat standard d'un soluté en solution aqueuse
 - Grandeur molaire standard.
- 3 Grandeur de réaction et grandeur standard de réaction.
- 4 Enthalpie standard de formation
- 5 Bilan d'énergie ou premier principe en chimie.

L'état standard d'un gaz à la température T correspond à ce gaz pur, sous pression standard P^0 , à la même température T , et se comportant comme un gaz parfait.

L'état standard d'un gaz à la température T correspond à ce gaz pur, sous pression standard P^0 , à la même température T , et se comportant comme un gaz parfait.

Activité dans un mélange idéal de gaz parfait.

$$a_{(A_i)} = \frac{p_i}{p^0}$$

avec p_i est sa pression partielle en bar et p^0 une pression de référence égale à 1 bar.

L'état standard d'un gaz à la température T correspond à ce gaz pur, sous pression standard P^0 , à la même température T , et se comportant comme un gaz parfait.

Activité dans un mélange idéal de gaz parfait.

$$a_{(A_i)} = \frac{p_i}{p^0}$$

avec p_i est sa pression partielle en bar et p^0 une pression de référence égale à 1 bar.

Remarque : L'état standard est de toute évidence complètement fictif car le corps étudié peut très bien ne pas être gazeux dans les conditions (T, P^0) .

Ainsi, à 25°C , la pression partielle en $\text{H}_2\text{O}(g)$ est 10^{-3}bar . Pourtant, l'état standard à 25°C sera " $\text{H}_2\text{O}(g)$ à 25°C sous P^0 ". Il s'agit ici d'un état hypothétique, car à 25°C sous P^0 , l'eau est liquide et non gazeuse !

Plan

- 1 La transformation physico-chimique.
- 2 Grandeur molaire et grandeur molaire standard.
 - Grandeur molaire.
 - Etat standard.
 - Etat standard d'un constituant gazeux
 - **Etat standard en phase condensée**
 - Etat standard d'un soluté en solution aqueuse
 - Grandeur molaire standard.
- 3 Grandeur de réaction et grandeur standard de réaction.
- 4 Enthalpie standard de formation
- 5 Bilan d'énergie ou premier principe en chimie.

L'état standard d'un constituant en phase condensée correspond à ce constituant pur sous pression standard, à la même température T , et dans le même état physique (solide ou liquide).

Activité d'une phase condensée.

Liquide seul dans sa phase $a_{(A_i)} = 1$

Solide seul dans sa phase $a_{(A_i)} = 1$

Les phases condensées sont indépendantes de la pression et donc leur activité ne varie pas entre p et p^0 .

Plan

- 1 La transformation physico-chimique.
- 2 **Grandeur molaire et grandeur molaire standard.**
 - Grandeur molaire.
 - Etat standard.
 - Etat standard d'un constituant gazeux
 - Etat standard en phase condensée
 - **Etat standard d'un soluté en solution aqueuse**
 - Grandeur molaire standard.
- 3 Grandeur de réaction et grandeur standard de réaction.
- 4 Enthalpie standard de formation
- 5 Bilan d'énergie ou premier principe en chimie.

En solution aqueuse, il faut distinguer solvant et soluté.

Le solvant est ultra-majoritaire, donc il est à traiter comme un liquide en phase condensée. Son état standard est donné par la définition précédente.

Les solutés subissent un traitement différent :

L'état standard d'un soluté correspond à ce constituant pur sous pression standard et à la concentration $C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, en l'absence de toutes interactions entre les particules ("cas limite d'une dilution infinie").

Il va de soi que c'est là encore un état complètement hypothétique. Mais la concentration C^0 qui apparaît ici est bien sûr celle qui intervient dans la définition de l'activité d'un soluté.

Activité d'une phase liquide.

Liquide seul dans sa phase $a_{(A_i)} = 1$

Soluté (faible concentration) $a_{(A_i)} = \frac{[A_i]}{C^0}$ où $[A_i]$ est en mol.L^{-1} et C^0 une concentration de référence égale à 1 mol.L^{-1} .

Solvant (eau) $a_{(A_i)} = 1$

Plan

- 1 La transformation physico-chimique.
- 2 Grandeur molaire et grandeur molaire standard.**
 - Grandeur molaire.
 - Etat standard.
 - Etat standard d'un constituant gazeux
 - Etat standard en phase condensée
 - Etat standard d'un soluté en solution aqueuse
 - **Grandeur molaire standard.**
- 3 Grandeur de réaction et grandeur standard de réaction.
- 4 Enthalpie standard de formation
- 5 Bilan d'énergie ou premier principe en chimie.

La valeur de la grandeur molaire $Z_{mi}(T, P)$ pour $P = P^0$ s'appelle la grandeur molaire standard à la température T . Ainsi :

L'énergie interne molaire standard et l'enthalpie molaire standard d'un constituant sont définies par :

$$U_m^0(T) = U_m(T, P^0) \quad H_m^0(T) = H_m(T, P^0) \quad (10)$$

Ce sont des fonctions de la température seulement. Leur unité est le $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$.

les grandeurs dépendent peu de la pression :

- U et H ne dépendent pas du tout de la pression pour des gaz parfaits.
- U et H dépendent peu de la pression pour des phases condensées, puisqu'elles sont incompressibles.

Nous admettons donc, en première approximation que :

Nous identifierons toujours grandeur et grandeur standard.

$$U_m(T, P) \simeq U_m^0(T)$$

$$H_m(T, P) \simeq H_m^0(T)$$

Plan

- 1 La transformation physico-chimique.
- 2 Grandeur molaire et grandeur molaire standard.
- 3 **Grandeur de réaction et grandeur standard de réaction.**
 - **Grandeur de réaction.**
 - Dépendance de $\Delta_r H^0$ avec la température. Loi de Kirchhoff.
- 4 Enthalpie standard de formation
- 5 Bilan d'énergie ou premier principe en chimie.

La variation d'une grandeur extensive Z au cours de cette étape élémentaire peut s'écrire :

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{P, \{n_i\}} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{T, \{n_i\}} dP + \sum_i Z_{mi}(T, P, \{n_j\}_{j \neq i}) dn_i \quad (11)$$

$$= \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{P, \{n_i\}} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{T, \{n_i\}} dP + \left(\sum_i \nu_i Z_{mi}(T, P, \{n_j\}_{j \neq i}) \right) d\xi \quad (12)$$

Il est donc possible de traiter les grandeurs extensives non pas en fonction des variables de Gibbs, mais d'un jeu de variables plus restreint (T, P, ξ) appelé variables de De Donder. Cela représente une simplification considérable !

Soit un système subissant une réaction chimique et $Z(T, P, \xi)$ une grandeur extensive en variables de De Donder. On appelle *grandeur de réaction* associée à Z et à la réaction chimique la grandeur intensive définie par :

$$\Delta_r Z(T, P, \xi) = \left(\frac{\partial Z}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \sum_i \nu_i Z_{mi} \quad (13)$$

Son unité est le $[Z].\text{mol}^{-1}$.

On définit ensuite la grandeur *standard* de réaction associée $\Delta_r Z^0(T) = \Delta_r Z(T, P = P^0, \xi)$.

Prenons une réaction chimique à température et pression constante. La variable élémentaire de Z est alors donnée par sa grandeur de réaction :

$$dZ = \Delta_r Z d\xi \quad (14)$$

Exemple :

$$\Delta_r H(T, P, \xi) = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \sum_i \nu_i H_{mi} \quad (15)$$

Son unité est donc le $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$. Son sens physique est claire : c'est la variation d'enthalpie totale provoquée par une variation de 1 mol de l'avancement.

On définit bien sûr une enthalpie *standard* de réaction, fonction de la température seulement :

$$\Delta_r H^0(T) = \sum_i \nu_i H_{mi}^0 \quad (16)$$

Plan

- 1 La transformation physico-chimique.
- 2 Grandeur molaire et grandeur molaire standard.
- 3 **Grandeur de réaction et grandeur standard de réaction.**
 - Grandeur de réaction.
 - Dépendance de $\Delta_r H^0$ avec la température. Loi de Kirchhoff.
- 4 Enthalpie standard de formation
- 5 Bilan d'énergie ou premier principe en chimie.

$\Delta_r H^0$ ne dépend que de la température.

La capacité thermique (à pression constante) molaire standard d'un constituant i est définie par :

$$C_{pmi}^0 = \frac{dH_{mi}^0}{dT} \quad (17)$$

En pratique, C_{pmi}^0 ne dépend presque pas de la température.

Dans le cadre du programme, C_{pmi}^0 est supposé indépendant de la température.

La loi de Kirchhoff

$$\frac{d\Delta_r H^0}{dT} = \Delta_r C_p^0 \quad (18)$$

$\Delta_r H^0$ ne dépend que de la température.

La capacité thermique (à pression constante) molaire standard d'un constituant i est définie par :

$$C_{pmi}^0 = \frac{dH_{mi}^0}{dT} \quad (17)$$

En pratique, C_{pmi}^0 ne dépend presque pas de la température.

Dans le cadre du programme, C_{pmi}^0 est supposé indépendant de la température.

La loi de Kirchhoff

$$\frac{d\Delta_r H^0}{dT} = \Delta_r C_p^0 \quad (18)$$

Démonstration :

$$\frac{d\Delta_r H^0}{dT} = \frac{d(\sum_i \nu_i H_{mi}^0)}{dT} = \sum_i \nu_i C_{pmi}^0$$

$\Delta_r H^0$ ne dépend que de la température.

La capacité thermique (à pression constante) molaire standard d'un constituant i est définie par :

$$C_{pmi}^0 = \frac{dH_{mi}^0}{dT} \quad (19)$$

En pratique, C_{pmi}^0 ne dépend presque pas de la température.

Dans le cadre du programme, C_{pmi}^0 est supposé indépendant de la température.

La loi de Kirchhoff

$$\frac{d\Delta_r H^0}{dT} = \Delta_r C_p^0 \quad (20)$$

Ainsi, l'enthalpie de réaction à une température T_2 se calcule à partir de celle à la température T_1 :

$$\Delta_r H^0(T_2) = \Delta_r H^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^0(T) dT = \Delta_r H^0(T_1) + \Delta_r C_p^0(T_2 - T_1) \quad (21)$$

Plan

- 1 La transformation physico-chimique.
- 2 Grandeur molaire et grandeur molaire standard.
- 3 Grandeur de réaction et grandeur standard de réaction.
- 4 Enthalpie standard de formation**
 - **Etat standard de référence d'un élément (chimique).**
 - Enthalpie standard de formation.
 - Loi de Hess.
- 5 Bilan d'énergie ou premier principe en chimie.

Etat standard d'un élément chimique.

Ce qui suit s'applique à un **élément chimique**.

L'état standard de référence d'un élément chimique est l'état standard de son état d'agrégation le plus stable thermodynamiquement à la température considérée.

Exceptions :

- Pour les corps simples dont la température d'ébullition est inférieure à 25°C sous pression standard, l'état standard de référence est le gaz parfait à toute température.
- Quand il existe plusieurs corps simples pour un même élément à l'état gazeux, c'est celui de plus faible atomicité et présent notablement qui sert de référence.
- Pour le carbone, l'état standard de référence est le graphite à toute température.

Etat standard d'un élément chimique.

Ce qui suit s'applique à un **élément chimique**.

L'état standard de référence d'un élément chimique est l'état standard de son état d'agrégation le plus stable thermodynamiquement à la température considérée.

Exceptions :

- Pour les corps simples dont la température d'ébullition est inférieure à 25°C sous pression standard, l'état standard de référence est le gaz parfait à toute température.
- Quand il existe plusieurs corps simples pour un même élément à l'état gazeux, c'est celui de plus faible atomicité et présent notablement qui sert de référence.
- Pour le carbone, l'état standard de référence est le graphite à toute température.

Voyons des exemples :

- Chlore à 25°C : dichlore gazeux à 25°C sous pression standard, pris comme gaz parfait
- Brome à 25°C : dibrome liquide à 25°C sous pression standard
- Iode à 25°C : diiode solide à 25°C
- Fer en dessous de 910°C : fer solide, variété cristalline α , à la température considérée et sous pression standard (la plus stable et courante dans ces conditions)
- Fer entre 910°C et 1390°C : fer solide, variété cristalline γ
- Fer entre 1390°C et 1535°C : fer solide¹, variété cristalline δ

1. 1535°C est la température de fusion du fer sous pression standard.

Plan

- 1 La transformation physico-chimique.
- 2 Grandeur molaire et grandeur molaire standard.
- 3 Grandeur de réaction et grandeur standard de réaction.
- 4 Enthalpie standard de formation**
 - Etat standard de référence d'un élément (chimique).
 - **Enthalpie standard de formation.**
 - Loi de Hess.
- 5 Bilan d'énergie ou premier principe en chimie.

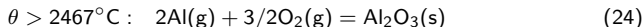
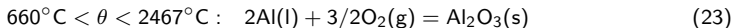
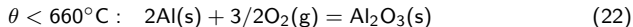
Enthalpie standard de formation.

L'enthalpie standard de formation d'un constituant à la température T , notée $\Delta_f H^0(T)$ est l'enthalpie standard de la réaction de formation d'une mole à partir de ses éléments pris dans leur état standard de référence à la température T .

Par définition, $\Delta_f H^0$ pour un corps simple dans son état standard de référence est nulle à toute température.

Exemple : oxydation de l'aluminium.

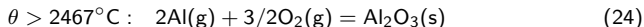
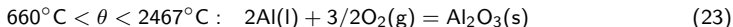
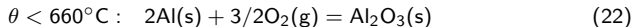
L'aluminium fond à 660°C et bout à 2467°C (sous pression standard). Donc la réaction standard de formation de l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 dépend de la température :



Par définition, $\Delta_f H^0$ pour un corps simple dans son état standard de référence est nulle à toute température.

Exemple : oxydation de l'aluminium.

L'aluminium fond à 660°C et bout à 2467°C (sous pression standard). Donc la réaction standard de formation de l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 dépend de la température :



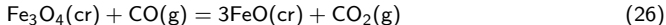
L'état standard d'un soluté est déterminé suivant une règle spéciale. Il est donc normal d'avoir une convention différente pour l'enthalpie de formation dans ce cas. Cette convention est :

$$\Delta_f H^0(\text{H}^+(\text{aq})) = 0 \quad \text{à toute température} \quad (25)$$

Plan

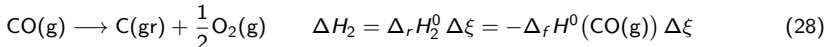
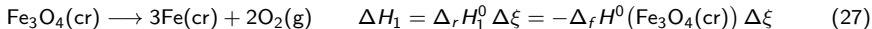
- 1 La transformation physico-chimique.
- 2 Grandeur molaire et grandeur molaire standard.
- 3 Grandeur de réaction et grandeur standard de réaction.
- 4 Enthalpie standard de formation**
 - Etat standard de référence d'un élément (chimique).
 - Enthalpie standard de formation.
 - **Loi de Hess.**
- 5 Bilan d'énergie ou premier principe en chimie.

Prenons la réaction en exemple :

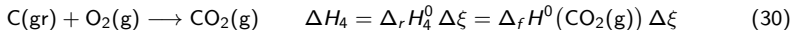
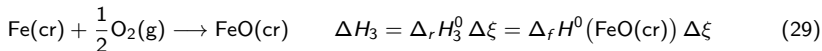


Les réactions de décomposition des réactifs en corps simples dans leur état standard de référence

sont (les variations d'enthalpie de ces réactions sont indiquées en vis-à-vis) :



Les réactions de formation des produits à partir des corps simples ainsi obtenus sont directement les réactions standard de formation :



La réaction réelle étant la combinaison (1) + (2) + (3) + (4), nous pouvons écrire (après simplification par $\Delta \xi$) :

$$\Delta_r H^0 = -\Delta_f H^0(\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})) - \Delta_f H^0(\text{CO}(\text{g})) + \Delta_f H^0(\text{FeO}(\text{cr})) + \Delta_f H^0(\text{CO}_2(\text{g})) \quad (31)$$

Généralisons.

Il est toujours possible de la décomposer en une suite de réactions fictives, appelé cycle de Hess :

- 1 décomposition des réactifs en corps simples dans leur état standard de référence (donc inverses des réactions standard de formation des réactifs) ;
- 2 réaction de ces corps simples pour donner les produits (donc réactions standard de formation des produits).

L'enthalpie étant une fonction d'état, ses variations ne dépendent pas du chemin suivi. L'exemple précédent se généralise sous une forme appelée loi de Hess :

$$\Delta_r H^0(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0(T) \quad (32)$$

Plan

- 1 La transformation physico-chimique.
- 2 Grandeur molaire et grandeur molaire standard.
- 3 Grandeur de réaction et grandeur standard de réaction.
- 4 Enthalpie standard de formation
- 5 **Bilan d'énergie ou premier principe en chimie.**
 - **Bilan lors d'une évolution monotherme monobare.**
 - Bilan lors d'une évolution monotherme isochore.
 - Bilan lors d'une évolution monobare adiabatique. Température de flamme.

Lors d'une évolution monotherme monobare avec équilibre initial et final des température et pression, l'enthalpie de réaction est la bonne grandeur à étudier :

$$\Delta_r H(T, P, \xi) = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \sum_i \nu_i H_{mi} \quad (33)$$

Son unité est donc le $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Son sens physique est claire : c'est la variation d'enthalpie totale provoquée par une variation $d\xi$ de l'avancement.

L'enthalpie *standard* de réaction, fonction de la température seulement, est telle que

$$\Delta_r H^0(T) = \sum_i \nu_i H_{mi}^0 \quad (34)$$

De plus, nous utiliserons

$$\Delta_r H(T, P) \simeq \Delta_r H^0(T) \forall P$$

($\Delta_r H^0(T)$ est une grandeur qui se calcule à partir de grandeur tabulée).

Nous pouvons alors calculer par un bilan d'enthalpie le transfert thermique reçu par le système au cours de cette réaction chimique monotherme monobare avec équilibre initial et final des température et pression.

$$Q = \Delta H = \int_i^f dH \quad (35)$$

$$= \int_i^f \Delta_r H d\xi \quad \text{car } T \text{ et } P \text{ sont constantes} \quad (36)$$

$$\simeq \int_i^f \Delta_r H^0 d\xi \quad \text{car } \Delta_r H \simeq \Delta_r H^0 \quad (37)$$

$$\simeq \Delta_r H^0 \int_i^f d\xi \quad \text{car } \Delta_r H^0 \text{ qui ne dépend pas de } \xi \quad (38)$$

ce qui conduit au résultat suivant pour une réaction chimique monotherme monobare :

$$Q = \Delta_r H^0 \xi_F \quad (39)$$

ξ_F est positif si la réaction a lieu dans le sens direct. (convention d'écriture).

Alors, le signe de $Q = \Delta H$ est donné par celui de $\Delta_r H^0$.

- Si $\Delta_r H^0 > 0$, le système reçoit du transfert thermique de l'extérieur. La réaction est endothermique.
- Si $\Delta_r H^0 < 0$, le système cède du transfert thermique à l'extérieur. La réaction est exothermique.
- Si $\Delta_r H^0 = 0$, la réaction est athermique.

ξ_F est positif si la réaction a lieu dans le sens direct. (convention d'écriture).

Alors, le signe de $Q = \Delta H$ est donné par celui de $\Delta_r H^0$.

- Si $\Delta_r H^0 > 0$, le système reçoit du transfert thermique de l'extérieur. La réaction est endothermique.
- Si $\Delta_r H^0 < 0$, le système cède du transfert thermique à l'extérieur. La réaction est exothermique.
- Si $\Delta_r H^0 = 0$, la réaction est athermique.

Attention :

il n'y a pas de lien direct entre, le caractère exothermique et un éventuel échauffement du système. Le véritable critère porte sur $\Delta_r H^0$, pas la température. Ici l'évolution considérée est monotherme avec équilibre des températures initiales et finales, donc le système chimique n'a pas de variation de température entre l'état initial et final.

Cependant, en pratique, si le système a du transfert thermique à évacuer, cela se manifeste souvent par un échauffement "temporaire" mais non étudié ici.

Plan

- 1 La transformation physico-chimique.
- 2 Grandeur molaire et grandeur molaire standard.
- 3 Grandeur de réaction et grandeur standard de réaction.
- 4 Enthalpie standard de formation
- 5 **Bilan d'énergie ou premier principe en chimie.**
 - Bilan lors d'une évolution monotherme monobare.
 - **Bilan lors d'une évolution monotherme isochore.**
 - Bilan lors d'une évolution monobare adiabatique. Température de flamme.

Il faut calculer $\Delta_r U^0$.

$$\Delta_r H^0 = \Delta_r U^0 + RT \sum \nu_{\text{gaz}}$$

(40)

où $\sum \nu_{\text{gaz}}$ est, comme la notation l'indique, la somme des coefficients stoechiométriques *algébriques* des constituants gazeux.

Il faut calculer $\Delta_r U^0$.

$$\Delta_r H^0 = \Delta_r U^0 + RT \sum \nu_{\text{gaz}} \quad (40)$$

où $\sum \nu_{\text{gaz}}$ est, comme la notation l'indique, la somme des coefficients stoechiométriques algébriques des constituants gazeux.

Démonstration :

Partons de la relation :

$$\Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i H_{mi}^0 \quad (41)$$

- Pour chaque constituant gazeux, $H_{mi}^0 = U_{mi}^0 + RT$.
- Pour chaque espèce en phase condensée, $H_{mi}^0 \simeq U_{mi}^0$.

Coupons donc la somme (41) en un terme ne portant que sur les constituants gazeux et un terme ne portant que sur les constituants en phases condensées :

$$\Delta_r H^0 = \sum_{i \text{ gaz}} \nu_i (U_{mi}^0 + RT) + \sum_{i \text{ cond}} \nu_i U_{mi}^0 = \sum_i \nu_i U_{mi}^0 + \sum_{i \text{ gaz}} \nu_i RT$$

que nous réécrivons sous la forme souhaitée.

Il faut calculer $\Delta_r U^0$.

$$\Delta_r H^0 = \Delta_r U^0 + RT \sum \nu_{\text{gaz}} \quad (42)$$

où $\sum \nu_{\text{gaz}}$ est, comme la notation l'indique, la somme des coefficients stoechiométriques *algébriques* des constituants gazeux.

Nous pouvons alors calculer par un bilan d'énergie interne le transfert thermique reçu par le système au cours de cette réaction chimique monotherme avec équilibre initial et final des température .

$$Q = \Delta_r U^0 \Delta \xi \quad (43)$$

Supposant $\Delta \xi > 0$, le signe de $\Delta_r U^0$ contrôle le caractère endothermique, exothermique ou athermique de la réaction.

Plan

- 1 La transformation physico-chimique.
- 2 Grandeur molaire et grandeur molaire standard.
- 3 Grandeur de réaction et grandeur standard de réaction.
- 4 Enthalpie standard de formation
- 5 Bilan d'énergie ou premier principe en chimie.**
 - Bilan lors d'une évolution monotherme monobare.
 - Bilan lors d'une évolution monotherme isochore.
 - Bilan lors d'une évolution monobare adiabatique. Température de flamme.

Lorsque nous considérons une réaction monobare adiabatique, nous pouvons la décomposer en étapes simples. (Rappelons que ΔH est indépendante du chemin suivie, puisque H est une fonction d'état.) Les étapes sont typiquement :

- des réactions qui transforment les réactifs en produit et libère de l'énergie,
Pour une étape qui est une transformation chimique, $\Delta H_1 = \Delta_r H^0 \Delta \xi$.
- (des changements de phase,
 $\Delta H = n \cdot \Delta_{\text{chgt état}} H^0$)
- l'échauffement des produits et réactifs restants par l'énergie libérée par la réaction.
 $\Delta H = (\sum_i n_i C_{pmi}^0) \Delta T$

Démonstration :

Considérons l'échauffement (ou le refroidissement) d'un mélange. Seule T varie, mais P et ξ restent constants. Alors :

$$Q = \Delta H = \int_i^f dH = \int_i^f d \left(\sum_i n_i H_{im} \right) = \int_i^f \sum_i n_i C_{pmi} dT \quad (44)$$

ce qui donne finalement :

$$Q = \Delta H \simeq \left(\sum_i n_i C_{pmi}^0 \right) \Delta T \quad (45)$$

- 1 La transformation physico-chimique.
 - Introduction à la thermochimie.
 - Description d'un système thermochimique.
 - Description physico-chimique de la phase gazeuse.
 - Description physicochimique de la phase liquide.
 - Description physicochimique de la phase solide.
 - Notion d'équation bilan.
 - L'avancement de la réaction.
 - L'équilibre chimique.
 - Constante de réaction.
- 2 Grandeur molaire et grandeur molaire standard.
 - Grandeur molaire.
 - Etat standard.
 - Etat standard d'un constituant gazeux
 - Etat standard en phase condensée
 - Etat standard d'un soluté en solution aqueuse
 - Grandeur molaire standard.
- 3 Grandeur de réaction et grandeur standard de réaction.
 - Grandeur de réaction.
 - Dépendance de $\Delta_r H^0$ avec la température. Loi de Kirchhoff.
- 4 Enthalpie standard de formation
 - Etat standard de référence d'un élément (chimique).
 - Enthalpie standard de formation.
 - Loi de Hess.
- 5 Bilan d'énergie ou premier principe en chimie.
 - Bilan lors d'une évolution monotherme monobare.
 - Bilan lors d'une évolution monotherme isochore