

## Description et évolution d'un système vers un EF

niveau PCSI

-----

**Pré-requis** : ce qui a été vu en PCSI en thermodynamique physique

niveau PC

**Objectif** : établir à l'aide des principes de la thermodynamique, les résultats énoncé en PCSI. Faire des bilans énergétiques et se donner les moyens de calculer  $K^\circ$

## Grandeur de réaction $\Delta_r Z$

$\Delta_r Z$  est la grandeur nouvelle, liée à la problématique particulière du chimiste : la définir et l'utiliser correctement

## Echanges thermiques en réacteur monobare

## Evolution et équilibre

## Optimisation d'un procédé chimique

## Grandeur de réaction $\Delta_r Z$

Soit **Z** une grandeur d'état extensive :  $Z = Z(T, P, n_i)$

Si le système est fermé et si la transformation est modélisée par une réaction unique d'avancement  $\xi$

Chaque  $n_i$  s'exprime en fonction de  $\xi$

alors  $Z = Z(T, p, \xi)$

Par définition  $\Delta_r Z = \left( \frac{\partial Z}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \Delta_r Z(T, p, \xi)$   
*grandeur intensive*  
*unité : celle de Z. mol<sup>-1</sup>*

**Que représente  $\Delta_r Z$  ?**

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

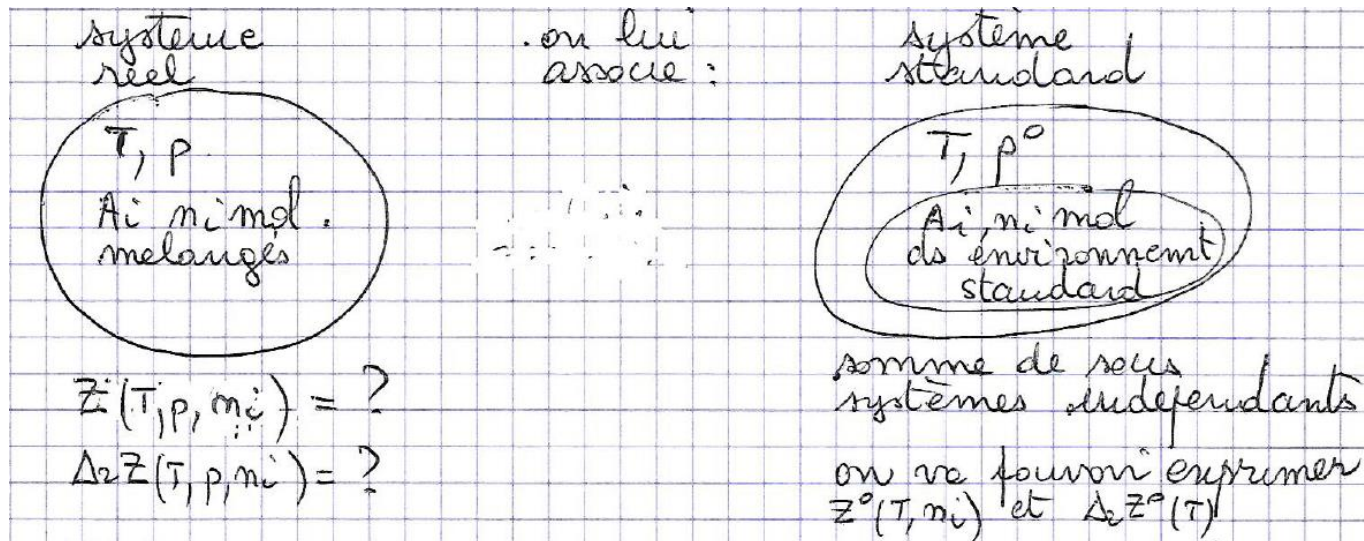
soit  $(dZ)_{T, P} = \Delta_r Z(T, p, \xi) \cdot d\xi$

$$(\Delta Z)_{T, P} = \int_0^{\xi} \Delta_r Z(T, p, \xi) \cdot d\xi$$

Pour intégrer, il faut connaître la dépendance à  $\xi$  !

**Et s'il y a plusieurs réactions ?**

## Grandeur standard de réaction $\Delta_r Z^\circ(T)$



$z_i^\circ$  : grandeur molaire standard associée à  $A_i$

$$\bar{Z}^\circ(T, n_i) = \sum_i n_i z_i^\circ(T)$$

$$= \sum_i (n_{i0} + \nu_i \xi) z_i^\circ(T)$$

$$= \sum_i n_{i0} z_i^\circ(T) + \xi \sum_i \nu_i z_i^\circ(T)$$

$$\Delta_r Z^\circ(T) = \left( \frac{\partial Z^\circ}{\partial \xi} \right)_T = \sum_i \nu_i z_i^\circ(T)$$

$$\Delta Z^\circ = \int_0^\xi \Delta_r Z^\circ(T) \cdot d\xi = \Delta_r Z^\circ(T) \cdot \xi$$

# Fin séance 6 19-20

## Description et évolution d'un système vers un EF

niveau PCSI

-----  
niveau PC

## Grandeur de réaction $\Delta_r Z$

## Echanges thermiques en réacteur monobare

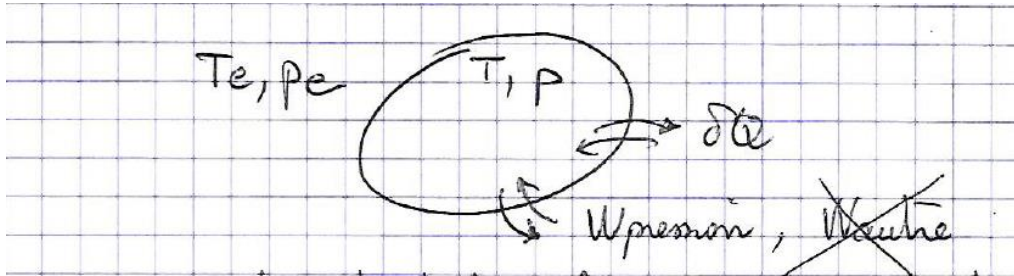
Quel intérêt à savoir si une réaction est exothermique ou non ?

## Evolution et équilibre

## Optimisation d'un procédé chimique



## Définition d'une transformation monobare ?



si  $Z$  : gdr d'état alors  $dZ(\text{monobare}) = dZ(\text{isobare})$

## Application du premier principe

D'après le 1<sup>er</sup> principe :  $dU = \delta Q + \delta W$   
 $= \delta Q - p_e dV$   
 d'où  $(dU)_v = \delta Q_v$

Que représente  $U$  ?

Et si  $W_u \neq 0$  ?

Soit  $H = U + pV$  fonction enthalpie  
 Pour  $\delta$  isobare :  $dH = dU + p dV$   
 $= (\delta Q - p_e dV) + p dV$   
 ou  $p = p_e$  si la transformation est isobare  
 d'où  $(dH)_p = \delta Q_p$

## Transfert thermique lors d'une transformation chimique en réacteur isotherme et isobare (donc monotherme, monobare)

D'après le premier principe,  $Q_{T,P} = \Delta H_{T,P}$

### Expression de $\Delta H_{T,P}$

Par définition :  $dH_{T,P} = \Delta_r H(T,p,\xi) \cdot d\xi$

Dans le cas de l'enthalpie :  $\Delta_r H(T,p,\xi) \approx \Delta_r H^\circ(T)$  **À justifier**

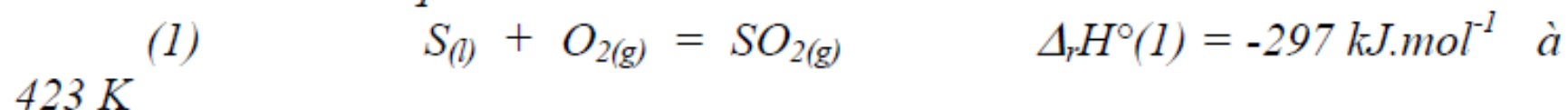
d'où,  $Q_{T,P} = \Delta H_{T,P} \approx \Delta_r H^\circ(T) \cdot \xi$

Réaction exothermique  $(\Rightarrow \Delta_r H^\circ < 0)$   
 $(\Rightarrow Q_{T,P} < 0)$   
 Réaction endothermique  $(\Rightarrow \Delta_r H^\circ > 0) (\Rightarrow Q_{T,P} > 0)$

## Variation de température en réacteur adiabatique monobare

Rappel:  $(dH)_P = \sum n C_p^{\circ}(T) \cdot dT$   
 en absence de réaction chimique.

Un mélange constitué de soufre et de la quantité d'air juste suffisante pour la combustion totale du soufre entre à  $150^{\circ}\text{C}$  dans le four dans lequel a lieu sa combustion selon l'équation :



Calculer la température des gaz à la sortie du four. La combustion est réalisée sous la pression constante de 1 bar. On admet que le système gazeux évolue de façon adiabatique.

Données :

$$C_p^{\circ} / \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} : \text{SO}_{2(g)} = 51,10 ; \text{N}_{2(g)} = 30,65$$

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

Composition de l'air :  $\text{N}_2$  : 80% ;  $\text{O}_2$  : 20%

Réponse : 2133 K



## Utilisation des tables thermodynamiques

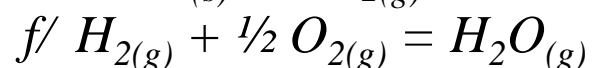
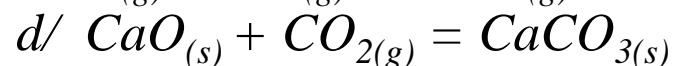
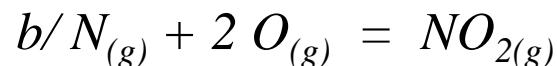
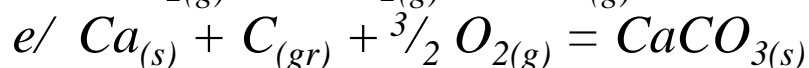
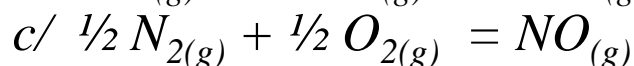
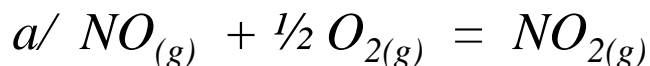
### Enthalpie molaire standard de formation de $A_i$ à T, $\Delta_f H^\circ_T(A_i)$

C'est l'enthalpie standard de réaction à la température T de la réaction de formation d'une mole de  $A_i$  à partir des **corps simples** pris dans leur **état standard de référence**

Etat standard de référence à T : forme physicochimique stable à T et  $p=1\text{bar}$

Par définition  $\Delta_f H^\circ_{298}(H_{2,g})=0$   
Par convention  $\Delta_f H^\circ_{298}(H^+,aq)=0$

*Parmi les équations-bilans suivantes, quelles sont celles qui correspondent à des réactions de formation à 298 K ?*



Loi de Hess

$$\Delta_r H^\circ_T = \sum_{i=0}^N \nu_i \Delta_f H^\circ_T(A_i)$$

**Enthalpie molaire standard de combustion de  $A_i$  à T,  $\Delta_{comb}H^\circ_T(A_i)$** 

C'est l'enthalpie standard de réaction de la réaction de combustion de  $A_i$  à T

*a/ Donner l'équation de la réaction de combustion du glucose,  $C_6H_{12}O_{6(s)}$ , à 298 K.*

*b/ A l'aide de la loi de Hess, calculer l'enthalpie molaire standard de combustion du glucose à 298 K.*

*Données :  $\Delta_f H^\circ_{298}(a\text{-D-glucose}, s) = -1264,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$*

$$\Delta_f H^\circ_{298}(H_2O, g) = -241,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ_{298}(H_2O, l) = -285,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ_{298}(CO_2, g) = -393,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

### Enthalpie standard de dissociation de la liaison A-B à T, $\Delta_{diss}H^\circ_T(A-B)$

C'est l'enthalpie standard à la température T de la réaction

suivante :  $A-B_{(g)} = A_{(g)} + B_{(g)}$

Enthalpie standard moyenne de dissociation

### Enthalpie standard de changement d'état de $A_i$ à T

$\Delta_{fus}H^\circ_T(A_i)$ ,  $\Delta_{vap}H^\circ_T(A_i)$ ,  $\Delta_{sub}H^\circ_T(A_i)$

C'est l'enthalpie standard de réaction à la température T de la réaction de fusion (vaporisation, sublimation) de une mole de  $A_i$ .

## Méthode des combinaisons linéaires

Si  $\mathcal{R}_1 = a_2 \mathcal{R}_2 + a_3 \mathcal{R}_3 + \dots + a_N \mathcal{R}_N$   
 alors  $\Delta_f H^\circ_T(1) = a_2 \Delta_f H^\circ_T(2) + a_3 \Delta_f H^\circ_T(3) + \dots + a_N \Delta_f H^\circ_T(N)$



*Calculer l'enthalpie standard de formation du méthane gazeux,  $\Delta_f H^\circ_{298}(\text{CH}_4, \text{g})$ .*  
*Données :  $\Delta_{\text{diss}} H^\circ_{298}(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$  C-H : 415,8    H-H : 436*  
 *$\Delta_{\text{sub}} H^\circ_{298}(\text{C}) = 716,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$*

*Calculer l'enthalpie standard de formation de l'acétylène gazeux  $\text{C}_2\text{H}_{2(\text{g})}$  à  $25^\circ\text{C}$ .*  
*Données :  $\Delta_f H^\circ_{298}(\text{CO}_2, \text{g}) = -393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$*   
 *$\Delta_f H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -241,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$*   
 *$\Delta_{\text{comb}} H^\circ_{298}(\text{C}_2\text{H}_2, \text{g}) = -1298,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$*   
 *$\Delta_{\text{vap}} H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}) = 44,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$*

Dans les tables, les grandeurs sont données à 25°C

## Relation de Kirchhoff

En absence de changement d'état sur  $[T_1, T_2]$ , on a :

$$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \left( \sum_i \nu_i C_{p,i}^\circ \right) dT$$

On néglige l'influence de T sur  $\Delta_r H^\circ$  si un intervalle n'est pas trop grand



Lorsque les capacités calorifiques dépendent de T,  $C_{p,i}^\circ = a_i + b_i T + c_i T^2$ , il est commode d'écrire :

$$\sum_i \nu_i C_{p,i}^\circ = \sum_i a_i + \left( \sum_i b_i \right) T + \left( \sum_i c_i \right) T^2$$

On a alors, après intégration :

$$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \left( \sum_i a_i \right) \cdot (T_2 - T_1) + \frac{1}{2} \left( \sum_i b_i \right) \cdot (T_2^2 - T_1^2) + \frac{1}{3} \left( \sum_i c_i \right) \cdot (T_2^3 - T_1^3)$$

*Application : calcul de  $\Delta_{vap} H_{298}^\circ(H_2O)$*



## En résumé

