

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

PCSI

Physique : premier principe : U , H , corps purs ; second principe : S , machines thermiques

Chimie : Equilibre chimique / transformation totale ; K° , Q_r , a_i
(premier cours de chimie)

PC

Chimie : Application du premier principe en réacteur monobare : $\Delta_r H^\circ$; application du second principe : G , \mathcal{A} , μ_i , $\Delta_r G$, $\Delta_r G^\circ$.

Description et évolution d'un système vers un EF

Pré-requis : Lycée (avancement, réaction totale, K_a)

La transformation n'est-elle toujours totale. Peut-on prévoir la composition dans l'état final ?

----- niveau PCSI

Grandeur de réaction $\Delta_r Z$

Effets thermiques en réacteur monobare

Evolution et équilibre

Optimisation d'un procédé chimique

Description du système physicochimique dans un état donné

Le système étudié : Fermé au repos

En contact avec une seule source de chaleur

De composition variable donc en réaction

Constituant physicochimique, noté A_i formule chimique (état physique)

Nombre de paramètres nécessaires à priori

Paramètres physiques

T, P ou V

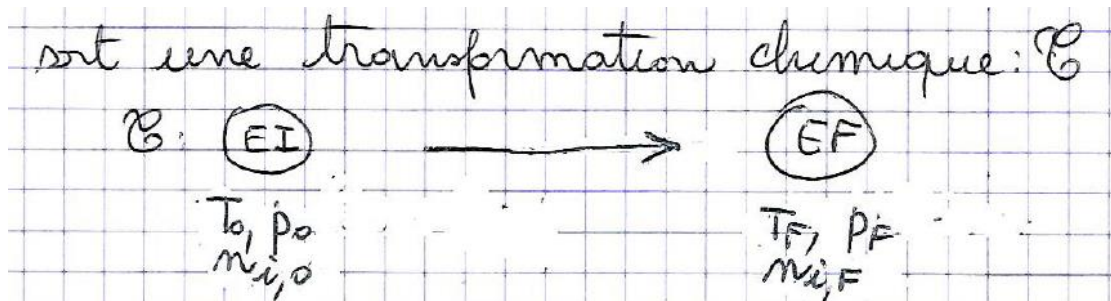
Paramètres de composition

Extensifs : \mathbf{n}_i, m_i

Intensifs : $x_i, w_i, C_i, \mathcal{M}_i$

Soit **2 + N paramètres à priori**, si N est le nombre total de constituant physicochimique

Modélisation d'une transformation chimique



La variation de composition est modélisée par une ou plusieurs réactions chimiques

Chaque réaction chimique \mathcal{R} est représentée par une **équation de réaction**

qui traduit :

- la conservation des éléments
- la conservation de charge

Ecriture formelle : $\mathbf{0} = \sum v_i \mathbf{A}_i$

avec $v_i > 0$ si \mathbf{A}_i est un produit, $v_i < 0$ si \mathbf{A}_i est un réactif

Soit l'équation de réaction : $0 = \sum v_i A_i$

Avancement de la réaction ξ (Vu au lycée)

Si le système est fermé et siège d'une réaction unique, alors

$$\frac{n_1 - n_{1,0}}{\nu_1} = \frac{n_2 - n_{2,0}}{\nu_2} = \dots = \frac{n_i - n_{i,0}}{\nu_i} = \xi$$

ξ , en mol, est l'avancement de la réaction

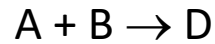
$\forall i$ $n_i = n_{i,0} + \nu_i \xi$ Taux d'avancement : α ou τ

Dans un réacteur isotherme (500°C) et isobare (1 bar) on introduit un mélange équimolaire de dioxyde de soufre et de dioxygène. Il se produit la réaction suivante : $2 \text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2 \text{SO}_{3(g)}$

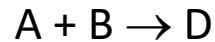
Décrire la composition du système quand 97% de SO_2 a été transformé (taux de conversion de SO_2 de 97%).

Et s'il y a plusieurs réactions ?

Peut-on faire la somme de 2 équations de réaction ?



NON



OUI

Sous certaines conditions

Comment exprimer les quantités de matière?

Composition chimique dans l'EF

Etat d'équilibre chimique / transformation totale

Le symbolisme des flèches

Constante d'équilibre K°

Marcellin Berthelot : étude de l'estérification

Activité d'un constituant physicochimique

Constituant physico-chimique	Expression de a_i
A_i en phase gazeuse parfaite	$a_i = p_i/p^\circ$ où $p^\circ = 1 \text{ bar}$
A_i en mélange liquide ou solide idéal	$a_i = x_i$
A_i en solution aqueuse idéale <ul style="list-style-type: none"> - Solvant - Soluté 	$a_i = x_i \approx 1$ $a_i = \frac{[A_i]}{C^\circ}$ où $C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

Etat standard d'un constituant physicochimique

Pression et
environnement sont
imposés, mais pas T

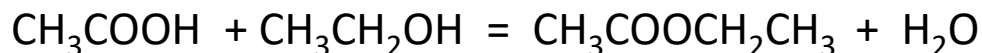
Tableau 1 : Définition des états standard [2]

Constituant physico-chimique	Etat standard à T
A_i en phase gazeuse, pur ou en mélange	Gaz parfait de même formule chimique à T et $p^\circ = 1 \text{ bar}$
A_i pur ou en mélange liquide ou solide	A_i pur dans la même phase que le mélange à T et $p^\circ = 1 \text{ bar}$
A_i en solution : <ul style="list-style-type: none"> - solvant - solutés* 	<ul style="list-style-type: none"> - Solvant pur à T et $p^\circ = 1 \text{ bar}$ - A_i à $m^\circ = 1 \text{ mol.kg}^{-1}$ dans un environnement identique à la dilution infinie à T et $p^\circ = 1 \text{ bar}$

* En solution aqueuse diluée, les valeurs numériques de la concentration et de la molalité peuvent être confondues.

Evolution spontanée

On étudie la réaction d'estérification de l'éthanol par l'acide éthanoïque.



On réalise deux mélanges A et B dont les compositions initiales, en mole, sont données par le tableau ci-dessous. On laisse évoluer les mélanges A et B à 25°C. Seule la composition du mélange A reste constante.

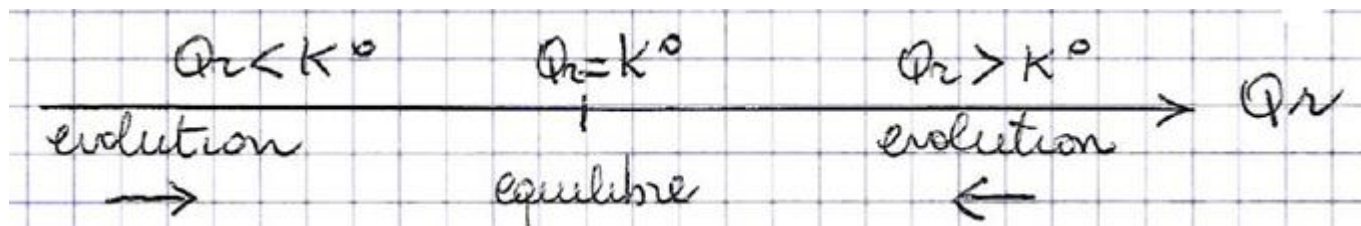
a/ Montrer que $K_{298}^\circ = 5,4$

b/ Dans quel sens évolue le mélange B ?

c/ Déterminer la composition finale du mélange B.

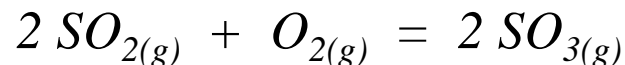
	CH_3COOH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	H_2O
Mélange A	0,30	0,30	0,70	0,70
Mélange B	0,20	0,20	0,70	0,70

Quotient réactionnel



Détermination expérimentale de K°

Dans un réacteur isotherme (500°C) et isobare (1 bar) on introduit un mélange équimolaire de dioxyde de soufre et de dioxygène. Il se produit la réaction suivante :



A l'équilibre, 97% de SO_2 a été transformé (taux de conversion de SO_2 de 97%). Calculer K°_{773} , constante de l'équilibre à 773 K.