

21/11/2019

# I - Thermodynamique

## PARTIE I.5 : Thermodynamique chimique

### Chapitre I.5.1 :

Application du premier principe :

Transfert thermique lors d'une  
transformation chimique  
isotherme isobare

# Problématiques

Transformation chimique = Réorganisation des atomes

- Modifications d'entités (liaisons, géométrie)
- Transferts d'énergie

**Quelle grandeur introduire pour rendre compte des échanges thermiques pendant une transformation chimique ?**

**Qu'est-ce que l'état standard ?**

**Comment calculer le transfert thermique mis en jeu lors d'une transformation chimique à T et P constantes ?**

# 1. Bilan de matière lors d'une réaction chim.

- **Réaction chimique ?**

- Double conservation : atomes et charge
- Nombres stœchiométriques algébriques
- Pas de réalité microscopique, bilan macroscopique

- **Bilan de matière** : Exemple :  $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) = 2 \text{NH}_3(\text{g})$

- Avancement :  $dn_i = v_i \cdot d\xi$
- Réactif limitant :
  - Identification
  - Transformation totale ?
- Etat final ?
- Taux d'avancement

## 2. *Enthalpie de réaction*

**2.1. Pourquoi et quand utiliser l'enthalpie ?**

**2.2. Différentielle de H en composition variable**

→ *Enthalpie molaire partielle*

**2.3. Différentielle de H avec réaction unique**

→ *Enthalpie de réaction*

## 2.1. Pourquoi et quand utiliser l'enthalpie ?

- *Beaucoup de transformations isobares*
- *Forme du premier principe :*
  - Conditions monobares
  - En présence du seul travail des forces pressantes

## 2.2. Différentielle de H en composition variable

- **Variables de description** :  $T, P, n_1, \dots, n_N$
- **Différentielle  $dH$**
- **Enthalpie molaire partielle  $H_{m,i}$** 
  - Définition
  - Unité
  - Intensive ou extensive ?
  - Signification de « partielle »

## 2.3. Différentielle de H avec réaction unique

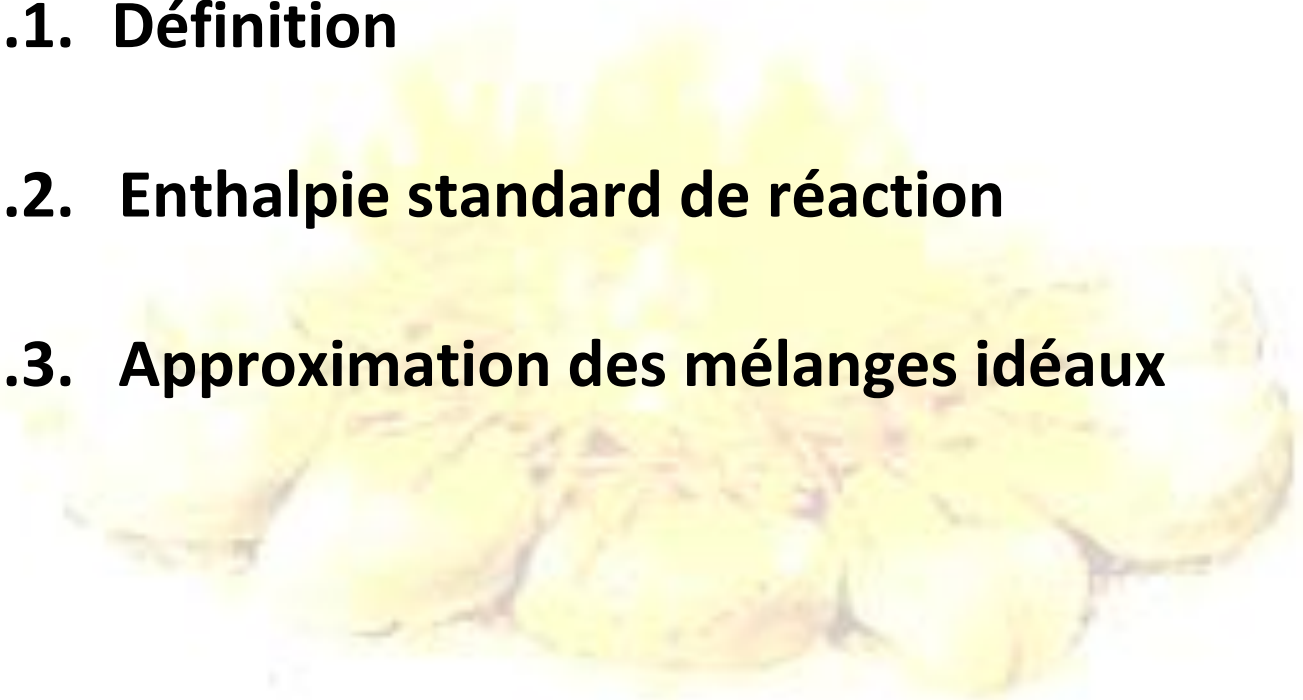
- **Introduction de l'avancement :**
  - Variables de description : T, P,  $\xi$
  - Diminution du nombre de variables pour décrire le système
- **Différentielle dH**
- **Enthalpie de réaction  $\Delta_r H(T, P, \xi)$** 
  - Définition
  - Unité
  - Mise en garde :  $\Delta_r \neq \Delta$
  - Importance de « r » : équation de réaction nécessaire
- **Expression de l'enthalpie de réaction :  $\Delta_r H(T, P, \xi)$**

## *3. Etat standard d'un constituant phys.-chim.*

### **3.1. Définition**

### **3.2. Enthalpie standard de réaction**

### **3.3. Approximation des mélanges idéaux**





## 3.1. Définition

- **Définition :**

- Pression
- Activité
- Température ?
  - Unicité ou Infinité ?
  - Existence réelle ?

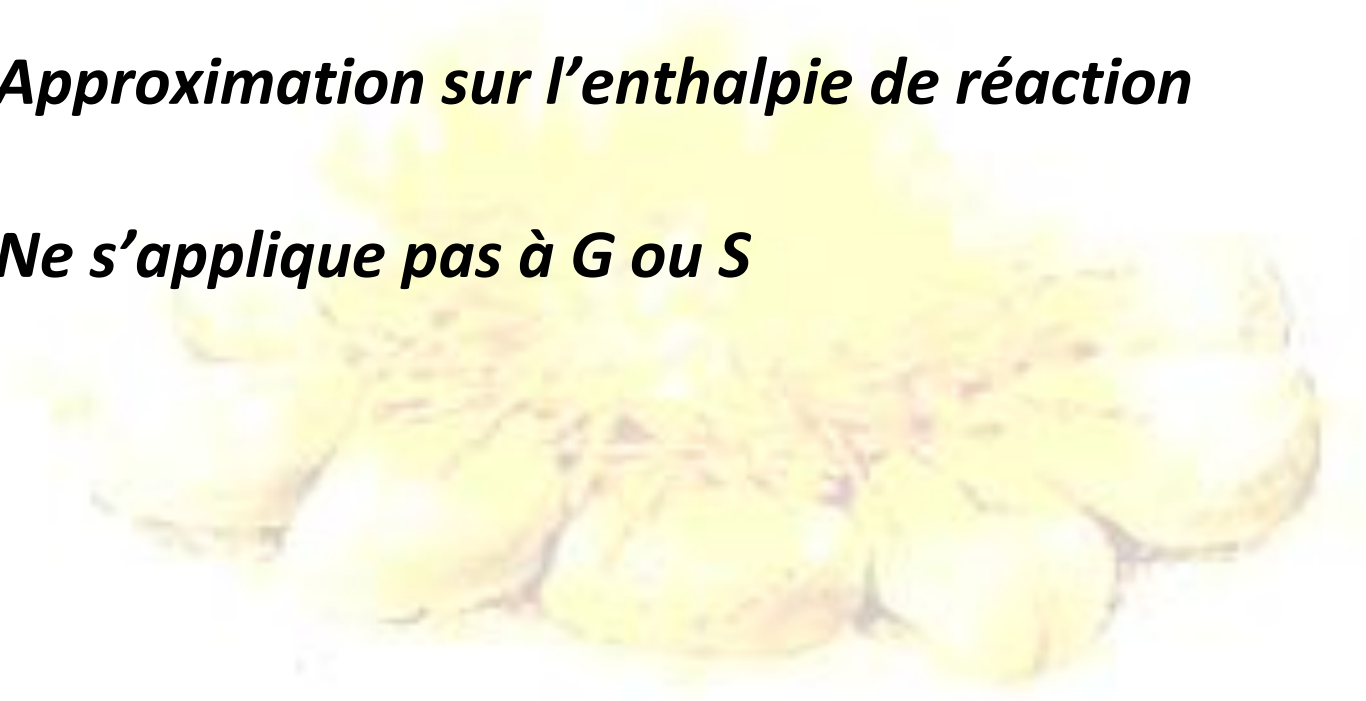
Etat « physique »	Activité		Etat standard associé
Gaz		→	
Liquide ou Solide		→	
Soluté		→	

## 3.2. Enthalpie standard de réaction

- ***Enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H^\circ(T)$*** 
  - Définition
  - Unité
  - Variables :
    - Dépend de T
    - Indépendant de P et composition
  - Associée à un état fictif ( $P = P^\circ$  et activités = 1)
- ***Sens physique : plus tard...***

### 3.3. Approximation des mélanges idéaux

- *Approximation sur l'enthalpie de réaction*
- *Ne s'applique pas à G ou S*



## 4. Echanges thermiques lors d'une transfo. chim.

- **Cadre de l'étude :**

- Température constante
- Pression constante
- Transformation modélisée par une réaction unique

- **Transfert thermique Q :**

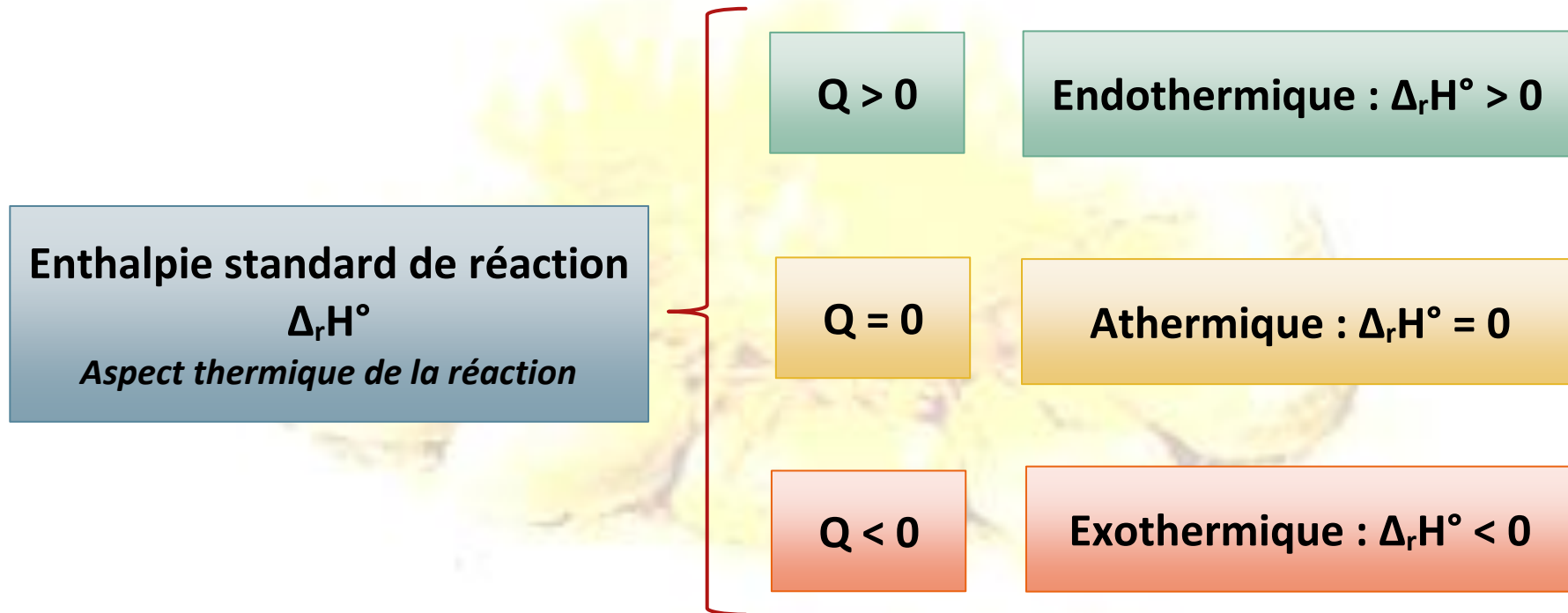
- Premier principe
- Variables de description du système
- Différentielle de H

- **Approximation des mélanges idéaux**

$$\Delta H_{\text{chimique T,P}} = Q = \Delta \xi \cdot \Delta_r H^\circ$$

- **Interprétation physique**

Pour une évolution en sens direct ( $\xi$  augmente),  
**Q est du signe de  $\Delta_r H^\circ$**



- **Effet thermique en sens direct et en sens inverse (expl)**

## 2. Température finale en évolution adiabatique isobare



- **Cadre de l'étude :**

- Pression constante
- Transformation modélisée par une réaction unique

- **Conséquence de l'adiabaticité :**

- T varie
- $\xi$  varie

• **Formulaire à disposition :**

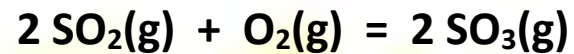
	$\Delta H$	Conditions d'application
<b>Modification de composition</b>		
<b>Modification de température</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Gaz (GP) :</b></li> <li>• <b>Liquide :</b></li> <li>• <b>Solide :</b></li> </ul>	

• **Solution = Décomposition en deux étapes :**

Etape chimique	Composition ( $\xi$ ) varie	T et P cte
Etape physique	Température varie	Compo ( $\xi$ ) et P cte

Énoncé :

Calculer la température atteinte lors de la combustion de 10 mol de dioxyde de soufre dans 50 mol d'air (initialement à 700 K) sachant qu'à l'issue de la transformation, 9,0 mol de SO<sub>3</sub> sont produites.



Données :

Enthalpie standard de réaction à 700 K associée à (1) :  $\Delta_r H^\circ = -198 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Capacités thermiques molaires à pression constante :

	SO <sub>2</sub> (g)	O <sub>2</sub> (g)	SO <sub>3</sub> (g)	N <sub>2</sub> (g)
C <sub>p,m</sub> <sup>°</sup> (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	39,9	29,4	50,7	29,1

- **Critique du modèle**