



I/ Déf. des grandeurs caractéristiques des syst. ϕ/r :

1) Paramètres de composition des ϕ chimiques:-

- Phase gazeuse: i constituant fract[°] molaire: $x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$

ou
titre
molaire

$$x_i = \frac{n}{n_{\text{tot}}}$$

- Pression partielle P_i :

$$P_i = x_i P \text{ avec } \sum_i P_i = P$$

Rqe) Concentrat[°] molaire:

$$c_i = \frac{n_i}{V} \quad \left(\text{et } c_i = \frac{P_i}{RT} \right)$$

- Phase liquide:

$$c_i = \frac{n_i}{V} \text{ en mol.L}^{-1}$$

Rqe) - densité d'1 liquide:

$$d = \frac{\rho}{\rho_{\text{eau}}}$$

$$\text{- densité d'1 gaz: } d = \frac{\rho}{\rho_{\text{air}}} = \frac{M}{29} \quad (\rho_{\text{air}} = 1,2 \text{ kg})$$

2) État standard: (ES)

ES $\Rightarrow$ état physique : constituant déf. à T et à P_0 !

$P_0 \Rightarrow$ pression standard

$$P_0 = 10^5, P_a = 1 \text{ bar}$$

ESR = état standard de réf. : état standard du constituant dans son état d'agrégat° le + stable à T et sous P_0 .

Rge) $\hookrightarrow$ n existe pas pour corps composé,

Ex:

- oxygène à 25°C $\longrightarrow \text{O}_2(\text{g})$
- chlore " $\longrightarrow \text{Cl}_2(\text{g})$
- carbone " $\longrightarrow \text{C}_{(s)} \text{ graphite}$

3) Grandeurs ψ/x :

a) corps pur : Grandeurs molaires

On associe à toute grandeur extensive:

$$Z = U, V, H, S$$
$$Z(T, P, n_i) = n_i Z_m^* (T, P) \quad \leftarrow \text{corps pur}$$

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

ex $\Rightarrow$ masse volumique : $\rho = \frac{dm}{dv}$

Enthalpie molaire : $H(T, P, n) = n H_m^*(T, P)$

$$H_m^*(T, P) = \left(\frac{\partial H}{\partial n} \right)_{T, P} \quad \heartsuit$$

- pour le gaz parfait : H ne dépend que de $T \Rightarrow H(T)$

$$H_m^*(T, P) = H_m^*(T) = H_m^\circ(T) \quad \leftarrow \text{état standard}$$

- pour les condensées :

H indépendant de P

• Volume molaire : $V_m^* = \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{T, P}$

$$G.P \Rightarrow PV = nRT$$

$$V_m^* = \frac{RT}{P} \quad \heartsuit$$

b) cas des mélanges :

Pour le mélange monophasé, avec i constituant

$$Z = \sum_i n_i Z_{m,i}$$

$$\text{avec } Z_{m,i} = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T, P}$$

ex: enthalpie du mélange

$$H = \sum_i n_i H_{m,i} \quad \heartsuit$$

Mélange idéal pour les gaz comme pour les liq.

$$\hookrightarrow \underline{H_{m,i} = H_{m,i}^*}$$

II / Enthalpie de réaction :

1) Rappel sur la réaction X :



coeff. stoechi $\Rightarrow \nu_i = p_i$ ou $-n_i$

Écriture conventionnelle d'une réaction :

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

$\hookrightarrow$ composants

Avancement $X = \xi$

À $t \rightarrow$ chaque constituant $n(t)$
 À $t+dt \rightarrow n(t+dt) = n(t) + dn$
 $n(t+dt) = n(t) + \nu_i d\xi$ et ξ avancement X (à t)

2) Déf de l'enthalpie de réaction :

Évalué à T, P fixés d'un système X où n_i varient,

$$H = \sum n_i H_{m,i}$$

$$dH = \sum H_{m,i} dn_i$$

$$dH = \sum_i H_{m,i} \downarrow V_i d\xi$$

$$dH = \left(\sum_i V_i H_{m,i} \right) d\xi$$

$$\frac{dH}{d\xi} = \sum_i V_i H_{m,i} = \Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial n} \right)_{T,P}$$

donc $\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial n} \right)_{T,P}$

et $dH = \Delta_r H d\xi$

et $\Delta_r H = \sum_i V_i H_{m,i}$

♡

Donc) $\Delta_r H = \Delta_r H^\circ$ car H ne dépend pas de P !

3) Enthalpie standard de format^e:

a) Définition ESF:

Enthalpie de format^e d'une mole de corps pur à partir de ces éléments constitutifs dans leurs ESR.

b) Conventi^e relatives aux corps purs simples:

$$\Delta_f H^\circ (\text{corps pur simple}) = 0$$

Exm:

$$\Delta_f H^\circ(C) = 0$$

• éléments O, N, H, Cl:

ESR $\Rightarrow$ gaz diatomiques

$$\Delta_f H^\circ(O_2) = 0$$

• si plusieurs corps purs simples

O_3 , $\Delta_f H^\circ(O_3) \neq 0$ (+ faible atomicité à prendre en compte)

c) Corps composés:

• si réact° "facilement" réalisable, $\exists$ des données thermos.

exm: $H_2O(l)$



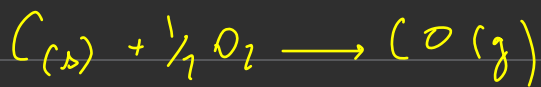
$$\Delta_f H^\circ(H_2O) = -283 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{En effet, } \Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(H_2O) - \underbrace{\Delta_f H^\circ(H_2)}_{=0} - \underbrace{\Delta_f H^\circ(O_2)}_{=0}$$

On mesure facilement $\Delta_r H^\circ$!

• si la réact° est impossible à réaliser concrètement, on empruntera un chemin réactionnel fictif.

Exm: format° du CO à 25 °C:



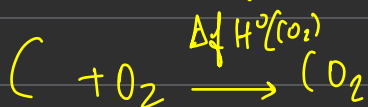
$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CO}) - \underbrace{\Delta_f H^\circ(\text{O}_2)}_{=0} - \underbrace{\Delta_f H^\circ(\text{C})}_{=0}$$

avec comme données: $\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) = -393,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

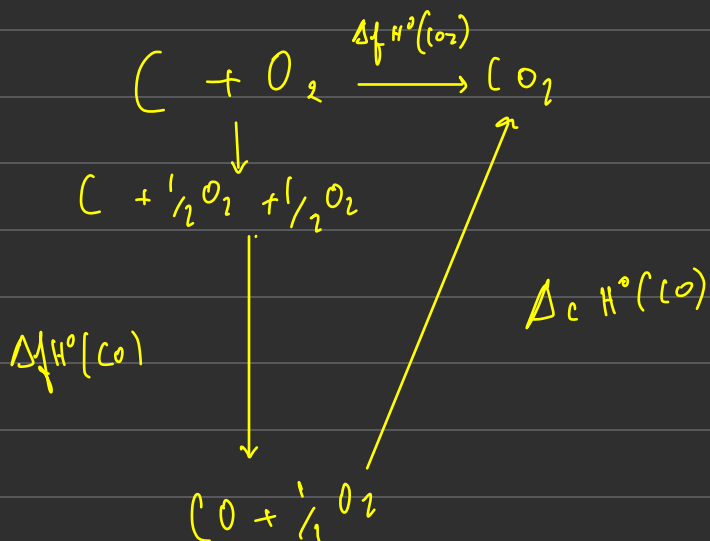
$$- \Delta_c H^\circ(\text{CO}) = -283,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

↳ combustⁿ de CO

À partir de la formatⁿ de CO_2 :



$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - \underbrace{\Delta_f H^\circ(\text{O}_2)}_{=0} - \underbrace{\Delta_f H^\circ(\text{C})}_{=0}$$

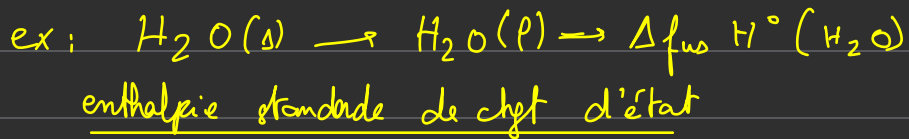


$$\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) = \Delta_f H^\circ(\text{CO}) + \Delta_c H^\circ(\text{CO})$$

$$\hookrightarrow \Delta_f H^\circ(\text{CO}) = \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_c H^\circ(\text{CO}) = -110,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

d) Changement d'état:

Δ si changem^t d'état au cours de la réact° nécessaire à prendre en compte

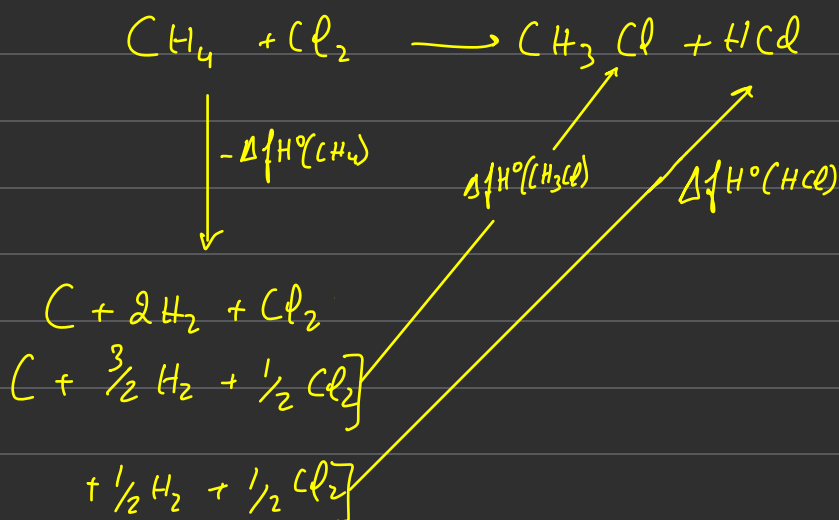


e) Cas des ions en solution: On utilisera en solution aqueuse

la convent° $\Delta_f H^\circ(\text{H}^+) = 0$

4) Calcul des $\Delta_r H^\circ$ dans le cas général
= Loi de Hess

Idee $\Rightarrow$ pour calculer $\Delta_r H^\circ$, on dissocie les réactifs en corps purs pour ensuite les associer en produits.



$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{Cl}) + \Delta_f H^\circ - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4)$$

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ$$

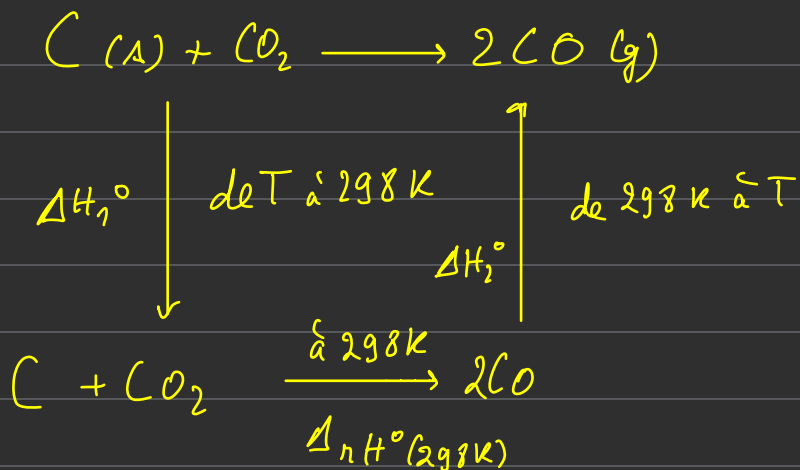
Loi de Hess

b) Influence de T sur $\Delta_r H^\circ$: $\Delta_r H^\circ(T)$?

Rappel $\Rightarrow dH = C_p dT$

ici on définit: $C_{p,m}^\circ =$ la capacité calorifique molaire standard
en $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

$\left\{ \begin{array}{l} \rightarrow \text{elle peut dépendre de } T \\ \rightarrow \text{elle ne dépend quasi pas de } P. \end{array} \right.$



$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta H_1^\circ(T \rightarrow 298K) + \Delta_r H^\circ(298K) + \Delta H_2^\circ(298K \rightarrow T)$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ(T) &= \int_T^{298K} c_{p,m}(CO_2) dT + \Delta_r H^\circ(298K) + \int_{298K}^T 2 c_{p,m}(CO) dT \\ &= \Delta_r H^\circ(298K) + \underbrace{\int_{298K}^T [2 c_{p,m}(CO) - c_{p,m}(CO_2)] dT}_{\int_{298K}^T \Delta_r c_{p,m} dT \approx 1 \text{ à } 2\%} \end{aligned}$$

Approximat^o d'Ellingham : $\Delta_r H^\circ$ ne dépend pas de T



III / Effets thermiques en réacteur monobare :

1) Cas du réacteur monobare et monotherme :

monobare $\longrightarrow P_{\text{ext}} = \text{cte}$

monotherme $\longrightarrow T_{\text{ext}} = \text{cte}$

1^{er} principe $\Rightarrow$ $dH = Q_p$
(monobare)

$$dH = \Delta_r H^\circ d\xi$$

↙ intègre

$$\Delta H = \int_i^f \Delta_r H^\circ d\xi$$

$$\Delta H = \Delta_r H^\circ (\xi_f - \underbrace{\xi_i}_0)$$

$$\Delta H = Q_p = \Delta_r H^\circ \xi_f \quad \heartsuit$$

$$(\xi_f > 0)$$

$\Delta_r H^\circ = 0$	$\Delta_r H^\circ < 0$	$\Delta_r H^\circ > 0$
$Q_p = 0$ réact ⁿ athermique	$Q_p < 0$ exothermique	$Q_p > 0$ endothermique

2) Cas d'une évolution adiabatique un réacteur monobare :

But = Connaître la T_f température de flamme = température finale en réacteur adiabatique

$\Delta H = 0 = Q_P$ pas d'info sur le chemin réactionnel classique.

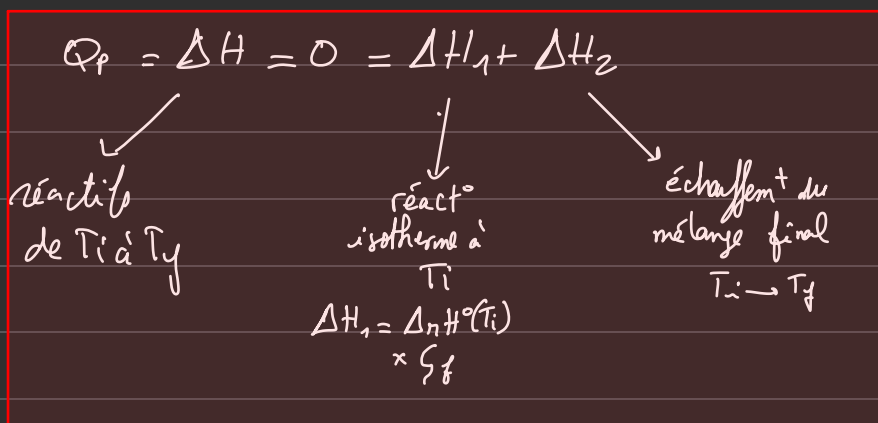
On utilise un chemin fictif

- réaction isotherme à T_i conduisant à la composition finale t_f à T_i

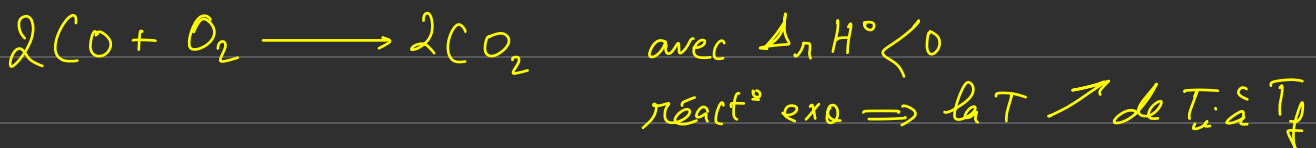
- Échauffement du mélange final à T_i à T_f !

⚠ composition du mélange final = présence de gaz inertes ? réactifs en excès ?

⚠ chgt d'état éventuel

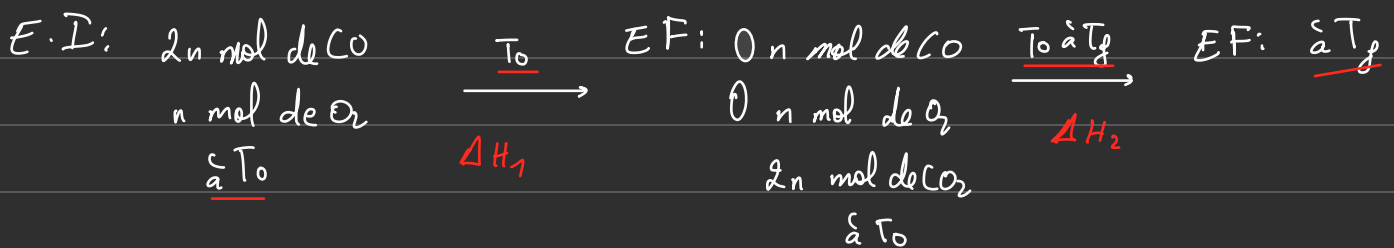


Combustion de CO à $T_i = 298K$ selon la réaction totale :



• 1^{er} cas = qte stoechiométrique :

$\Delta H = 0$



Bilan adiabatique:

$$\Delta H = 0 = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

avec $dH = \Delta_r H^\circ d\xi$
donc $\Delta H_1 = \Delta_r H^\circ \left(\int_f \right)^n$

$$\Delta H_1 = n \times \Delta_r H^\circ(T_0)$$

Mais approx Ellingham:

$$\Delta_r H^\circ(T_0) = \Delta_r H^\circ \Rightarrow \boxed{\Delta H_1 = n \Delta_r H^\circ}$$

et $dH = c_p dT \rightarrow$ évolution de T avec qte de matière constante.

$$\hookrightarrow \boxed{\Delta H_2 = 2n c_{p,m}(CO_2) \Delta T}$$

$$n \Delta_r H^\circ + 2n c_{p,m}(CO_2) \Delta T = 0$$

(ici par hypothèse $c_{p,m}(CO_2)$ indpt de T)

$$\boxed{\Delta T = T_f - T_0}$$

$$\boxed{\Delta T = \frac{-\Delta_r H^\circ}{2c_{p,m}}}$$

$\hookrightarrow$ ne dpt pas de n

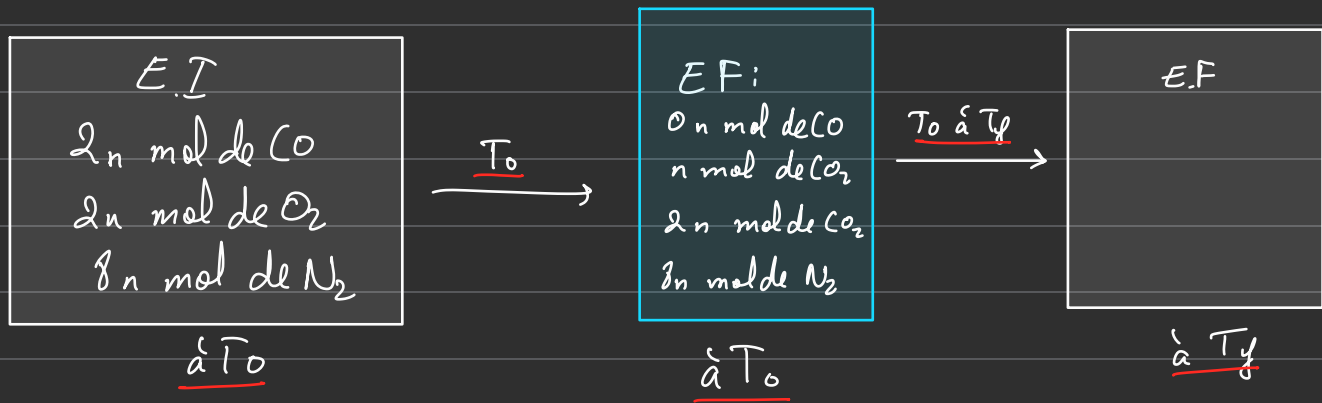
$\hookrightarrow$ si réact° exo. $\Delta_r H^\circ < 0$

$\Rightarrow$ échauffem^t

$\hookrightarrow$ si réaction endo. $\Delta_r H^\circ > 0$

$\Rightarrow$ refroidissem^t

- 2^{ème} cas : qte d'air en excès :



Gas de l'air $\begin{cases} 20\% \text{ O}_2 \\ 80\% \text{ N}_2 \end{cases}$ présence de gaz inerte aussi!

avec 10n mol d'air au départ.

O₂ est en excès et CO en défaut et $\zeta_f = n$

Bilan adiabatique:

$$\Delta H_1 = n \Delta_n H^\circ$$

$$\Delta H_2 = \left[\begin{array}{l} 2n c_{p,m}(\text{CO}_2) \\ + n c_{p,m}(\text{O}_2) \\ + 8n c_{p,m}(\text{N}_2) \end{array} \right] \Delta T$$

en excès $\rightarrow$

inerte $\rightarrow$

$$\Delta T = \frac{-\Delta_n H^\circ}{2c_{p,m}(\text{CO}_2) + c_{p,m}(\text{O}_2) + 8c_{p,m}(\text{N}_2)}$$

Rge] La variation de T est $\ominus$ importante avec ajout de gaz inerte et proportion non-stœchio

