

Khalil
MOUSSA
PSI

Chimie - Chap 1: Chimie de la Thermodynamique

(1)

I) Définition des grandeurs caractéristiques des systèmes (physico-chimique) Ψ/X

1) Paramètres des compositions des Ψ (phases) chimiques

* phase gazeuse: i constituant
- fraction molaire $x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$
ou titre molaire
avec $\sum x_i = 1$

- pression partielle P_i
 $P_i = x_i \cdot P$ avec $\sum P_i = P$

- concentration molaire $c_i = n_i/V$
(et $c_i = \frac{P_i}{RT}$)

* phase liquide:
concentration molaire $c_i = n_i/V$
(ou massique)

(Remarque) • Densité d'un gaz: $d = \frac{\rho}{\rho_{air}} = \frac{M}{29}$

• Densité d'un liquide ou solide: $d = \rho / \rho_{eau}$

2) État standard (ES)

ES = état du constituant dans un état physique défini à T et P^0 !

- $P^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

- il n'existe pas de T^0 standard! état standard à chaque T
En fait, données thermo pour $T = 25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$

ESR = état standard du constituant dans son état d'aggrégation le + stable à T et sous P^0 .

Déf. valable pour des éléments elle n'existe pas pour des corps composés

- chlore à $25^\circ\text{C} \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g})$

- oxygène " $\rightarrow \text{O}_2(\text{g})$

- iode " $\rightarrow \text{I}_2(\text{g})$

- carbone $\rightarrow \text{C}(\text{graphite})$

3) Grandeurs physico-chimiques

a) Corps pur = grandeurs molaires

On associe à He grandeur extensive Z ex V, U, H

$Z(T, P, n) = n Z_m^*(T, P)$ réf. au corps donné

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

\rightarrow exemple de l'enthalpie molaire:

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

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

- pour le gp: $H(T)$ ne dépend que de T
 $H_m^*(T, P) = H_m^*(T) = H_m^0(T)$

- pour les Ψ condensés:
in choses H indépend de P !

\rightarrow exemple du volume molaire: $V_m^* = \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{T, P}$

- pour le gp: $\Rightarrow PV = nRT$
 $V = n \frac{RT}{P} \rightarrow V_{m,i}^* = \frac{RT}{P}$

Grandeur standard $\hat{=} V_{m,i}^{\circ} = \frac{RT}{P^{\circ}}$

b) Cas des mélanges

Pour le sous-système du mélange monophasé (chaque Y éventuellement) constitué de N espèces

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

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

Pour chaque constituant i

→ exemple de l'enthalpie molaire

$H = \sum_i n_i H_{m,i} \quad H_{m,i} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$

Mélange idéal pour les gaz comme les liquides

$H_{m,i} = H_{m,i}^*$!

ici enthalpie molaire pour le corps pur que pour le constituant dans le mélange et H ne dépend pas de P!

$H_{m,i} = H_{m,i}^* = H_{m,i}^{\circ}$ à l'ESR

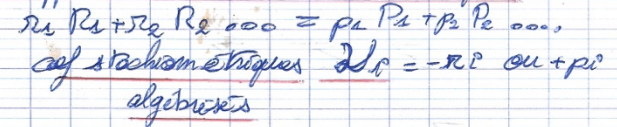
→ exemple du volume molaire

- pour les liquides: pas d'effets de volumes lors des mélanges
 $V_{m,i}^* = V_{m,i}$

- pour le gp: mélange de gp = gp!
 $PV = (\sum n_i) RT$
 $V = (\sum n_i) \frac{RT}{P}$
 $V_{m,i} = \frac{RT}{P} = V_{m,i}^*$

II) Enthalpie de réaction

1) Rappel sur la réaction X (chimique)



Écriture conventionnelle de la réaction:

$\sum \nu_i A_i = 0$ avec A_i coefficient

Avancement chimique: ξ

À t chaque constituant $n(t)$

À t+dt $\rightarrow n(t+dt) = n(t) + dn$

avec $dn = \sum \nu_i d\xi$

et $\xi(t)$ l'avancement X de la réaction à t

2) Def. de l'enthalpie de réaction

Évolution à T et P fixées du système monophasé de N constituants

$H = \sum_i n_i H_{m,i} \quad dH = \sum_i H_{m,i} dn_i$
Variables de Gibbs $H(T, P, n_i)$

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

$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, P} d\xi$

$H(T, P, \xi)$ variable de Dender

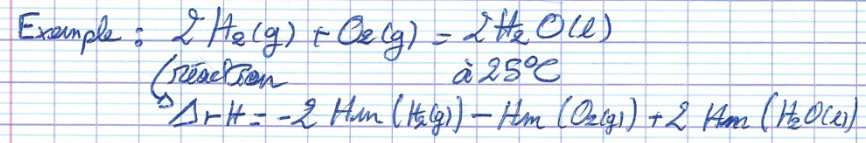
$\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \sum \nu_i H_{m,i}$

et $dH = \Delta_r H d\xi$

Khalil
MOUSSA
PSI

Chimie Chap 4: Chimie de la Thermodynamique

Remarque : $\Delta_r H = \Delta_r H^\circ(T)!$



3) Enthalpie standard de formation

a) Def.

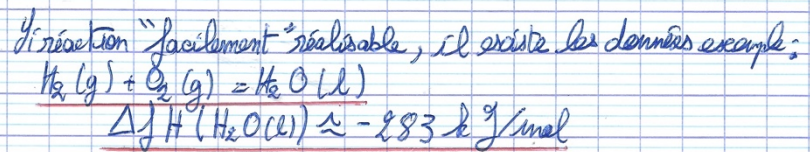
ESF = c'est l'enthalpie d'une mole de corps pur à partir de ses éléments constituants pris dans leur ESR.

b) Convention relative aux corps purs simples

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

- éléments O₂, H₂, N₂, Cl₂
 état de réf → gaz diatomique
- si plusieurs corps simples
 exemple : O₂ et O₃ à l'état gazeux
 → + faible atomisation O₂ pour ESR

c) Corps composés et H₂O



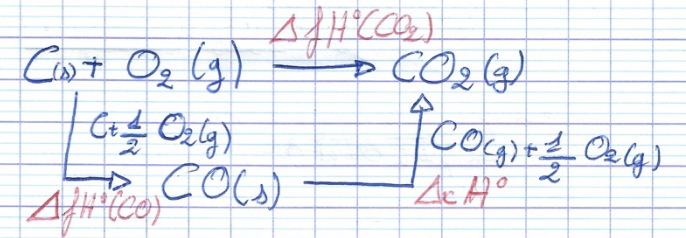
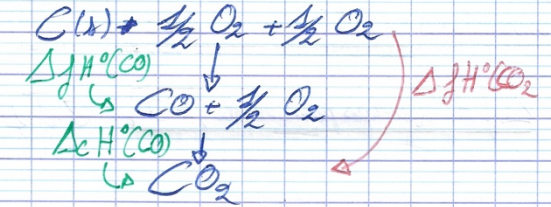
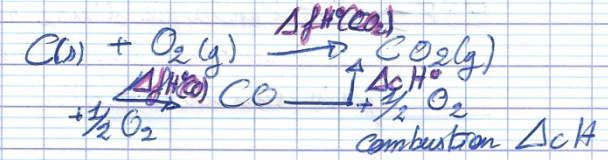
Y il est impossible de réaliser concrètement la réaction, on "emprunte" un chemin réactionnel "fictif".

Exemple de la formation de CO à 25°C

avec $\Delta_f H^\circ(CO_2(g)) = -393,5 \text{ kJ/mol}$
 $\Delta_c H^\circ = -283,0 \text{ kJ/mol}$
 Co combustion de CO

Il s'agit de déterminer $\Delta_r H^\circ$ de la réaction de formation du CO ou
 $C(s) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow CO(g)$

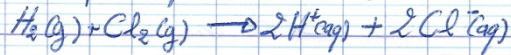
$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(CO) - \Delta_f H^\circ(C) - \frac{1}{2} \Delta_f H^\circ(O_2)$



$\Delta_f H^\circ(CO_2) = \Delta_f H^\circ(CO) + \Delta_c H^\circ$
 $\Delta_f H^\circ(CO) = \Delta_f H^\circ(CO_2) - \Delta_c H^\circ$
 $= -110,5 \text{ kJ/mol}$

D) Cas des ions en solution

↳ formation des ions en solution aqueuse à partir de corps simples dans leur ESR.



$$\Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ(\text{H}^+) + 2\Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{Cl}_2)$$

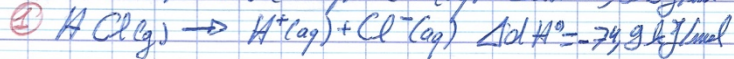
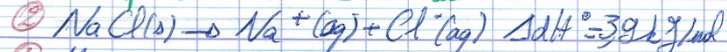
On utilisera une convention nécessaire $\Delta_f H^\circ(\text{H}^+) = 0$
On en déduira les autres $\Delta_f H^\circ$ (ions)!

Exemple: Enthalpie de formation de Na^+ et Cl^- à 25°C?

avec $\Delta_f H^\circ(\text{NaCl}(\text{s})) = -411,2 \text{ kJ/mol}$

$\Delta_f H^\circ(\text{HCl}(\text{g})) = -92,3 \text{ kJ/mol}$

et enthalpie standard de dissolution



→ Formation de Cl^- :

$$\text{①} \rightarrow \Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{HCl}) - \Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-) + \Delta_f H^\circ(\text{H}^+) = 0$$

$$- \Delta_f H^\circ(\text{HCl})$$

$$\Leftrightarrow \Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-) = \Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{HCl}) + \Delta_f H^\circ(\text{HCl})$$

$$= -74,9 - 92,3$$

$$= -167,2 \text{ kJ/mol}$$

→ Formation de Na^+ :

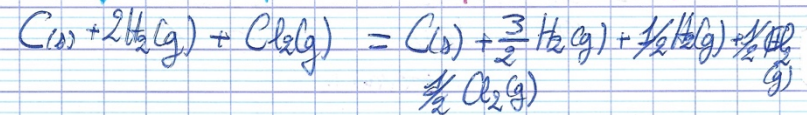
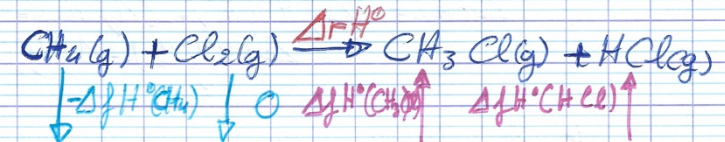
$$\text{②} \rightarrow \Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{NaCl}) = \Delta_f H^\circ(\text{Na}^+) + \Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-) - \Delta_f H^\circ(\text{NaCl})$$

$$= -240 \text{ kJ/mol}$$

4) Calcul de $\Delta_r H^\circ = \text{loi de Hess}$

a) Loi de Hess

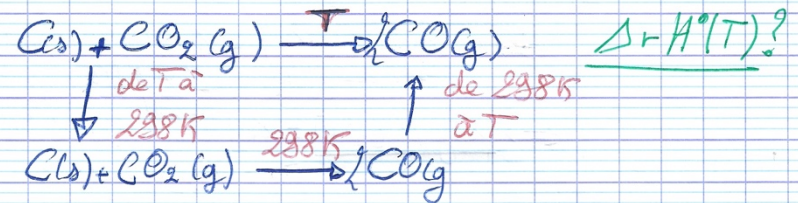
Pour calculer $\Delta_r H^\circ$ on dissocie les réactifs pour ensuite les associer en produits.



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

$$\Delta_r H^\circ = \sum \nu_i \Delta_f H^\circ_i$$

b) Influence de la Température sur $\Delta_r H^\circ$



$$\Delta_r H^\circ(T) = \int_T^{298} [C_{p,m}^\circ(\text{C}) + C_{p,m}^\circ(\text{CO}_2)] dT + \Delta_r H^\circ(298\text{K}) + \int_{298\text{K}}^T [2C_{p,m}^\circ(\text{CO}) - C_{p,m}^\circ(\text{C}) - C_{p,m}^\circ(\text{CO}_2)] dT$$

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(298\text{K}) - \int_{298\text{K}}^T [2C_{p,m}^\circ(\text{CO}) - C_{p,m}^\circ(\text{C}) - C_{p,m}^\circ(\text{CO}_2)] dT$$

Approximation d'Ellingham

$\Delta_r H^\circ$ indpt de T!

$$\int_{298\text{K}}^T \Delta_r G^\circ dT$$

1,5%

Khalil
MOUSSA
PSI

Chimie : Chap 1 : Chimie de la Thermodynamique

III) Effets thermiques en réaction monotone

1) Cas du réacteur monobare et monotherme

$P_{ext} = cst, T_{ext} = cst, \Delta H = Q_p = \int_{T_0}^{T_f} dH$

avec $dH = \left(\frac{\Delta H}{\delta \xi} \right)_{T,P} d\xi = \Delta_r H d\xi$

$\Delta H = Q_p = \int_{\xi_i}^{\xi_f} \Delta_r H d\xi \quad Q_p = \Delta_r H \xi_f \quad (\xi_i = 0)$



$\Delta_r H^\circ > 0$ $Q_p > 0$ réaction endothermique	$\Delta_r H^\circ < 0$ $Q_p < 0$ réaction exothermique	$\Delta_r H^\circ = 0$ $Q_p = 0$ réaction athermique
--	---	---

Dans le cas d'une transformation adiabatique où le système ne produit pas d'échange thermique avec l'extérieur

2) Cas d'une évolution adiabatique en réacteur monobare

→ Déterminer la T de flamme

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

On utilise le chemin fictif :

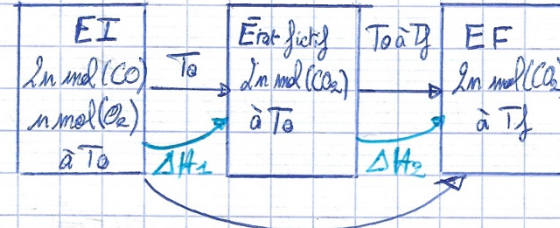
- réaction isotherme à T_i conduisant à la composition finale
- échauffement du mélange final = réactifs en excès, produits, gaz inertes ... de T_i à T_f

$Q_p = \Delta H = 0 = \underbrace{\Delta H_1}_{\text{réactifs à } T_i} + \underbrace{\Delta H_2}_{\text{échauff. de } T_i \text{ à } T_f}$

Exemple : combustion du CO à $T_0 = 298 K = T_i$, selon la réaction : $2CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g)$

"totale" avec $\Delta_r H^\circ < 0$

• 1^{er} cas = qte stœchiométrique (exother)



Bilan adiabatique

$0 = \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$
 $0 = n \Delta_r H^\circ(T_0) + \int_{T_0}^{T_f} 2n C_{pm}^\circ(CO_2) dT$

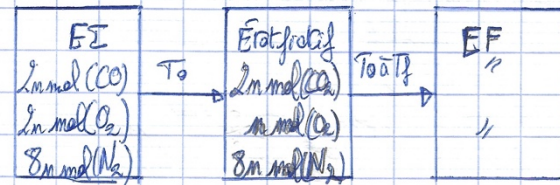
avancé pour final !
 $\xi_f = n$

$C_{pm}^\circ(CO_2) = cst$
 $0 = n \Delta_r H^\circ + 2n C_{pm}^\circ(CO_2) \times (T_f - T_0)$

$T_f = T_0 - \frac{\Delta_r H^\circ}{2 C_{pm}^\circ(CO_2)}$ ne dépend pas de n

• 2^{ème} cas = qte d'air en excès

EI → 2n mol de CO et 10n mol d'air
air : 80% N₂ donc 8n mol de O₂
20% O₂



Bilan adiabatique:

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

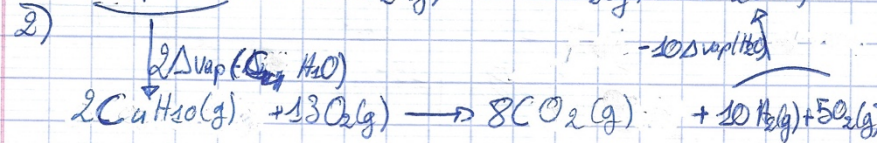
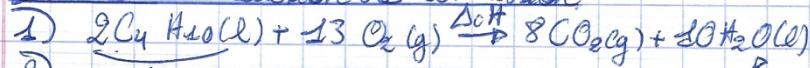
$$= n \Delta_r H^\circ + \int_{T_0}^{T_f} C_p m^\circ(\text{sys}) dT$$

avec $C_p m^\circ(\text{sys}) = 2n C_p m^\circ(\text{CO}_2) + 4n C_p m^\circ(\text{CO}_2)$
 $+ 8n C_p m^\circ(\text{N}_2)$

$$T_f = T_0 - \frac{\Delta_r H^\circ}{2C_p m^\circ(\text{CO}_2) + 4C_p m^\circ(\text{CO}_2) + 8C_p m^\circ(\text{N}_2)}$$

C'est surtout l'introduction du gaz inerte (N₂) qui \rightarrow la T_f.

Exercice 1 - Réaction de combustion



$$\Delta_r H = 2\Delta_f H^\circ(C_4H_{10}(g)) + 8\Delta_f H^\circ(CO_2(g)) + 10\Delta_f H^\circ(H_2O(g))$$

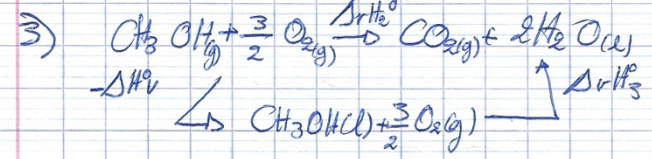
$$\Delta_c H = 2\Delta_{\text{vap}}(C_4H_{10}) + \Delta_r H - 10\Delta_{\text{vap}}(H_2O)$$

AN: $\Delta_c H = -2854,6 \text{ kJ/mol}$

$dH = \Delta_r H^\circ d\xi$
 \downarrow Intégration de $\xi: 0 \rightarrow \xi_f$
 $\Delta H = Q_p = \xi_f \times \Delta_r H^\circ$

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r H^\circ(350K) + \Delta H^\circ(C_4H_{10}(g))$$

AN: $-130,9 + 57,4 = -23,5 \text{ kJ/mol}$



$$\Delta_r H_2^\circ = \Delta_r H_3^\circ - \Delta H^\circ$$

avec $\Delta_r H_3^\circ = \Delta_f H^\circ(CO_2(g)) + 2\Delta_f H^\circ(H_2O(l)) - \Delta_f H^\circ(CH_3OH(l))$

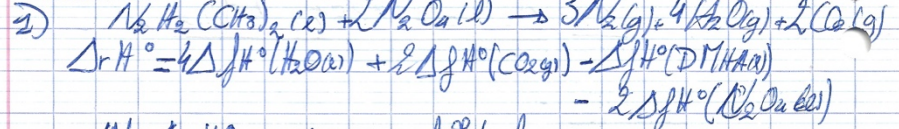
AN: $-723,7 \text{ kJ/mol}$

AN: $\Delta_r H_2^\circ = -764,1 \text{ kJ/mol}$

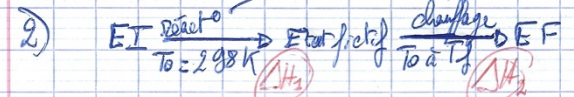
	$CH_3OH(g)$	$\frac{3}{2}O_2(g)$	\rightarrow	$CO_2(g)$	$+ 2H_2O(l)$
EI	10	15		0	0
af	10	15		0	20
EF	0	0		$\xi_f = 10$	$2\xi_f = 20$

$$\Delta H = Q = 10 \times (-764,1) \rightarrow Q = -7,641 \cdot 10^6 \text{ J (177)}$$

Exercice 3



AN: $\Delta_r H^\circ = -1766,8 \text{ kJ/mol}$

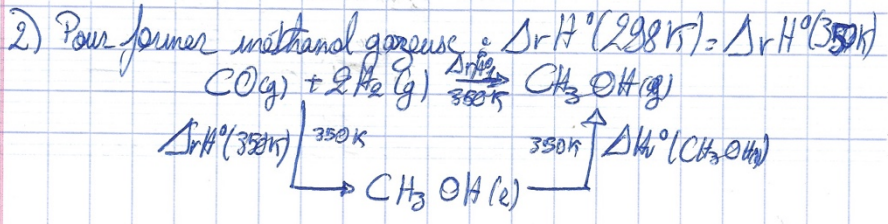
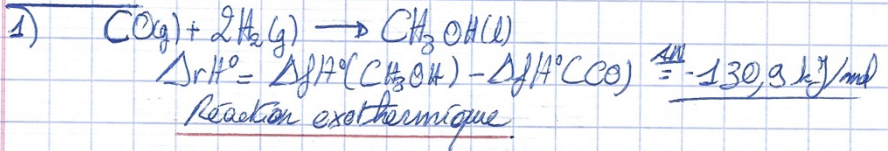


Bilan adiabatique $\Rightarrow \Delta H = 0 = \Delta H_1 + \Delta H_2$

$$\Delta H = n \Delta_r H^\circ + \int_{T_0}^{T_f} C_p m^\circ(\text{Syst}) dT$$

$$C_p m^\circ(\text{Syst}) = 3n C_p m^\circ(N_2) + 4n C_p m^\circ(H_2O) + 2n C_p m^\circ(CO_2)$$

Exercice 2 -



Khalil
MOUSSA
PSE

Chimie : Chap 1: Chimie de la Thermodynamique

(14)

	$N_2H_2C(CH_3)_2(l) + 2N_2O_2(l) \rightarrow 3N_2(g) + 4H_2O(g) + 2CO_2(g)$					
EI	n	$2n$	0	0	0	
à l'état	$n \cdot \bar{E}_j$	$2n \cdot 2\bar{E}_j$	$3\bar{E}_j$	$4\bar{E}_j$	$2\bar{E}_j$	
EF à T_f	0	0	$3n$	$4n$	$2n$	

$$\Delta H_2 = \int_{T_i}^{T_f} [3n C_{pm}^0(N_2) + 4n C_{pm}^0(H_2O) + 2n C_{pm}^0(CO_2)] dT$$

($dH = C_p dT$) $C_{pm}^0(\text{Syst})$

$$\Delta H_2 = n [3C_{pm}^0(N_2) + 4C_{pm}^0(H_2O) + 2C_{pm}^0(CO_2)] (T_f - T_0)$$

et $\Delta H_1 = \bar{E}_F \Delta_r H^\circ = n \Delta_r H^\circ$

$$\Delta H_2 = 0 = \Delta H_1 + \Delta H_2 \Rightarrow 0 = n \Delta_r H^\circ + n C_{pm}^0(\text{Syst}) (T_f - T_0)$$

$$\Leftrightarrow T_f = T_0 - \frac{\Delta_r H^\circ}{C_{pm}^0(\text{Syst})}$$

AN: $T_f = 6340 K!$

3) $M(DMHA) = 60 g/mol$

$M(N_2O_2) = 32 g/mol$

48 t de DMHA $\rightarrow n(DMHA) = 8 \cdot 10^5 \text{ mol}$ } préparé
 $\rightarrow n(N_2O_2) = 2 \times 8 \cdot 10^5 \text{ mol}$ } stockés

$n \text{ totale (réactifs)} = 1956$ $\hookrightarrow 1478$

Avec le débit du moteur $\rightarrow 195 \text{ s!}$
pour la durée