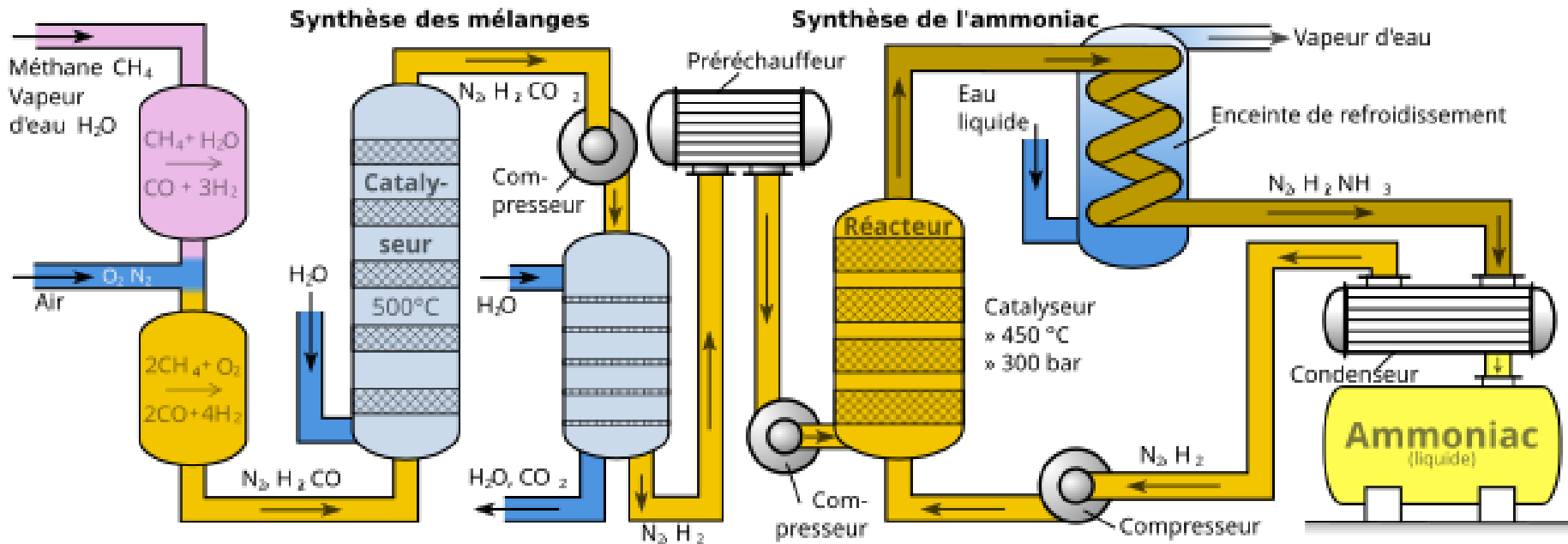


# Thermodynamique chimique



Procédé Haber de synthèse de l'ammoniac, base de la composition des engrais.



Combustion du mélange air-essence dans un moteur thermique

# Thermodynamique chimique

1. 1<sup>er</sup> principe appliqué à une transformation chimique monobare
2. Combustions, température de flamme.
3. 2<sup>ème</sup> principe appliqué à une transformation chimique isobare et isotherme. Enthalpie libre.
4. Identités thermodynamiques. Potentiel chimique.
5. Loi de l'équilibre chimique.
6. Déplacement d'équilibre chimique.

# 1. Premier principe appliqué à une transformation chimique monobare.

Des réactifs sont placés dans un réacteur sous pression constante  $P$ . Une transformation chimique a lieu, pouvant donner lieu à une variation de volume du système.

Le premier principe de la thermodynamique s'écrit

$$dU = \delta Q + \delta W$$

$$dU = \delta Q - PdV$$

$$d(U + PV) = \delta Q$$

$$dH = \delta Q$$

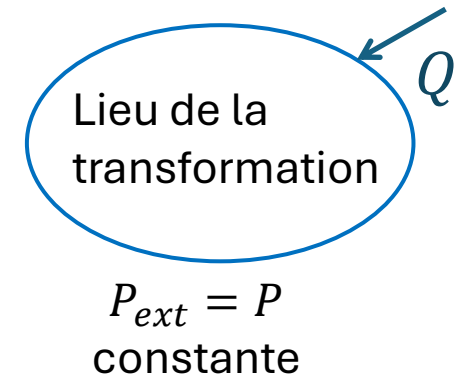
$H = U + PV$  l'enthalpie du système.

Pour la transformation complète,  $\Delta H = Q$ .

L'objectif est de déterminer le transfert thermique  $Q$  reçu par le système.

Si  $Q > 0$ , le système capte de la chaleur et tend à refroidir le milieu extérieur : la transformation est endothermique.

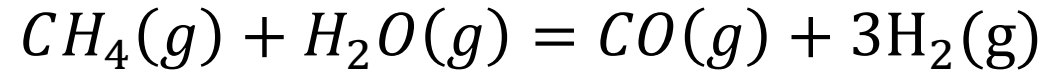
Si  $Q < 0$ , le système capte libère de la chaleur vers le milieu extérieur et tend à le réchauffer : la transformation est exothermique.



# Réaction modèle, enthalpie de réaction

Les transformations chimiques étudiées seront modélisables par une réaction chimique, présentée sous forme d'équation.

Exemple : fabrication du dihydrogène à partir de vapeur d'eau et de méthane



Pour une transformation à température fixée  $T$ , la variation d'enthalpie  $\Delta H$  associée à la transformation est proportionnelle à l'avancement chimique  $\xi_f$  en fin de réaction.

$$\Delta H = \xi_f \Delta_r H^o(T)$$

$\Delta_r H^o$  est appelée enthalpie standard de réaction. Unité :  $J \cdot mol^{-1}$

Elle se calcule à partir de l'équation de la réaction et de données thermodynamiques. Elle dépend peu de la température  $T$ . Nous ferons l'approximation qu'elle n'en dépend pas du tout (approximation d'Ellingham).

Si  $\Delta_r H^o > 0$ , la transformation est endothermique

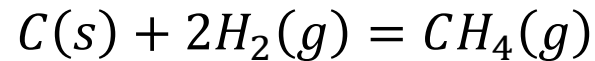
Si  $\Delta_r H^o < 0$ , la transformation est exothermique

# Enthalpies standard de formation

Les tables thermodynamiques fournissent les enthalpies des réactions de formation des espèces chimiques courantes, à la température de 25°C (298 K), et dans les conditions standard (constituants purs ou mélanges idéaux, sous la pression standard  $P^0 = 1 \text{ bar}$ )

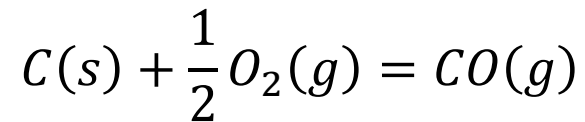
Exemples :

Réaction de formation du méthane



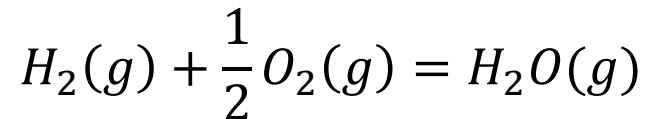
$$\Delta_f H^0(CH_4(g)) = -74,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Réaction de formation du monoxyde de carbone



$$\Delta_f H^0(CO(g)) = -110,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

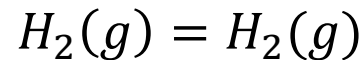
Réaction de formation de la vapeur d'eau



$$\Delta_f H^0(H_2O(g)) = -241,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^0(H_2(g)) = 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Réaction de formation du dihydrogène



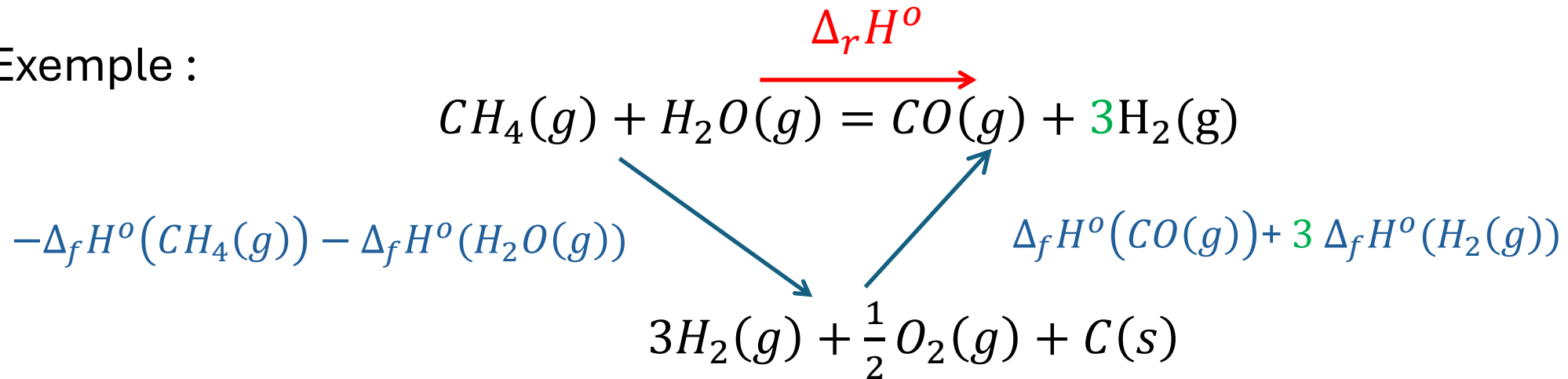
Définition : la réaction de formation d'une espèce chimique  $A$  est la réaction dont le produit est l'espèce  $A$  toute seule, avec un coefficient stoechiométrique 1, et dont les réactifs sont des corps simples (1 seul type d'atome), dans leur état standard de référence (forme la plus stable).

Notation : l'enthalpie de formation de l'espèce  $A$  est  $\Delta_f H^0(A)$ .

# Loi de Hess

On souhaite exprimer l'enthalpie standard d'une réaction quelconque  $\Delta_r H^\circ$  en fonction des enthalpies standard de formation  $\Delta_f H_i^\circ$  des différentes espèces.

Exemple :



Loi de Hess :

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= \Delta_f H^\circ(CO(g)) + 3\Delta_f H^\circ(H_2(g)) - \Delta_f H^\circ(CH_4(g)) - \Delta_f H^\circ(H_2O(g)) \\ &= -110,6 + 3 \times 0 - (-74,9) - (-241,8) \end{aligned}$$

$$\Delta_r H^\circ = 206,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$$

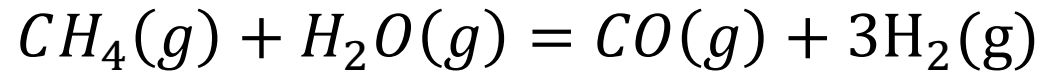
Transformation endothermique

Faire très attention aux signes.

# Calcul du transfert thermique libéré

Il est donné par le premier principe  $Q = \Delta H = \xi_f \Delta_r H^0$

Exemple : on fait réagir  $m=1$  kg de méthane avec de la vapeur d'eau en excès.  
La transformation est supposée totale. Donnée :  $M(CH_4) = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$



EI	$n_i$	excès	0	0
EF	$n_i - \xi_f$	excès	$\xi_f$	$3\xi_f$

Le réactif limitant est forcément le méthane, donc  $\xi_f = n_i$ .

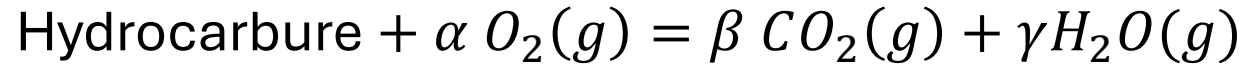
Quantité initiale  $n_i = \frac{m}{M} = \frac{10^3}{16} = 62,5 \text{ mol.} \Rightarrow \xi_f = 62,5 \text{ mol.}$

$$Q = \xi_f \Delta_r H^0 = 62,5 \times 206,1 = 12,9 \cdot 10^3 \text{ kJ} = 12,9 \text{ MJ} > 0$$

Il faut donc chauffer le système pour que la transformation puisse avoir lieu. La transformation est bien endothermique.

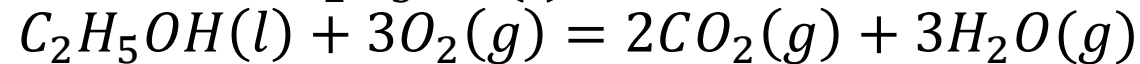
## 2. Combustion, température de flamme

Pour modéliser de façon simplifiée la combustion d'un hydrocarbure, on peut utiliser une réaction de la forme :



Méthode : trouver  $\beta$  pour équilibrer les carbones, puis  $\gamma$  pour équilibrer les hydrogènes, et finir par  $\alpha$  pour équilibrer les oxygènes.

Exemple : combustion de l'éthanol  $C_2H_5OH(l)$  à 298 K



Calculons son enthalpie standard de réaction, à partir des enthalpies de formation :

$$\Delta_f H^\circ(H_2O(g)) = -241,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \Delta_f H^\circ(CO_2(g)) = -393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$
$$\Delta_f H^\circ(C_2H_5OH(l)) = -277,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ_{\text{combustion}} = 2 \Delta_f H^\circ(CO_2(g)) + 3 \Delta_f H^\circ(H_2O(g)) - \Delta_f H^\circ(C_2H_5OH(l)) - 3 \Delta_f H^\circ(O_2(g))$$
$$\Delta_r H^\circ_{\text{combustion}} = 2 \times (-393,5) + 3 \times (-241,8) - (-277,6) - 3 \times 0 = -1035 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$$

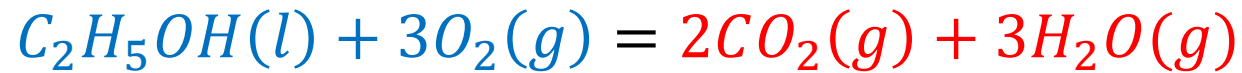
Une combustion est une transformation exothermique.



# Combustion dans un réacteur monobare calorifugé

La transformation est alors **adiabatique**. La chaleur libérée par la transformation ne peut sortir du système, elle va donc entraîner une élévation de température. A l'état final, la température est maximale. Elle est appelée **température de flamme**.

Exemple : on fait brûler 1 mol d'éthanol dans 5 mol de dioxygène de l'air, avec une température de départ  $T_I$ . Quelle est la température finale  $T_F$  atteinte ?

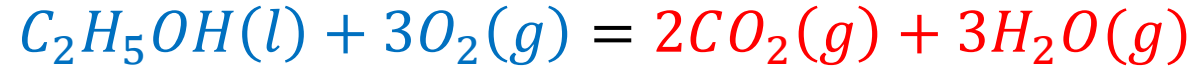


La transformation étant adiabatique,  $\Delta H = Q = 0$

La relation  $\Delta H = \xi_f \Delta_r H^0(T)$  s'applique seulement pour une transformation isotherme. Donc on décompose en deux étapes le calcul de  $\Delta H$  :

1. Transformation chimique isotherme à  $T_0$ .
2. Transformation physique des constituants restant, qui passent de la température  $T_I$  à la température  $T_F$ .

# Combustion dans un réacteur monobare calorifugé



La transformation étant adiabatique,  $\Delta H = Q = 0$

1. Transformation chimique isotherme à  $T_0$

	$C_2H_5OH(l) + 3O_2(g) = 2CO_2(g) + 3H_2O(g)$					Spectateur
EI	1	5	0	0	0	$N_2(g)$
EF	0	2	2	2	3	20
						20

$$\xi_f = 1 \text{ mol} \quad ; \quad \Delta H_1 = \xi_f \Delta_r H^0(T_0)$$

2. Transformation physique des constituants restant, qui passent de la température  $T_I$  à la température  $T_F$

$$\Delta H_2 = C_p(T_F - T_I)$$

$$C_p = 2C_{pm}^0(O_2(g)) + 2C_{pm}^0(CO_2(g)) + 3C_{pm}^0(H_2O(g)) + 20C_{pm}^0(N_2(g)) = 860 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

3. Bilan :

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0 \Rightarrow \xi_f \Delta_r H^0 + C_p \Delta T = 0$$

$$\Delta T = -\frac{\xi_f \Delta_r H^0}{C_p} = \frac{-1 \times (-1035.10^3)}{860} = 1200 \text{ K}$$