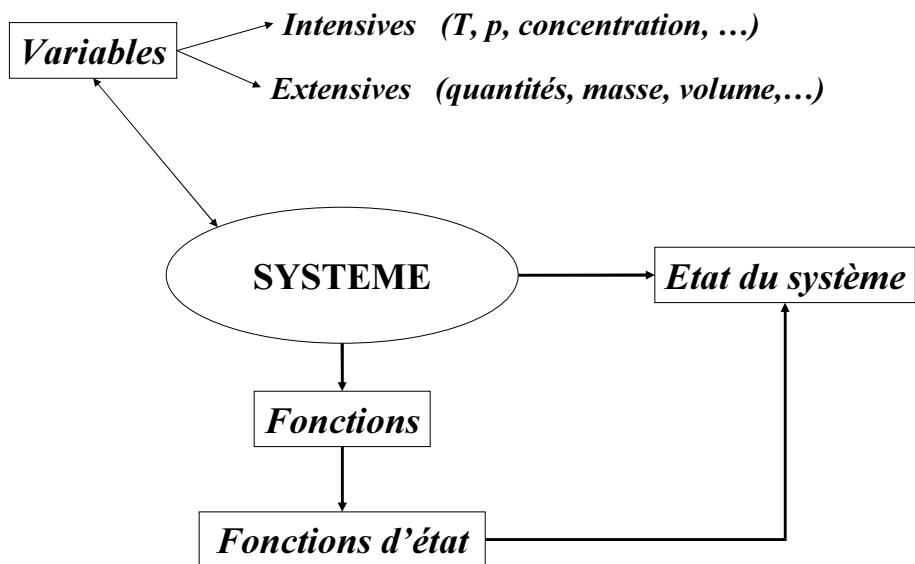


Chapitre 8: Thermodynamique

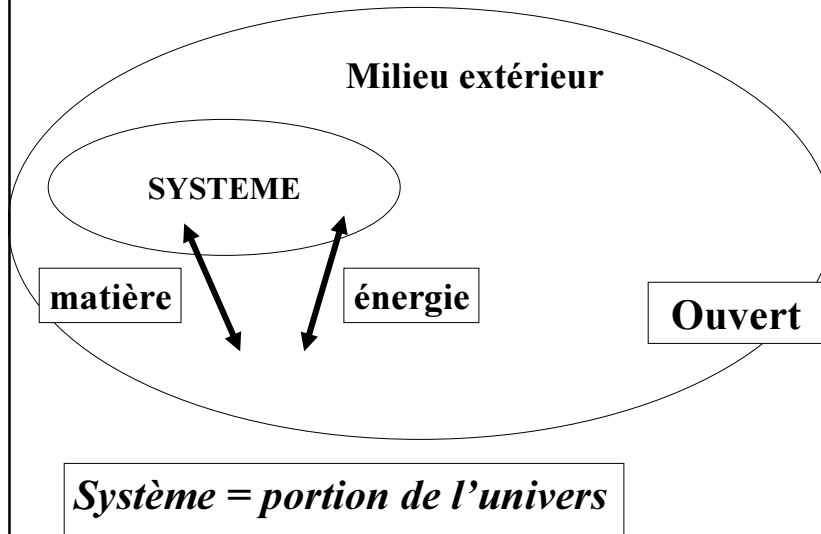
Premier principe

- *Système et milieu extérieur*
- *Echanges d'énergie (chaleur et travail)*
- *Premier principe*
- *Fonction enthalpie*

Variables et système



Système ouvert



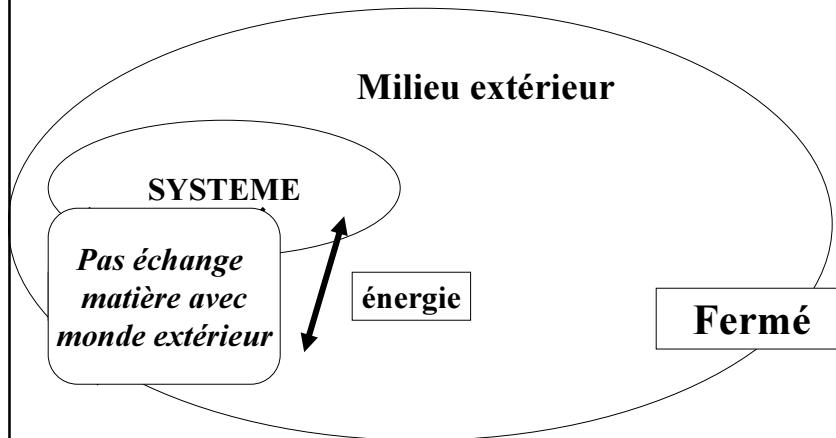
ULB

Thermodynamique-premier principe

Réalisation: Gisèle Jung- cgjung@ulb.ac.be

3

Système fermé



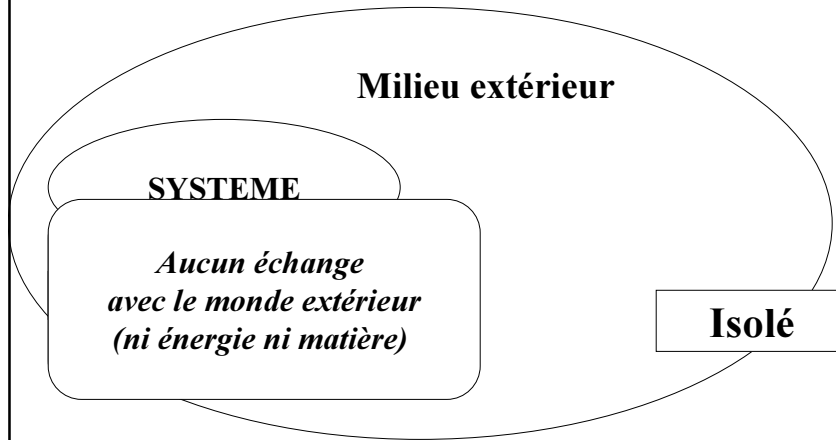
ULB

Thermodynamique-premier principe

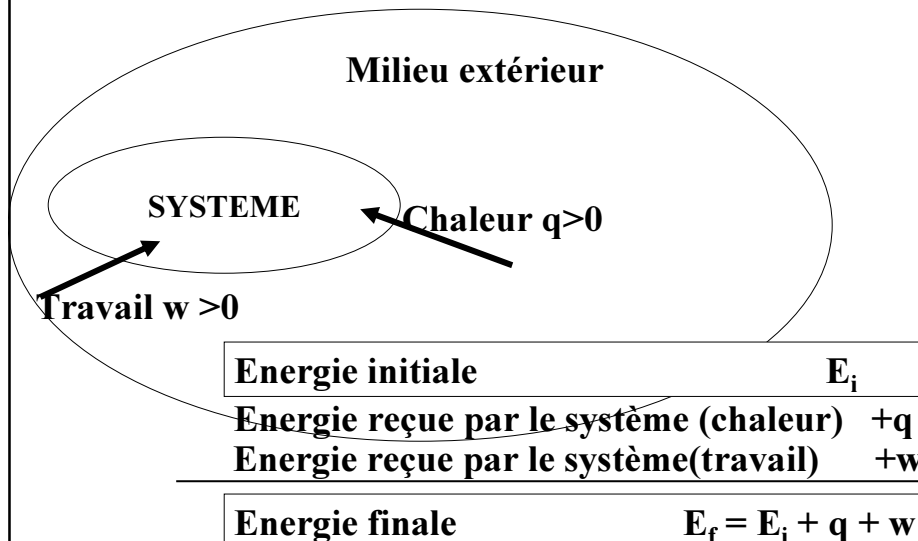
Réalisation: Gisèle Jung- cgjung@ulb.ac.be

4

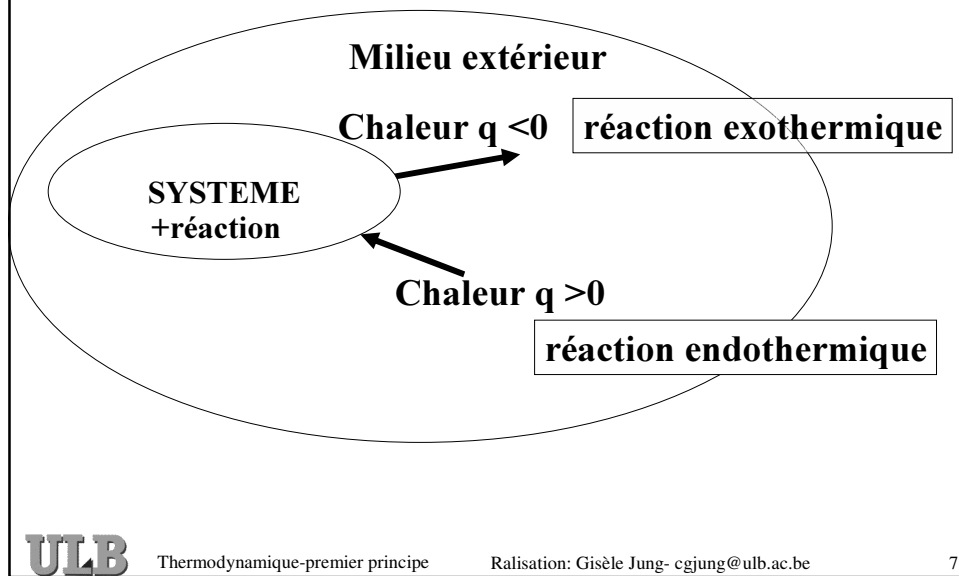
Système isolé



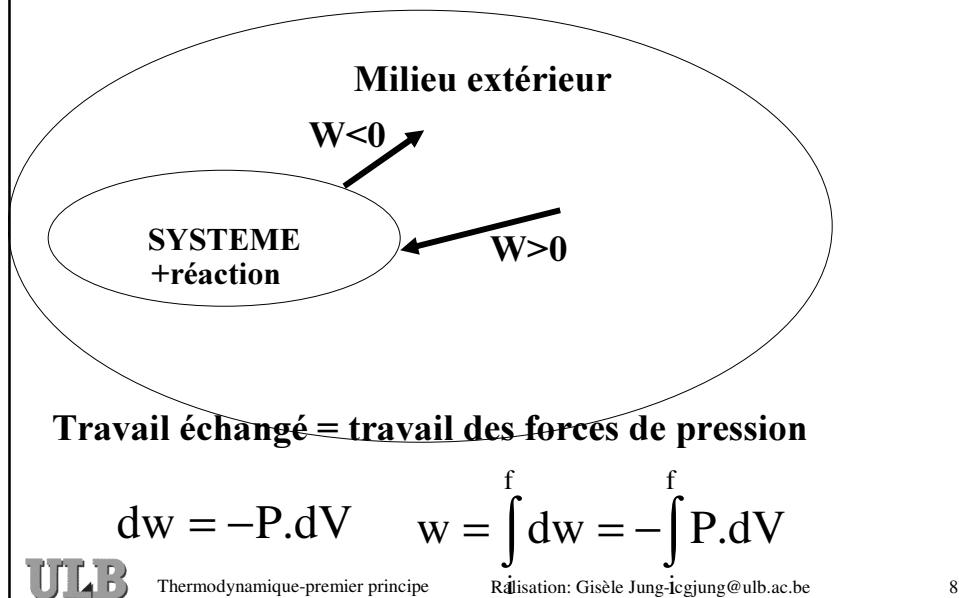
Echanges chaleur (q) et travail (w)



Echanges de chaleur (q)

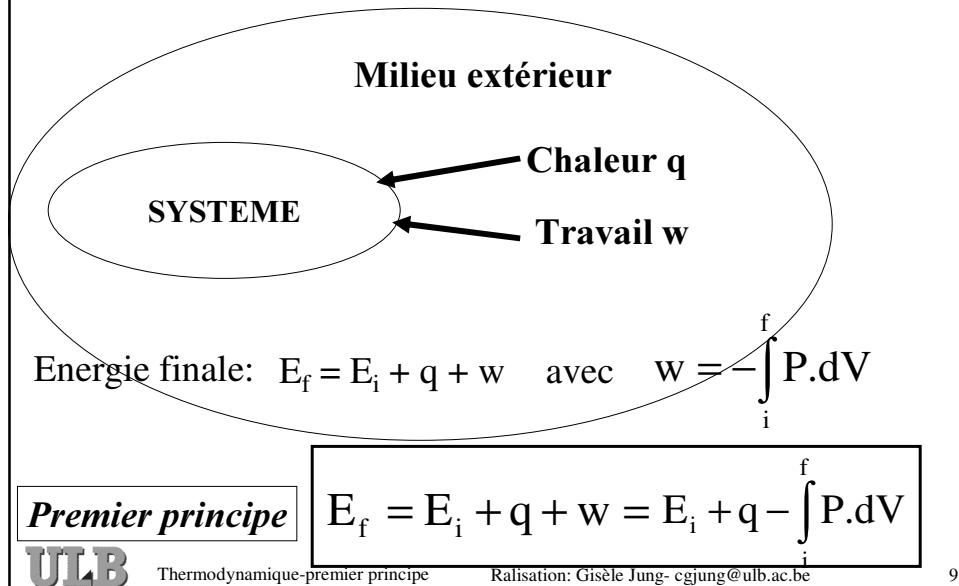


Echanges de travail (w)



Premier principe - conservation énergie

Echanges de travail (w) et de chaleur (q)



Quantité de chaleur échangée q

$$E_f = E_i + q - \int_i^f P.dV$$

$$\boxed{\Delta E} = E_f - E_i = \boxed{q + w} = q - \int_i^f P.dV \quad \boxed{\text{fonction d'état}}$$

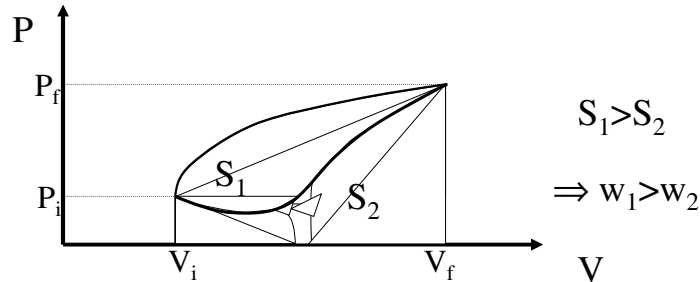
Or, $w = - \int_i^f P.dV$

- dépend de l'état initial et de l'état final
- et dépend aussi de la loi $p = f(V)$

w n'est pas une fonction d'état

$$w = - \int_i^f P \cdot dV$$

- dépend de l'état initial et de l'état final
- et dépend aussi de la loi $p = f(V)$



Donc, *w n'est pas une fonction d'état*

Comme $(q + w)$ est une fonction d'état



La quantité de chaleur échangée q n'est pas une fonction d'état



Quantité de chaleur échangée à $V = cste$

Dans un réacteur à volume constant (calorimètre):

si le nombre de moles de gaz est conservé (agents/produits)

$$w = - \int_i^f P \cdot dV \quad \text{comme } V_i = V_f \quad \text{On a, } w = 0$$

Alors, $\Delta E = E_f - E_i = q + w = q_V$ et $q_V = \Delta E$

La quantité de chaleur échangée q_V à volume constant correspond à la variation d'énergie interne du système



La quantité de chaleur échangée q_V à volume constant est une fonction d'état



Quantité de chaleur échangée à $P = \text{cste}$ Définition de l'enthalpie

Dans un réacteur ouvert à pression atmosphérique

$$w = - \int_i^f P \cdot dV = - P \int_{V_i}^{V_f} dV = - P(V_f - V_i)$$

w est donc une fonction d'état

$$\Delta E = E_f - E_i = q + w = q_P - P(V_f - V_i)$$

$$q_P = E_f - E_i + P(V_f - V_i)$$

$$q_P = (E_f + P \cdot V_f) - (E_i + P \cdot V_i)$$

q_P est donc une fonction d'état

Définition:

$$H = E + P \cdot V$$

donc

$$q_P = \Delta H = H_f - H_i$$



Enthalpie (H)-variation d'enthalpie (ΔH)

- L'enthalpie H est une propriété d'un système

$$H = E + P \cdot V$$

- L'enthalpie est une fonction d'état (unités: Joule)
- La quantité de chaleur échangée à pression constante avec le milieu extérieur correspond à la variation d'enthalpie du système

$$q_P = H_f - H_i = \Delta H$$



Réactions exo et endothermiques

- **Réaction exothermique:**

- le système fournit de la chaleur à l'extérieur, $q_p < 0$
- la variation d'enthalpie est négative: $\Delta H < 0$

- **Réaction endothermique:**

- le système reçoit de la chaleur de l'extérieur, $q_p > 0$
- la variation d'enthalpie est positive: $\Delta H > 0$

Comment définir l'enthalpie d'un système?



Enthalpie d'un corps pur (i)

- L'enthalpie d'un système est égale à la somme des enthalpies des constituants du système et tient compte de leur quantité.
- Si un système est constitué de c constituants i, et s'il y a v_i moles de chaque constituant i,

$$H_T = \sum_{i=1}^{i=c} v_i H_{i,T}$$

- avec $H_{i,T}$ (J/mol) : l'enthalpie d'un corps pur i à T



définition de l'enthalpie standard de formation à 298K

$$H_{i,298}^0$$

(J/mol)



Enthalpie standard de formation d'un corps pur (tables thermodynamiques)

- Conditions standard: à 298K (25°C) et 1 atm
- **Définition:** $H_{i,298}^0$ (J/mol) ($\neq$ C.N. 0°C et 1 atm)

Quantité de chaleur mise en jeu pour produire une mole de ce corps pur à 298,15K et 1 atm à partir des éléments pris dans leur forme la plus stable.

- Élément dans sa forme la plus stable: $H_{i(f.stable),298}^0 = 0$

Ex: $H \rightarrow H_2$ $O \rightarrow O_2$ $Cl \rightarrow Cl_2$ $N \rightarrow N_2$ Na $C \dots$



avec $q < 0$ si exothermique

avec $q > 0$ si endothermique

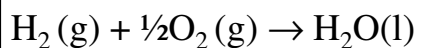


Thermodynamique-premier principe

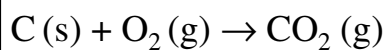
Réalisation: Gisèle Jung- cgjung@ulb.ac.be

17

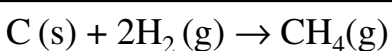
Enthalpies standard de formation: exemples



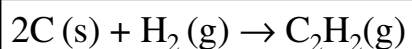
exothermique: $q = -285,0 \text{ kJ/mol} = H_{H_2O,298}^0$



exothermique: $q = -393,5 \text{ kJ/mol} = H_{CO_2,298}^0$



exothermique: $q = -74,9 \text{ kJ/mol} = H_{CH_4,298}^0$



endothermique: $q = +226,8 \text{ kJ/mol} = H_{C_2H_2,298}^0$



Thermodynamique-premier principe

Réalisation: Gisèle Jung- cgjung@ulb.ac.be

18

Enthalpie standard de formation d'un corps pur dépend de son état physique

- Corps simple: $H_{i,298}^{\circ} = 0$ (fonction de l'état S, L ou G)
- Corps composé : $H_{i,298}^{\circ} \neq 0$ (fonction de l'état S, L ou G)



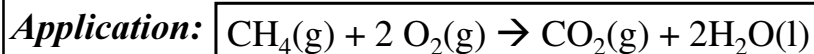
Enthalpies de réaction

Rappel: Enthalpie d'un système:

$$H_T = \sum_{i=1}^{i=c} v_i H_{i,T}$$

Réaction: Agents $\rightarrow$ Produits

$$\Delta H_{R,T} = \sum_i v_i H_{i,T}(\text{produits}) - \sum_j v_j H_{j,T}(\text{agents})$$



$$\Delta H_{R,298} = (H_{\text{CO}_2}^0 + 2H_{\text{H}_2\text{O}}^0) - (H_{\text{CH}_4}^0 + 2H_{\text{O}_2}^0)$$

$$\Delta H_{R,298} = (-393,5 + 2 \times -285,9) - (-74,9 + 0) = -890,4 \text{ kJ}$$

La réaction est donc exothermique car $\Delta H_R < 0$

Chaleur dégagée par combustion d'1 mole de CH_4 : +890,4 kJ



Application: gazéification du charbon



Données: $H_{\text{C(s)},298}^0 = 0 \text{ kJ/mol}$ $H_{\text{CO(g)}}^0 = -110,5 \text{ kJ/mol}$

$H_{\text{H}_2\text{O(g)},298}^0 = -241,8 \text{ kJ/mol}$ $H_{\text{H}_2\text{(g)},298}^0 = 0 \text{ kJ/mol}$

$$\Delta H_{\text{R},298} = (H_{\text{CO}}^0 + H_{\text{H}_2}^0) - (H_{\text{C}}^0 + H_{\text{H}_2\text{O}}^0)$$

$$\Delta H_{\text{R},298} = (-110,5 + 0) - (0 + -241,8) = +131,3 \text{ kJ}$$

La réaction est donc endothermique car $\Delta H_{\text{R}} > 0$

La gazéification d'une mole de C consomme donc 131,3 kJ



Fonction enthalpie: rappel

- H définie par mole de substance
 $\Rightarrow$ coefficients stœchiométrique pour calculer
 - $\Sigma H(\text{agents}) = \Sigma v_i H_i$
 - $\Sigma H(\text{produits}) = \Sigma v_j H_j$
- par convention l'enthalpie de formation H_i^0 est définie à 1 atm et 298K et pour un état physique donné (S,L,G,aq)
- H_i est fonction de la température et de l'état physique de la matière (S,L,G,aq)
- lorsqu'une réaction change de sens, ΔH_{R} change de signe
- ΔH_{R} dépend peu de la température.

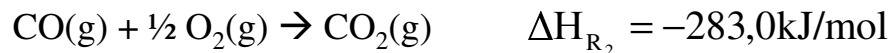


Loi de Hess

ΔH_R ne dépend que des états final et initial (fonction d'état).

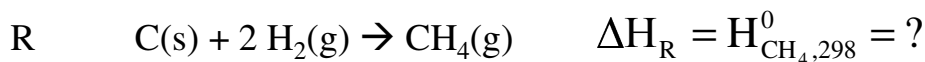
Si une réaction est la somme de plusieurs réactions partielles, ΔH_r de la réaction totale est égale à la somme des ΔH_R des réactions partielles.

Exemple:

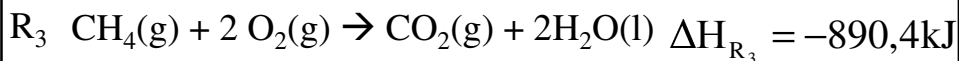
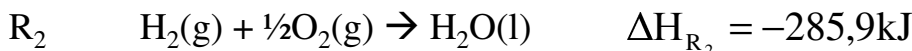
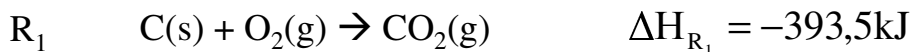


Loi de Hess: application

Calcul de l'enthalpie de formation du méthane à 298K.



Données: enthalpies de combustion de C, H₂ et de CH₄ à 298K



$$\text{R} = \text{R}_1 + 2\text{R}_2 - \text{R}_3$$

$$\Delta H_R = \Delta H_{R_1} + 2\Delta H_{R_2} - \Delta H_{R_3} = H_{\text{CH}_4,298}^0$$

$$\Delta H_{\text{CH}_4,298}^0 = -393,5 - 2 \times 285,9 + 890,4 = -74,9 \text{ kJ/mol}$$



Enthalpie en fonction de la température

- **Rappel**

c_p d'un corps à pression constante = quantité d'énergie nécessaire pour élever 1 mole de ce corps de 1 degré.

Pour 1 mole, à P cst: $q_p = c_p \cdot \Delta T = \Delta H$ (à V cst: $q_v = \Delta E$)

Expressions différentielles : $dH = c_p dT$ ($dE = c_v dT$)

avec $c_p = f(T) = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2}$

où a, b, et c sont déterminés expérimentalement

c_p est déterminée pour tout corps simple ou composé pour chaque état physique (v. tables thermodynamiques)



Variation d'enthalpie entre T_0 et T_f

$$dH = c_p dT$$

$$\Delta H_{T_0}^{T_f} = H_{T_f} - H_{T_0} = \int_{T_0}^{T_f} c_p \cdot dT$$

$$= \int_{T_0}^{T_f} (a + b \cdot T + c \cdot T^{-2}) dT$$

$$= \left[a \cdot T + \frac{1}{2} b \cdot T^2 - c \cdot T^{-1} \right]_{T_0}^{T_f}$$

$$= a \cdot (T_f - T_0) + \frac{1}{2} b \cdot (T_f^2 - T_0^2) - c \cdot \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_0} \right)$$

Remarque: sans changements de phases

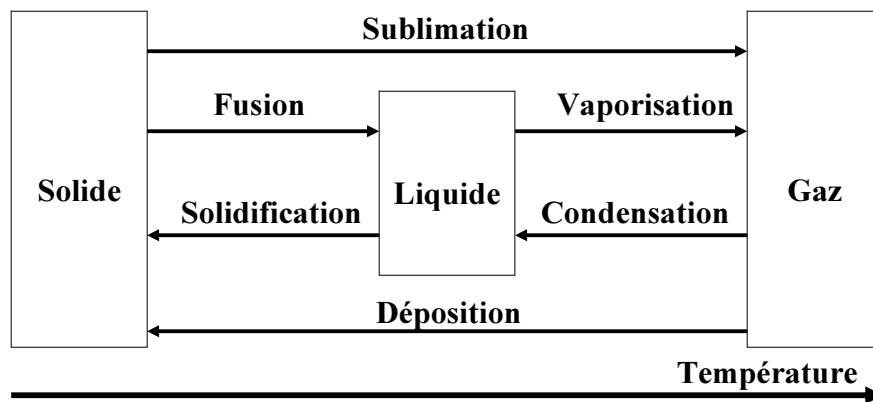


Changements de phases

Une quantité q de chaleur apportée à un corps pur peut provoquer:

- soit, un échauffement $\Rightarrow T \nearrow \Rightarrow \Delta T = \frac{q_p}{c_p}$
- soit, un changement de phase $\Rightarrow T$ constante $\Rightarrow$ L

Rappel: changements d'état



Chaleurs latentes : définition

Une quantité q de chaleur apportée à un corps pur peut provoquer:

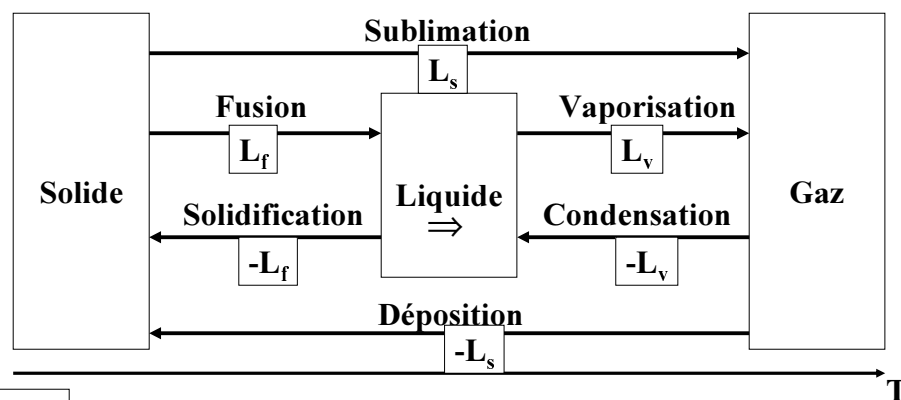
- soit, un échauffement $\Rightarrow T \nearrow$: $\Delta T = \frac{q_p}{c_p}$
- soit, un changement de phase $\Rightarrow T$ constante: L

Définition des chaleurs latentes L (J/mol) (Tables thermo)

Quantité de chaleur liée au changement d'état d'une mole de corps pur.

- Fusion ($+L_f$) Solidification ($-L_f$)
- Vaporisation ($+L_v$) Condensation ($-L_v$)
- Sublimation ($+L_s$) Déposition ($-L_s$)
- Transformation allotropique ($\pm L_t$)

Chaleurs latentes



$L > 0 \Leftrightarrow$ énergie nécessaire pour vaincre forces de cohésion
+ travail de dilatation

$L < 0 \Leftrightarrow$ système restitue énergie au milieu extérieur

Enthalpie d'un corps à une température

On a: $\Delta H_{T_{in}}^{T_{fin}} = H_{T_{fin}} - H_{T_{in}}$

Si, $T_{in}=298K$ et $T_{fin}=T$:

$$\Delta H_{i,298}^T = H_{i,T} - H_{i,298}^0$$

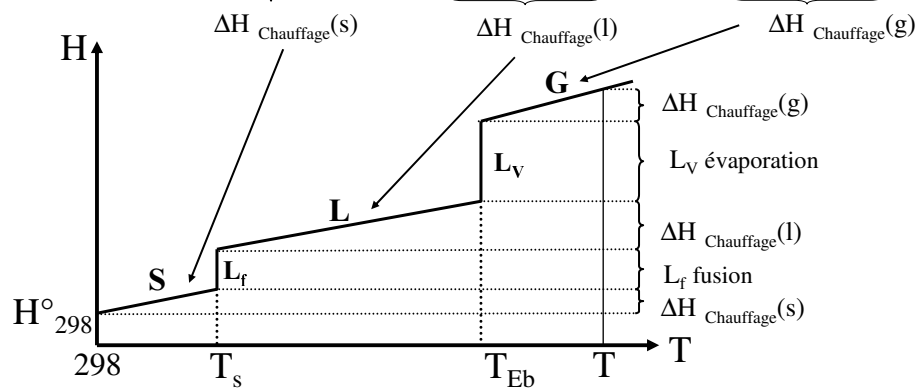
Alors: $H_{i,T} = H_{i,298}^0 + \Delta H_{i,298}^T$

$$H_{i,T} = H_{i,298}^0 + \int_{298}^T c_p \cdot dT$$

Enthalpie d'un corps à une température

Cas général où $T > T_{Eb}$

$$H_{i,T} = H_{i,298}^0 + \underbrace{\int_{298}^{T_s} c_{p,i}(s) \cdot dT}_{\Delta H_{\text{Chauffage}}(s)} + \underbrace{L_f + \int_{T_s}^{T_{Eb}} c_{p,i}(l) \cdot dT}_{\Delta H_{\text{Chauffage}}(l)} + \underbrace{L_v + \int_{T_{Eb}}^T c_p(g) \cdot dT}_{\Delta H_{\text{Chauffage}}(g)}$$



Température adiabatique de réaction(1)

Adiabatique:

- *aucun échange de chaleur avec le milieu extérieur*

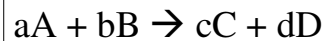
Soit la réaction $aA + bB \rightarrow cC + dD$ avec $\Delta H_{R,298}^0 < 0$

Si cette réaction se déroule dans une enceinte fermée sans échange avec le milieu extérieur,

- la chaleur développée par la réaction va conduire à un échauffement des produits de réaction C et D
- $\Rightarrow$ calcul de la température finale T_f atteinte par les produits (température adiabatique de réaction)



Température adiabatique de réaction(2)



$$\Delta H_{R,298} < 0$$

Comme il n'y a aucun échange de chaleur avec le milieu extérieur, l'enthalpie finale doit être égale à l'enthalpie initiale (les agents de réaction sont à 298K):

Equation:

$$H(\text{produits}, T_f) = H(\text{agents}, T_{298})$$

$$H(\text{produits}, T_f) = cH_{C,T_f} + dH_{D,T_f}$$

$$H(\text{agents}, T_{298}) = aH_{A,298}^0 + bH_{B,298}^0$$

donc,
$$cH_{C,T_f} + dH_{D,T_f} = aH_{A,298}^0 + bH_{B,298}^0$$



Température adiabatique de réaction(3)

$$\begin{aligned}
 cH_{C,T_f} + dH_{D,T_f} &= aH_{A,298}^0 + bH_{B,298}^0 \\
 H_{C,T_f} &= H_{C,298}^0 + \Delta H_{C,298}^{T_f} & H_{D,T_f} &= H_{D,298}^0 + \Delta H_{D,298}^{T_f} \\
 cH_{C,T_f} + dH_{D,T_f} &= cH_{C,298}^0 + c\Delta H_{C,298}^{T_f} + dH_{D,298}^0 + d\Delta H_{D,298}^{T_f} \\
 &= cH_{C,298}^0 + dH_{D,298}^0 + (c\Delta H_{C,298}^{T_f} + d\Delta H_{D,298}^{T_f}) \\
 cH_{C,298}^0 + dH_{D,298}^0 + (c\Delta H_{C,298}^{T_f} + d\Delta H_{D,298}^{T_f}) &= aH_{A,298}^0 + bH_{B,298}^0 \\
 (cH_{C,298}^0 + dH_{D,298}^0) - (aH_{A,298}^0 + bH_{B,298}^0) &= -(c\Delta H_{C,298}^{T_f} + d\Delta H_{D,298}^{T_f}) \\
 \Delta H_{R,298} &= -(c\Delta H_{C,298}^{T_f} + d\Delta H_{D,298}^{T_f})
 \end{aligned}$$

ULB Thermodynamique-premier principe Ralisation: Gisèle Jung- cgjung@ulb.ac.be 35

Température adiabatique de réaction(4)

$$-\Delta H_{R,298} = (c\Delta H_{C,298}^{T_f} + d\Delta H_{D,298}^{T_f})$$

la quantité de
chaleur développée
par la réaction

sert à chauffer les produits de
réaction C et D de 298K à T_f

$$\Delta H_{C,298}^{T_f} = \int_{298}^{T_s} c_{p,C}(s).dT + L_f + \int_{T_s}^{T_{Eb}} c_{p,C}(l).dT + L_v + \int_{T_{Eb}}^{T_f} c_{p,C}(g).dT$$

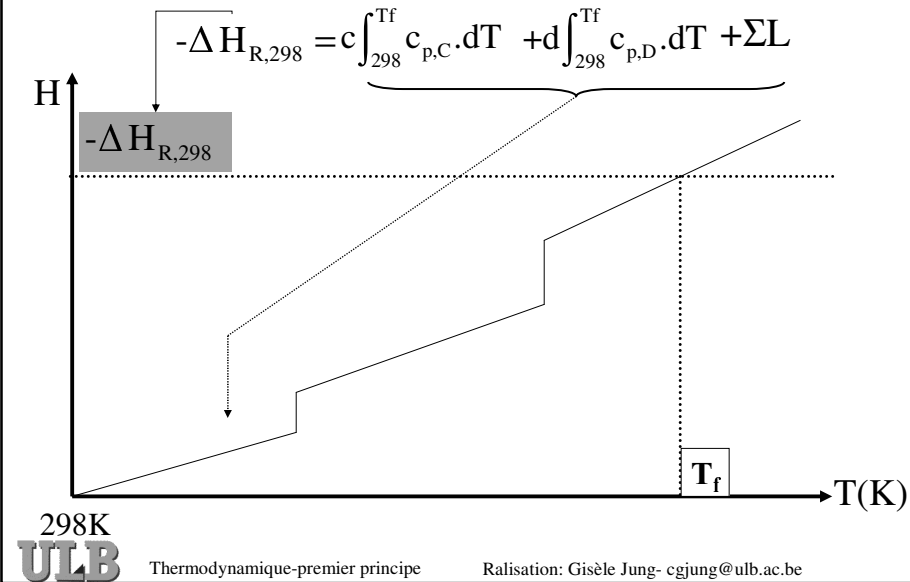
donc, s'il n'y a pas de transformations de phases,

$$-\Delta H_{R,298} = c \int_{298}^{T_f} c_{p,C}.dT + d \int_{298}^{T_f} c_{p,D}.dT$$

Il s'agit donc d'une équation en T_f dont l'inconnue est la borne supérieure de l'intégrale.

Température adiabatique de réaction(5)

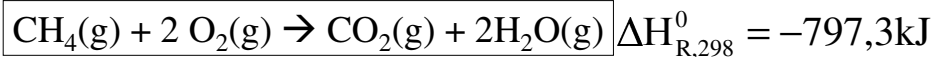
Résolution graphique



Application (1): T_{adiab} de combustion de CH_4 dans O_2

Application Température adiabatique de combustion du méthane dans l'oxygène

Hypothèses: c_p moyens: $\begin{cases} c_{p,CO_2} = 54,7 \text{ J/mol.K} \\ c_{p,H_2O(g)} = 42,3 \text{ J/mol.K} \end{cases}$



$$797.300 = (c_{p,CO_2} + 2 \times c_{p,H_2O}) \times (T_f - 298)$$

$$797.300 = (54,7 + 2 \times 42,3) \times (T_f - 298)$$



$$T_f = 6.021 \text{ K}$$

$$(5.748^\circ \text{C})$$

ULB

Thermodynamique-premier principe

Ralisation: Gisèle Jung- cgjung@ulb.ac.be

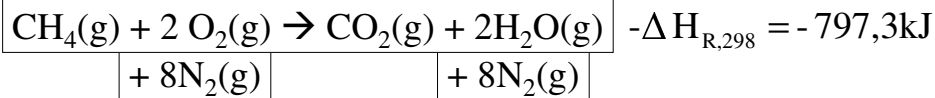
38

Application (2): T_{adiab} de combustion de CH_4 dans l'air

Application: Température adiabatique de combustion du méthane dans l'air

Hypothèses c_p moyens

$$\begin{cases} c_{p,CO_2} = 54,7 \text{ J/mol.K} \\ c_{p,H_2O(g)} = 42,3 \text{ J/mol.K} \\ c_{p,N_2} = 33,4 \text{ J/mol.K} \end{cases}$$



$$797.300 = (c_{p,CO_2} + 2 \times c_{p,H_2O} + 8 \times c_{p,N_2}) \times (T_f - 298)$$

$$797.300 = (54,7 + 2 \times 42,3 + 8 \times 33,4) \times (T_f - 298)$$

$$\Rightarrow \boxed{T_f = 2.259 \text{ K}} \quad (1.986^\circ \text{C})$$



Thermodynamique-premier principe

Réalisation: Gisèle Jung- cgjung@ulb.ac.be

39

Réactions de combustion - PCI

Définition: Pouvoir Calorifique Inférieur (PCI)

Quantité de chaleur produite par la combustion dans l'air d'un kilogramme de combustible, l'eau étant récupérée sous forme gazeuse.

$$PCI = \frac{1.000 \times (-\Delta H_R)}{MM} \quad \text{en MJ/kg si } \Delta H_R \text{ est exprimé en kJ/mol}$$

Exemples	H_2	-242 kJ/mol	121 MJ/kg
	$CH_4(GN)$	-797 kJ/mol	50 MJ/kg
	C_4H_{10}	-2658 kJ/mol	46 MJ/kg
	Fuel		44 MJ/kg
	C	-394 kJ/mol	33 MJ/kg
	Charbon		28 MJ/kg



Thermodynamique-premier principe

Réalisation: Gisèle Jung- cgjung@ulb.ac.be

40

Nourriture et énergie

- Un être humain fournit un certain travail
 - marche cadencée : 700kJ/h
- Un être humain stocke de l'énergie en se nourrissant
 - 130kJ par kg et par jour
 - soit de l'ordre de 8.000kJ par jour pour un poids de 60kg
- La nourriture contient:
 - 39kJ par gramme de graisse
 - 17kJ par gramme de protéines
 - 16kJ par gramme d'hydrate de carbone
- Composez votre menu diététique!

Relation entre q_P et q_V

Rappel

$$q_P = \Delta H$$

$$q_V = \Delta E$$

Soit une réaction faisant intervenir des gaz

- n_0 = nombre initial de moles
à une pression P_0 dans un volume initial V_0
- n_f = nombre final de moles
à une pression P_f dans un volume final V_f

$$P_0 V_0 = n_0 RT$$

$$P_f V_f = n_f RT$$

Comme $H = E + P.V$ $\Delta H = \Delta E + \Delta(P.V)$

$$\Delta H = \Delta E + P_f V_f - P_0 V_0 \quad \text{or,} \quad P_f V_f - P_0 V_0 = (n_f - n_0)RT$$

$$\text{donc,} \quad \Delta H = \Delta E + (n_f - n_0)RT \quad \text{et} \quad q_P = q_V + (n_f - n_0)RT$$

Chapitres choisis de Chimie Générale

Cours manuscrit: Hon.Prof. A.Fontana
Animation Powerpoint: Dr.Sc. C.G.Jung

afontana@ulb.ac.be cgjung@ulb.ac.be

Université Libre de Bruxelles (ULB)
Solvay Business School - Centre Emile Bernheim (CEB)
50, Av.F.D.Roosevelt CP 145/1– B1050 Bruxelles

<http://www.ulb.ac.be/soco/ceb>

