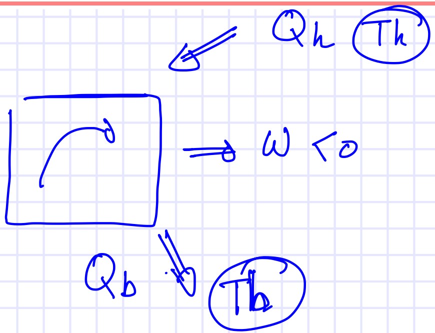
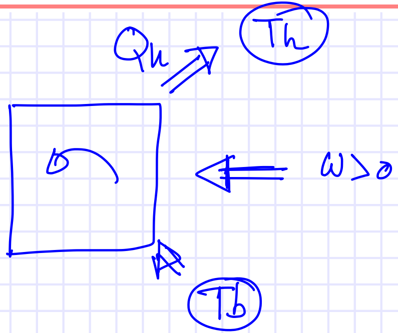
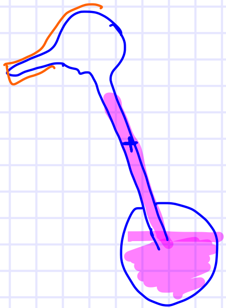

Q_h
T_h
$W < 0$
Q_b
T_b


Q_h
T_h
$W > 0$
T_b

8. Machines thermiques "exotiques"

Oiseau buveur



$P_{H_2O} < P_{sat}$

$h \simeq 50\%$

1 - évaporation sur la tête

2 → T ↘

3 gaz dans la tête $pV = nRT$
T ↘ ⇒ p ↘

4 - cdm passe au dessus du pivot ⇒ bascule

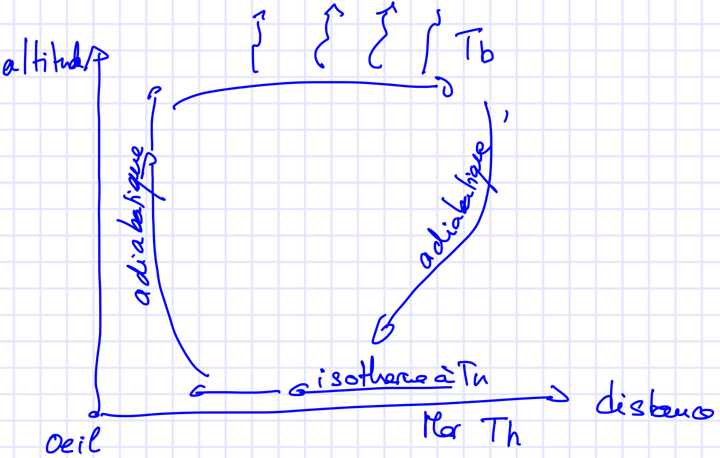
5 - communication tête/corps rétablit les pressions + liquide va en bas

6 → redressement

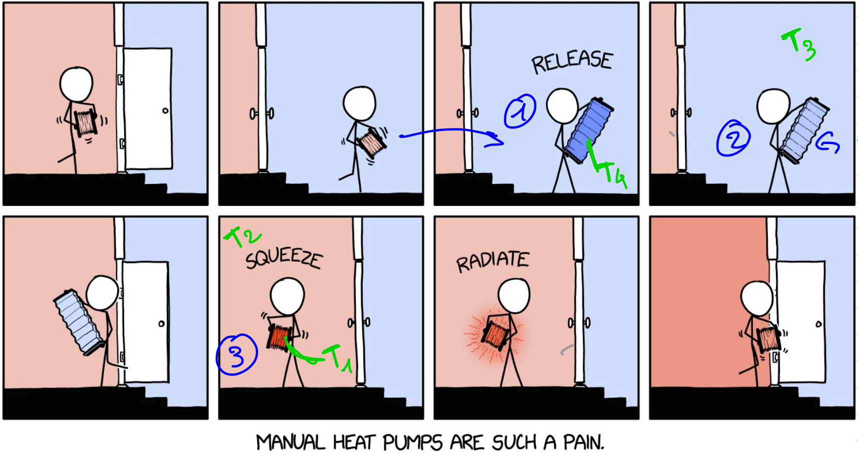
7 - Avec la cloche ⇒ $P_{H_2O} = P_{sat}$ en ~ 5 à 10' ⇒ stoppe l'évaporation

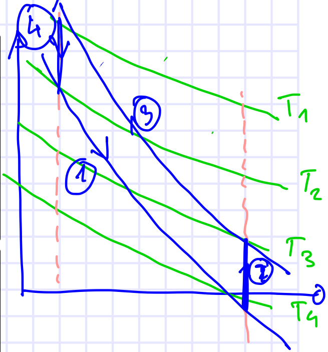
8 - Avec de la glace ⇒ condensation sur la cloche P_{H_2O} ↘ ⇒ évaporation repart

cyclone → "moteur de Carnot" avec changement de phase...



Pompe à chaleur manuelle https://xkcd.com/2790





VIII - Réactions chimiques

Prof. Cécile Hébert

29 avril 2024

Plan du cours

1. Introduction, définition

Systèmes avec réaction chimique

Exemple $\underbrace{O_2 + 2H_2}_{\text{réactifs}} \rightleftharpoons \underbrace{2H_2O}_{\text{produits}}$

Réécrit : $\emptyset \rightleftharpoons -O_2 - 2H_2 + 2H_2O$ réaction numéro (a)

préfixe : $-1 \quad -2 \quad +2$) ⇒ $\boxed{\text{coefficients stoechiométriques } \nu_{aA}}$

$\nu_{a,A}$ $a \to$ réaction numéro (a)

$A \to$ espèce A $\quad X_A$ $\qquad \nu_{aA} > 0$ produits

$\nu_{aA} < 0$ réactifs.

De manière générale (a) : $\boxed{\emptyset \rightleftharpoons \sum_A \nu_{aA} X_A}$

On peut avoir une 2° réaction $CH_4 + 2O_2 \rightleftarrows CO_2 + 2H_2O$

O_2 et H_2O impliqués dans 2 réactions.

En général, on a n réactions (a) de 1 à n et r espèces A de 1 à r

Systèmes fermés $\Rightarrow$ variations de N_A sont liées aux réactions.

Par définition on appelle ξ_a l'avancement de la réaction (a) [xi]

Variation de X_A : dN_A est due à ξ_a $\boxed{dN_{A,a} = \nu_{a,A}\, d\xi_a}$ $\Rightarrow \boxed{dN_A = \sum_a \nu_{aA}\, d\xi_a}$

à $t=0$ $\xi_a(t=0) = 0$

$$\Rightarrow N_A = N_{A,0} + \sum_a \nu_{aA}\, \xi_a$$

$\boxed{\xi_a \text{ peut prendre toutes les valeurs garantissant } N_A \geq 0 \ \forall A}$

La vitesse de réaction Ω_a est $\boxed{\dfrac{d\xi_a}{dt} = \dot{\xi}_a = \Omega_a}$

Système fermé $\dot{N}_A = \frac{d}{dt}\left[N_{A,0} + \sum_a \nu_{aA}\xi_a\right] = \sum_a \nu_{aA}\dot{\xi}_a = \sum_a \nu_{aA}\Omega_a$

Système ouvert $\dot{N}_A = I_A + \Sigma_A$ $\quad$ I_A courant de A $\quad$ Σ_A source de A

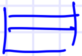
$$\Sigma_A = \sum_a \nu_{aA}\Omega_a$$

⚠ ne pas confondre $\sum_A$ somme sur A et Σ_A source de A...

Variance d'un système = nombre de paramètres intensifs qu'un opérateur peut imposer au système

$v = 2 + r - m - n$ $\quad$ r : substances ; m : phases ; n : réactions

"phases" gazeuse = 1 phase mélange des espèces.

"liquide" solution → 1 phase ) eau + huile = 2 phases.

"solides" → en général 1 par solide (eau : glace + sel NaCl) → 2 phases.

Résumé

Pour une réaction chimique notée (a)

$$\cancel{0} \rightleftharpoons \sum_A \nu_{aA} X_A$$

avec : ν_{aA} coefficients stoechiométriques ; X_A espèce chimique.

Les ν_{aA} sont négatifs pour les réactants et positifs pour les produits.

ξ_a avancement de la réaction (a). $\Omega_a = \dot{\xi}_a$ vitesse d'avancement.

Σ_A source d'espèce A.

$$\Sigma_A = \sum_a \nu_{aA} \Omega_a$$

$\dot{N}_A = \Sigma_A + I_A$. Système fermé $I_A = 0$.

2. Energie libre de Gibbs ou enthalpie libre (G) de réaction

Réactions se font à p et T constantes $\Rightarrow G(T, p, \{N_A\})$

on va utiliser $d\xi_a$ "à la place" de dN_A

$dG = -SdT + Vdp + \{\mu_A dN_A\}$ $\qquad dN_A = \sum_a \nu_{aA} d\xi_a$

$dG = \cancel{-SdT} + \cancel{Vdp} + \sum_A \mu_A \sum_a \nu_{aA} d\xi_a$

p et T cstes

Un système fermé maintenu à p et T constants évolue vers un minimum de G

$dG < 0$ et à l'équilibre $dG = 0$

$$dG = \sum_A \mu_A \sum_a \nu_{aA} d\xi_a = \sum_a \left[\boxed{\sum_A \mu_A \nu_{aA}}\right] d\xi_a$$

Par définition $\boxed{\Delta G_a = \sum_A \mu_A \nu_{aA}}$ l'enthalpie libre de la réaction a

⚠ μ_A dépend de p T et N_A $\Rightarrow$ ΔG_a aussi !

$$dG = \sum_a \Delta G_a \, d\xi_a \qquad \Delta G_a = \frac{\partial G}{\partial \xi_a}$$

Cas le plus simple : une seule réaction(a) $dG = \Delta G_a \, d\xi_a$

G décroît vers un minimum $dG < 0$ $dG = 0$ éq.

Signe de ΔG_a contraint le signe de $d\xi_a$.

Si $\Delta G_a < 0$ $dG < 0$ impose $d\xi_a > 0$ la réaction se fait $\longrightarrow$

$\Delta G_a > 0$ $dG < 0$ — $d\xi_a < 0$ — $\longleftarrow$

Si $\Delta G_a = 0$ équilibre $dG = 0$ $d\xi_a = 0$

Les physiciens préfèrent l'affinité $\mathcal{A}_a = -\Delta G_a$

$$\mathcal{A}_a = -\frac{\partial G}{\partial \xi_a}$$

[analogie avec $\vec{F} = -\vec{\nabla} E_p$]

Résumé

L'enthalpie libre de la réaction (a) est

$$\Delta G_a = \sum_A \mu_A \nu_{aA}$$

$\Delta G_a < 0$ alors $d\xi_a > 0$, la réaction va dans le sens $\longrightarrow$

$\Delta G_a > 0$ alors $d\xi_a < 0$, la réaction va dans le sens $\longleftarrow$

$\Delta G_a = 0$ alors le système est à l'équilibre ; pas de réaction, $d\xi_a = 0$, $\dot{\xi}_a = 0$.

L'affinité chimique est définie comme $\mathcal{A}_a = -\Delta G_a$

3. Enthalpie et entropie de réaction (système fermé)

p & T cte (toujours)

$p = cte \Rightarrow \delta Q = dH$ enthalpie est très intéressante

$H(S, p, \{N_A\})$ en chimie ξ_a ($d\xi_a$) avancement a plus de sens que dN_A

$\boxed{\text{but} \Rightarrow \text{exprimer } dH \text{ avec } d\xi_a}$ $N_A(\{\xi_a\})$

$$H[\underbrace{S(T, p, \{N_A(\xi_a)\})}_{1}, \underbrace{p}_{2}, \underbrace{\{N_A(\xi_a)\}}_{3}] = \underline{H(T, p, \xi_a)}$$

$$dH = \frac{\partial H}{\partial T}\cancel{dT} + \frac{\partial H}{\partial p}\cancel{dp} + \underline{\frac{\partial H}{\partial \xi_a}} d\xi_a$$

0 0

$\hookrightarrow$??

$$\frac{\partial H(T, p, \xi_a)}{\partial \xi_a}$$

$$dH = \left[\frac{\partial H(\dots)}{\partial S} \frac{\partial S(\dots)}{\partial T} \cancel{dT} + \frac{\partial H(\dots)}{\partial S} \frac{\partial S(\dots)}{\partial p} \cancel{dp} + \right.$$

$$\left. + \frac{\partial H(S,p,N_A)}{\partial S} \cdot \frac{\partial S(T,p,N_A(\xi_a))}{\partial N_A} \cdot \frac{\partial N_A}{\partial \xi_a} d\xi_a \right]_1 + \left[\frac{\partial H(\dots)}{\partial p} \cancel{dp} \right]_2$$

$$+ \left[\frac{\partial H(S,p,N_A(\xi_a))}{\partial N_A} \frac{\partial N_A}{\partial \xi_a} d\xi_a \right]_3$$

$$dH = \sum_A \left[\underbrace{\frac{\partial H(S,p,\{N_A\})}{\partial S}}_{T} \underbrace{\frac{\partial S(T,p,N_A)}{\partial N_A}}_{?} \underbrace{\frac{\partial N_A}{\partial \xi_a}}_{\nu_{aA}} + \underbrace{\frac{\partial H(S,p,N_A)}{\partial N_A}}_{\mu_A} \underbrace{\frac{\partial N_A}{\partial \xi_a}}_{\nu_{aA}} \right] d\xi_a$$

$$G(T,p,N_A) \qquad dG = -S\,dT + V\,dp + \{\mu_A\, dN_A\}$$

$$\frac{\partial \mu_A}{\partial T} = -\frac{\partial S}{\partial N_A}(T, p, N_A)$$

$$dH = \left(\sum_A -T \frac{\partial \mu_A(T,p,N_A)}{\partial T} \nu_{aA} + \mu_A \nu_{aA} \right) d\xi_a$$

$$= \left[\sum_A -T \frac{\partial}{\partial T}(\mu_A \nu_{aA}) + \mu_A \nu_{aA} \right] d\xi_a \qquad \sum_A \mu_A \nu_{aA} = \Delta G_a$$

$$dH = \left(-T \frac{\partial}{\partial T} \Delta G_a + \Delta G_a \right) d\xi_a$$

Soit $\boxed{\Delta H_a = -T \frac{\partial}{\partial T} \Delta G_a + \Delta G_a}$

$$dH = \Delta H_a \, d\xi_a$$

ΔH_a enthalpie de la réaction (a)

proche de l'équilibre $\Delta G_a \simeq 0$

$$\Delta H_a \simeq -T \frac{\partial}{\partial T} \Delta G_a .$$

Résumé (1 réaction (a))

L'enthalpie de la réaction (a) est ΔH_a $= -T \frac{\partial}{\partial T} \Delta G_a + \Delta G_a$ $dH = \Delta H_a d\xi_a$

$$\Delta H_a = \frac{dH}{d\xi_a} = \frac{\delta Q}{d\xi_a}$$

réaction dans le sens $\longrightarrow d\xi_a > 0$

$\Delta H_a < 0$ alors $dH < 0$, la réaction est exothermique $\delta Q < 0$

$\Delta H_a > 0$ alors $dH > 0$, la réaction est endothermique $\delta Q > 0$

plusieurs réactions $dH = \sum_a \Delta H_a d\xi_a = \delta Q$ $\Delta H_a = \frac{\partial H}{\partial \xi_a}$

Entropie de réaction

$$S(T, p, \{N_A(\xi_a)\}) \Rightarrow S(T, p, \xi_a)$$

$$dS = \cancel{\frac{\partial S}{\partial T} dT} + \cancel{\frac{\partial S}{\partial p} dp} + \frac{\partial S}{\partial \xi_a} d\xi_a \qquad T \text{ et } p \text{ constants}$$

$$dS = \frac{\partial S}{\partial \xi_a} d\xi_a$$ par définition $\Delta S_a = \frac{\partial S}{\partial \xi_a}$ entropie de la réaction

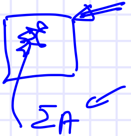
1 réaction $dS = \Delta S_a \, d\xi_a$; plusieurs $dS = \sum_a \Delta S_a \, d\xi_a$

$G = U - TS + pV = H - TS$ à $T = \text{cte}$ $dG = dH - TdS$

$$\Delta G_a \cancel{d\xi_a} = \Delta H_a \cancel{d\xi_a} - T \Delta S_a \cancel{d\xi_a} \Rightarrow \boxed{\Delta G_a = \Delta H_a - T \Delta S_a}$$

4. Bilan de matière, entropie crée

Système ouvert $\quad I_c = \{\mu_A I_A\}$ courant réversible de matière.



$I_A \to$ réversible

irréversible

Σ_A

$$\dot{N}_A = I_A + \Sigma_A$$

$$\sum_A \mu_A \dot{N}_A = \underbrace{\sum_A \mu_A I_A}_{I_c} + \sum_A \mu_A \Sigma_A = I_c + \sum_A \mu_A \sum_a \nu_{aA} \Omega_a$$

$$= I_c + \sum_a \underbrace{\left(\sum_A \mu_A \nu_{aA}\right)}_{-\mathcal{A}_a} \Omega_a = I_c - \sum_a \mathcal{A}_a \Omega_a$$

$$\mathcal{A}_a = -\Delta G_a \Rightarrow \sum_A \mu_A \dot{N}_A = I_c + \sum_a \Delta G_a \Omega_a$$

Source d'entropie vient des réactions Chapitre II

$$\Sigma_S = -\frac{1}{T}\sum_A \mu_A \Sigma_A = -\frac{1}{T}\sum_A \mu_A \sum_a \nu_{aA}\,\Omega_a = +\frac{1}{T}\sum_a \mathcal{A}_a\,\Omega_a$$

$$\boxed{\Sigma_S = -\frac{1}{T}\sum_a \Delta G_a\,\Omega_a}$$

1 réaction $\Delta G_a > 0$ réaction $\leftarrow$ $d\xi_a < 0$ $\Omega_a < 0$

$\Rightarrow \Sigma_S > 0$

$\Delta G_a < 0$ réaction $\rightarrow$ $d\xi_a > 0$ $\Omega_a > 0$ $\Rightarrow \Sigma_S > 0$ ☺

5. Grandeurs molaires

$p, T, \{N_A\}$

Volume grandeur extensive $V(p, T, \{N_A\})$ p T intensives

$\{N_A\}$ extensives

$\times \lambda$ $\Rightarrow \lambda V(p, T, \{N_A\}) = V(p, T, \lambda \{N_A\})$ (1)

dérivée de (1) par rapport à λ : $\frac{\partial}{\partial}(1)$ $\Rightarrow V(p, T, \{N_A\}) = \sum_A N_A \cdot \left.\frac{\partial V}{\partial N_A}\right)_{T,p}$

$\sum_A N_A \frac{\partial V}{\partial N_A} = V$ par définition $\boxed{v_A = \frac{\partial V}{\partial N_A}}$

$V = \sum_A N_A v_A$ v_A en m^3/mol.

Avec une substance $V = N v$ $v = \frac{V}{N}$

v_A intensive $\quad v_A(T, p, \{N_A\}) = v_A(T, p, \{\lambda N_A\}) \quad \forall \lambda$

prenons $\lambda = \frac{1}{N}$ $\quad N$ nombre total de moles

$v_A(T, p, \{N_A\}) = v_A\left(T, p, \left\{\frac{N_A}{N}\right\}\right) \quad \propto \frac{N_A}{N} = x_A$ fraction molaire de A

donc $v_A(T, p, x_A)$

De la même manière on définit l'entropie molaire s_A

$$s_A = \frac{\partial S(T, p, \{N_A\})}{\partial N_A} = s_A(T, p, x_A) \qquad S = \sum_A N_A s_A$$

enthalpie molaire h_A

$$h_A = \frac{\partial H(T, p, \{N_A\})}{\partial N_A} = h_A(T, p, x_A) \qquad H = \sum_A N_A h_A$$

Naturellement $H(S, p, \{N_A\}) = H(S(T, p, \{N_A\}), p, \{N_A\})$

$dH = \ldots$

$$dH = \frac{\partial H}{\partial S}\cdot\frac{\partial S}{\partial T}\,dT + \frac{\partial H}{\partial S}\frac{\partial S}{\partial p}\,dp + \sum_A \overbrace{\frac{\partial H(S,p,\{N_A\})}{\partial S}}^{\to T}\frac{\partial S}{\partial N_A}\,dN_A$$

$$+ \frac{\partial H(S,p,N_A)}{\partial p}\,dp + \sum_A \frac{\partial H(S,p,\{N_A\})}{\partial N_A}\,dN_A$$

$$dH = [\ldots]\,dT + [\ldots]\,dp + \left[\sum_A T\underbrace{\frac{\partial S(T,p,\{N_A\})}{\partial N_A}}_{s_A}dN_A + \sum_A \underbrace{\frac{\partial H(S,p,\{N_A\})}{\partial N_A}}_{\mu_A}dN_A\right]$$

$$= [\ldots]\,dT + [\ldots]\,dp + \boxed{\sum_A (Ts_A + \mu_A)\,dN_A}$$

$$H(T,p,N_A) \to dH = \frac{\partial H(T,p,N_A)}{\partial T}\,dT + \frac{\partial H(T,p,\{N_A\})}{\partial p}\,dp + \sum_A \underbrace{\frac{\partial H(T,p,\{N_A\})}{\partial N_A}}_{h_A}dN_A$$

$$dH = [\ldots]\,dT + [\ldots]\,dp + \boxed{\sum_A h_A\,dN_A}$$

$$\boxed{} \to \quad Ts_A + \mu_A = h_A \Rightarrow \boxed{\mu_A = h_A - Ts_A}$$

Résumé

x_A concentration molaire de la substance A.
$v_A$volume molaire, s_A entropie molaire et h_a enthalpie molaire.

$$v_A(T, p, \{x_A\}) = \frac{\partial V(T, p, \{N_A\})}{\partial N_A} \qquad V = \sum_A v_A(T, p, \{x_A\}) N_A$$

$$s_A(T, p, \{x_A\}) = \frac{\partial S(T, p, \{N_A\})}{\partial N_A} \qquad S = \sum_A s_A(T, p, \{x_A\}) N_A$$

$$h_A(T, p, \{x_A\}) = \frac{\partial H(T, p, \{N_A\})}{\partial N_A} \qquad H = \sum_A h_A(T, p, \{x_A\}) N_A$$

$$\mu_A = h_A - T s_A$$

6. Enthalpie de formation et réaction, loi de Hess

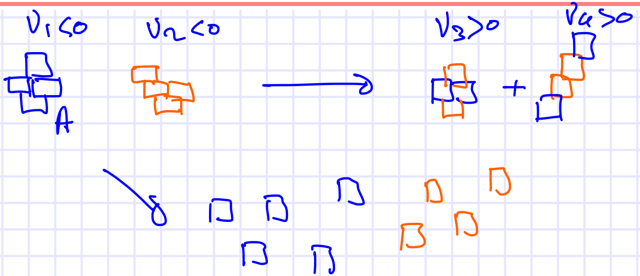
$$CH_4 + 2O_2 \xrightarrow{1} CO_2 + 2H_2O$$

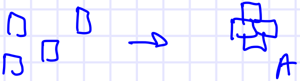
$$CH_4 + 2O_2 \xrightarrow{2} C\,(\text{solide}),\ H_2\,(\text{gaz}),\ O_2\,(\text{gaz}) \xrightarrow{3} CO_2 + 2H_2O$$

(2) et (3) réactions intermédiaires équivalentes à (1)

Loi de Hess : $\boxed{\text{le } \Delta H \text{ pour la réaction globale (1) est égal à la somme des } \Delta H_i \text{ des réactions intermédiaires.}}$

Version physique "H est une fonction d'état"



ΔH pour  l'enthalpie de formation de A

dépendent de T et p $\Rightarrow$ tabulés à pression "normale" (1 atm)

température choisie en général 25°C

pour X_A $\quad \Delta H_T^{\ominus}(X_A)$ enthalpie standard de formation.

$$\Delta H_{\text{réaction}} = \sum_{A} \nu_{a_A} \, \Delta H^{\ominus}_{T}(X_A)$$

$p = 1$ bar

$T =$

$\Delta H^{\ominus}_{T}$ se trouvent dans des tables.

Exemple : enthalpie de combustion du CH_4 :

Enthalpies standard de formation de certaines substances : en kJ/mol

$CO_2(g)$: -393.5 ; $H_2O(g)$: -241.8 ; $H_2O(l)$: -285.8 ; CH_4 : -74.9 ; $O_2(g)$: 0

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O(l)$$

$$-1 \quad -2 \quad 1 \quad 2$$

$$\Delta H_{comb} = (-74{,}9)\times(-1) + (0).(-2) + (-393{,}5)\times(1) + (-285{,}8)\times 2$$

$$= 74{,}9 - 393{,}5 - 2\times 285{,}8 = -890{,}2 \text{ kJ/mol}.$$