

Chapitre 1 : Application du premier principe à la transformation chimique

I. Rappels : système physico-chimique

1. Définition

Définition :

Le système physico-chimique est un ensemble de corps inclus dans un domaine de l'espace. Le système physico-chimique fermé n'échange pas de matière avec l'extérieur. Cependant, il peut y avoir réorganisation de la matière à l'intérieur du système.

Définition :

Un constituant physico-chimique est une entité (atome, molécule, ion...) dans un état physique défini (solide, liquide, gaz...).

Pour décrire l'état d'équilibre d'un système physico-chimique, il est nécessaire d'utiliser des variables d'état. Il y en a deux sortes :

- les paramètres extensifs : ils sont additifs et liés à la quantité de matière (masse, volume...);
- les paramètres intensifs : non additifs et indépendants de la quantité de matière (pression, température, masse volumique...).

Définitions :

Un système homogène est composé d'une seule phase uniforme dans laquelle tous les paramètres intensifs ont la même valeur en tout point : $\phi = 1$.

Un système hétérogène est composé de plusieurs phases : $\phi \geq 2$.

	Phase gazeuse	Phase liquide
Paramètres intensifs décrivant le système	Titre molaire :	Concentration molaire :
	Pression partielle :	Concentration massique :

2. Transformation physico-chimique

Définition :

Un système subit une transformation infiniment lente lorsqu'il passe par une suite continue d'états d'équilibre.

Remarques :

- Si T_e est la température du milieu extérieur et que le système possède des parois diathermanes, alors la température du système est $T = T_e$ à tout instant.
- De même, si P_e est la pression extérieure et que le système possède des parois mobiles, alors la pression du système est $P = P_e$ à tout instant.

Définition :

Une transformation réversible est infiniment lente et peut être inversée. Les chemins aller et retour passent par les mêmes états d'équilibre successifs.

Remarque :

Il y a absence de tout phénomène dissipatif.

Considérons un système physico-chimique échangeant de l'énergie avec une seule source de température T_e .

La température du système peut varier mais sa température à l'état initial et final est T_e .

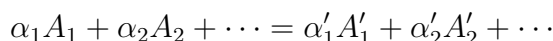
En général, le système physico-chimique subit une transformation monotherme.

Remarque :

L'opérateur peut ensuite ajouter le caractère isochore ou monobare à la transformation.

Équation-bilan :

Le système évolue selon la réaction d'équation-bilan suivante :



Si l'évolution se fait dans le sens $\rightarrow$, on appelle :

- $A_1, A_2, \dots$ les réactifs,
- $A'_1, A'_2, \dots$ les produits,
- $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha'_1, \alpha'_2, \dots$ les coefficients stœchiométriques.

On peut définir les coefficients stœchiométriques algébriques par :

- $v_i = -\alpha_i < 0$ pour les réactifs,
- $v_j = \alpha'_j > 0$ pour les produits.

On peut donc écrire l'équation-bilan :

$$\sum_i v_i A_i = 0$$

On note $n_{i,0}$ la quantité de A_i à l'instant initial.

Définition :

L'avancement de la réaction est défini par : Unité SI de ξ : la mole (mol).

L'état d'équilibre atteint par le système correspond à un équilibre thermique, mécanique et statistique.

II. Premier principe

1. Énoncé

Énoncé du premier principe :

Pour un système fermé et macroscopiquement au repos, le premier principe s'écrit :

- Pour une transformation élémentaire :
- Pour une transformation de l'état 1 à l'état 2 :

L'énergie interne est une fonction d'état. C'est une grandeur extensive dont l'unité dans le système international est le Joule (J).

2. Expressions du travail et du transfert thermique

Nous nous limiterons au travail des forces pressantes :

Cas d'une évolution isochore :

Cas d'une évolution monotherme et monobare :

Le transfert thermique se déduit du premier principe :

Cas d'une évolution isochore :

Cas d'une évolution monobare :

L'état initial et final sont des états d'équilibre : $P_1 = P_e = P_2$

III. L'état standard

1. État physique standard

Quel que soit l'état physique considéré, l'état standard correspond à une pression standard :

Par contre, il n'y a **pas de température standard**. Il y a donc un état standard à chaque température T .

Constituant gazeux pur à la pression P ou dans un mélange à la pression partielle p_i :

L'état standard correspond à ce constituant pur à la pression standard $P^0 = 1$ bar, à la même température T , se comportant comme un gaz parfait.

Cet état peut être hypothétique.

Constituant en phase condensée pur ou dans un mélange dans les conditions P.T :

L'état standard correspond à ce constituant pur sous la pression standard $P^0 = 1$ bar, à la même température T , dans le même état physique.

Dans le cas général, cet état est réel.

Constituant en solution aqueuse :

— Cas du solvant (eau) :

L'état standard correspond au corps pur à l'état liquide sous la pression standard $P^0 = 1$ bar, à la même température T .

— Cas d'un soluté :

L'état standard correspond à l'état hypothétique de ce soluté à la concentration $C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, sous la pression $P^0 = 1$ bar, à la même température T , les interactions entre particules de soluté étant nulles comme à dilution infinie.

2. Système chimique standard

Considérons un système chimique réel à la température T . Pour l'étudier, on utilise l'état standard qui lui est associé.

Definition**Système chimique évoluant selon une réaction chimique de façon monotherme :**

On définit la réaction standard associée à la réaction étudiée.

Notation :

$$\sum_i v_i A_i^0 = 0$$

Réaction standard

La réaction standard est une réaction isotherme, dans laquelle les réactifs sont pris isolément dans leur état standard à la température T et donnent les produits isolés dans leur état standard à la température T , selon les proportions stœchiométriques de la réaction.

3. État standard de référence

L'état standard d'un constituant peut être réel ou hypothétique. Pour un élément chimique considéré, à une température T , il peut exister différents corps simples dans différents états physiques. Par exemple, si on considère l'élément carbone, il existe plusieurs corps simples : le diamant, le graphite... On peut donc définir plusieurs états standard à la température T . L'état standard de référence est un état parmi ces états standard.

Etat standard de référence

Pour un élément donné, à la température T , l'état standard de référence est l'état standard du corps simple correspondant à la phase thermodynamiquement stable à la température T .

Par exemple, le fer possède différentes variétés cristallines : Fe_α et Fe_γ .

À 25°C, l'état standard de référence du fer est la variété cristalline Fe_α sous $P^0 = 1$ bar.

À 1000°C, l'état standard de référence du fer est la variété cristalline Fe_γ sous $P^0 = 1$ bar.

Il existe quelques exceptions :

- Pour le carbone, l'état standard de référence est le graphite à toute température.
- Pour les éléments H, N, O, Cl, l'état standard de référence est le gaz parfait diatomique à toute température.
- À l'état gazeux, pour un même élément, lorsqu'il existe plusieurs corps simples, l'état standard de référence est le corps simple de plus faible atomicité.

4. Grandeurs molaires standard

a. Grandeur molaire

Définition :

Soient un corps pur monophasé et Z une grandeur extensive. La grandeur molaire Z_m^* est la valeur prise par la grandeur physique Z pour une mole de corps pur. C'est une grandeur intensive.

Exemple : Volume molaire d'un gaz parfait :

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

Définition :

La grandeur molaire standard est la valeur de la grandeur molaire du constituant pur à l'état standard, c'est-à-dire sous la pression

La grandeur molaire standard ne dépend donc que de

Enthalpie molaire standard :

Pour un corps pur monophasé, on a :

Pour un gaz parfait, l'enthalpie ne dépend que de la température. L'enthalpie molaire se confond donc avec l'enthalpie molaire standard.

b. Grandeurs molaires partielles

Soit un système quelconque dans lequel chaque phase est constituée d'un mélange de constituants en équilibre à la température T et à la pression P .

On étudie une des phases du système constituée d'un mélange des constituants $\{A_1, \dots, A_N\}$.

Définition :

La grandeur molaire partielle de A_i dans le mélange s'écrit :

$Z_{m,i}$ est une grandeur intensive, on peut donc écrire :

Remarque :

Les grandeurs molaires partielles ne sont pas à confondre avec les grandeurs molaires. En effet,

dans le premier cas les constituants A_i interagissent avec tous les autres constituants du mélange alors que dans le second cas, les constituants A_i interagissent uniquement avec des constituants A_i .

Si le mélange est idéal, alors les interactions $A_i \leftrightarrow A_j$ sont de même nature que celles $A_i \leftrightarrow A_i$. Par conséquent, les grandeurs molaires partielles se confondent avec les grandeurs molaires.

$$Z_{m,i} = Z_{m,i}^*$$

Enthalpie molaire partielle :

A priori, les $H_{m,i}$ dépendent des quantités en présence dans le mélange.

Approximation classique :

On assimile les gaz à des gaz parfaits (=sans interactions) et les solutions à des mélanges idéaux. On peut donc écrire :

Pour le gaz parfait, l'enthalpie ne dépend que de la température. Pour une phase condensée, la pression a très peu d'influence. Dans tous les cas, on peut écrire :

IV. Enthalpie standard de réaction

1. Enthalpie de réaction

On considère un système monophasé évoluant selon la réaction-bilan :

$$\sum_i v_i A_i = 0$$

Soit une évolution élémentaire à T, P fixés. La variation élémentaire d'enthalpie s'écrit :

En notant ξ l'avancement de la réaction, on a :

On identifie les deux expressions :

Définition :

On associe à la fonction d'état enthalpie H extensive la grandeur de réaction intensive, appelée enthalpie de réaction :

On peut donc écrire :

On considère la réaction standard associée à la réaction précédente :

$$\sum_i v_i A_i^0 = 0$$

Chaque constituant est donc pris pur à la température T et à la pression P^0 , dans son état physique standard.

Conclusion :

L'enthalpie de la réaction réelle s'identifie avec l'enthalpie standard de réaction :

Elle ne dépend donc que de la température.

Cas du réacteur monotherme et monobare :

Le premier principe nous donne :

On suppose que, à l'état initial, $\xi = 0$ et à l'état final, $\xi = \xi_f$

Conclusion :

Pour un réacteur monotherme et monobare, on distingue trois cas :

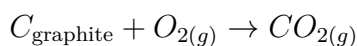
- $\Delta_r H^0(T) > 0 \Rightarrow Q_P > 0$: la réaction est
- $\Delta_r H^0(T) < 0 \Rightarrow Q_P < 0$: la réaction est
- $\Delta_r H^0(T) = 0 \Rightarrow Q_P = 0$: la réaction est

2. Enthalpie standard de formation

Définition :

On note $\Delta_f H^0(T)$, l'enthalpie standard de formation d'un composé à une température T , l'enthalpie standard de la réaction de formation d'une mole de composé à partir de ses éléments constitutifs dans leur état standard de référence à la température T .

Exemple :



Enthalpie standard de formation à $T = 25^\circ C$:

Appliquons la définition précédente à un corps simple dans son état standard de référence :

Conclusion :

L'enthalpie standard de formation d'un corps simple dans son état standard de référence est nulle à toute température.

Par contre, si le corps simple n'est pas dans son état standard de référence alors son enthalpie standard de formation n'est pas nulle.

Convention :

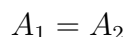
3. Enthalpie standard de dissociation

Définition

L'enthalpie standard de dissociation de liaison notée $\Delta_{diss}H^0$ correspond à l'énergie nécessaire pour briser une liaison entre deux atomes ou groupes d'atomes, à l'état gazeux. Cela correspond à l'enthalpie standard de réaction de la réaction produisant une mole de $A_{(g)}$ et $B_{(g)}$ à partir de $AB_{(g)}$:

4. Enthalpie standard de changement d'état

On considère une espèce A subissant le changement d'état suivant :



Définition :

L'enthalpie standard de changement d'état s'écrit :

L'enthalpie standard de changement d'état ne dépend que de

5. Loi de Hess

On considère une réaction quelconque :

$$\sum_i v_i A_i = 0$$

On cherche à déterminer l'enthalpie standard de cette réaction à la température T .

Loi de Hess :

Cette loi utilise le fait que l'enthalpie est une fonction d'état. Sa variation ne dépend pas du chemin suivi. Pour calculer une enthalpie de réaction, on peut construire un cycle allant du même état initial au même état final mais passant par des étapes dont on sait calculer les variations d'enthalpie.

V. Évolution adiabatique

1. Système étudié

Toutes les évolutions étudiées précédemment étaient isothermes et monobares. Or, beaucoup de réactions chimiques se font avec des variations brutales de température. Le système n'a donc pas le temps de réaliser des échanges thermiques avec l'extérieur. On peut utiliser un modèle adiabatique et monobare.

Dans ces conditions, le premier principe nous donne :

2. Température finale

Méthode :

On considère un système siège d'une réaction chimique dont la température varie de T_i à T_f que l'on cherche à déterminer. L'évolution est adiabatique et monobare.

On construit le chemin fictif suivant :

- Réaction chimique isotherme à la température T_i . On obtient le système final à la température T_i . La variation d'enthalpie est
- Échauffement du système final de T_i à T_f à pression P fixée. La variation d'enthalpie est ΔH_2 .

Cette équation permet de calculer T_f .