

Premier principe de la thermodynamique et applications

I. Le système physico-chimique

1. Variables d'état
 - a. Les variables extensives
 - b. Les variables intensives
2. Phases (Rappels)
3. Transformation

II. Le premier principe de la thermodynamique (un modèle pour étudier les transformations)

1. Énoncé du premier principe
2. Chaleur échangée au cours d'une transformation sans échange de travail utile avec le milieu extérieur
 - a. isochore
 - b. isobare
 - c. premier principe au cours d'une transformation isobare

III. Enthalpie de réaction

1. Définitions
2. Enthalpie standard de réaction
3. Effet thermique en réacteur isobare isotherme

IV. Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$

1. Réactions de formation
2. Etat standard de référence d'un élément
3. Exemples
4. Grandeurs standard de formation – Enthalpie de formation $\Delta_f H^\circ$

V. Autres enthalpies de réactions utiles

1. Enthalpie standard de dissociation de liaison
2. Enthalpie standard d'ionisation
3. Enthalpie standard d'attachement électronique et affinité électronique

VI. Calcul des enthalpies standard de réaction - Loi de Hess

1. Illustration

2. Énoncé

3. Retour sur la grandeur de formation d'un ion

VII. Effet thermique en réacteur monobare adiabatique

1. Principe

2. Exemple

I. Le système physico-chimique

Un **système physico-chimique** est constitué de l'ensemble des corps -simples ou composés - dans un état physico-chimique donné, qui interviennent dans une transformation physico-chimique. Cette matière est contenue dans une portion de l'univers délimitée par une enveloppe qui en fixe le volume. L'espace qui n'appartient pas au système physico-chimique est appelé **milieu extérieur**. L'ensemble système chimique et milieu extérieur constitue **l'univers**.

Le système physico-chimique est donc a priori un mélange homogène ou non, délimité par une enveloppe.

On parle de système-physico - chimique

- **isolé** : lorsqu'il n'y a aucun échange système / milieu extérieur.
- **fermé** : lorsqu'il n'y a aucun échange de matière avec le milieu extérieur
- **ouvert** : lorsqu'il y a échanges avec le milieu extérieur

1. Variables d'état

On travaille sur l'état d'un système physico-chimique qui peut être caractérisé par une situation instantanée du système. A chaque état du système correspondent des variables d'état $p, V, x, T...$

L'état du système physico-chimique peut-être décrit par un certains nombres de variables d'état. Certaines sont intensives, d'autres extensives.

a. Les variables extensives sont proportionnelles aux quantités de matière servant à les définir.

le volume V
la masse m
les quantités de matière n
la charge q

- Pour un système donné, chaque grandeur extensive a une valeur bien déterminée.
- Ce sont des grandeurs décrivant le système dans sa **totalité** et qui possèdent **un caractère additif**.

b. Les variables intensives sont définies en chaque point du système et sont indépendantes des quantités de matières des différents corps constituant le système.

la température T
la masse volumique ρ
les concentrations c_i , les pressions partielles p_i , les fractions molaires x_i

Une variable intensive exprime une **propriété locale du système**.

2. Phases (Rappels)

Une **phase** est une région de l'espace dans laquelle toutes les grandeurs intensives sont des fonctions continues des coordonnées de l'espace.

La phase est dite **uniforme** lorsque toutes les grandeurs intensives ont des valeurs indépendantes du point considéré.

exemple colonne d'air

Un système **homogène** est constitué d'une seule phase ; un système **hétérogène** comporte plusieurs phases.

Les principaux paramètres de composition d'une phase sont réunis dans le tableau ci-dessous:

Grandeur	Symbole	Définition	Unité
concentrations molaires	$[B]$	$[B] = n_B/V$ n_B quantité de B V : volume de la phase	mol.L^{-1}
fraction molaire	x_B	$x_B = n_B/n$ ou y_B n quantité de matière totale de la phase. La notation x_B est réservée aux phases condensées et la notation y_B est utilisée pour les phases gazeuses.	
pression partielle	p_B	$p_B = y_B \cdot p$ (Dalton) p : pression totale	bar
molalité	m_B	$m_B = n_B/m(S)$ $m(S)$: masse du solvant en kg	mol.kg^{-1}
fraction massique	ω_B	$\omega_B = m_B/m$ m_B masse de B m masse de la phase	

3. Transformation

Une **transformation physico-chimique** d'un système correspond à la variation d'un ou plusieurs paramètres décrivant le système : T , P , ξ , V , n , Le système passe alors d'un état d'équilibre thermodynamique 1 à un état d'équilibre thermodynamique 2.

Rappel : Un système est dit en équilibre thermodynamique lorsqu'il ne subit aucune évolution tant que les forces extérieures ne varient pas et qu'il n'y a aucun échange de matière et d'énergie avec l'extérieur.

Conséquences :

- On peut considérer le système comme **isolé** tant que dure l'équilibre.

- Il y a « équilibre chimique » : **la composition de chaque phase est uniforme**. Dans une phase, l'état physique est unique.
- Il y a équilibre mécanique : **la pression est uniforme**.
- Il y a équilibre thermique : **la température est uniforme**.
- Il y a équilibre électrique : le champ électrique **E** est uniforme.

Une transformation est dite **adiabatique** si le transfert thermique entre le système et l'extérieur est nul ; on a alors $Q = 0$ J. Dans la pratique, une réaction brutale peut être considérée adiabatique. On peut alors négliger le transfert thermique.

Une transformation est dite **isotherme** si elle est quasi-statique et si elle s'effectue à température constante.

Une transformation est dite **isobare** si elle est quasi-statique et si elle s'effectue à pression constante.

Une transformation est dite **isochore** si elle s'effectue à volume constant.

Une transformation quasi -statique est une transformation théorique constituée par une suite continue d'états d'équilibre infiniment proches. (condition nécessaire : transformation infiniment lente)

Une transformation réversible est une transformation quasi-statique réalisable en sens direct et opposé. Le système repasse par les mêmes états d'équilibre. (conditions nécessaires : transformation infiniment lente + aucun phénomène dissipatif).

Toute transformation réelle est irréversible, *a fortiori* une transformation associée à une réaction chimique, donc quand on symbolise une réaction « pouvant se faire dans les deux sens » par une double flèche $\rightleftharpoons$ on sous-entend que certaines contraintes ont varié. La réaction qualifiée abusivement d'« équilibre » ou de « réaction réversible » est rigoureusement dite « renversible ».

II. Le premier principe de la thermodynamique

1. Énergie et conversion d'énergie

Soit un système constitué d'un obstacle fixe et d'un objet animé d'une certaine vitesse. Ce système peut être supposé isolé. Il conserve donc son énergie totale.

La collision inélastique de l'objet contre l'obstacle provoque une diminution de l'énergie cinétique du système et une augmentation de sa température. La collision correspond donc à une conversion de l'énergie mécanique du système en une autre forme d'énergie appelée énergie interne.

Plus précisément, l'énergie totale d'un système (dans le cadre de notre étude, on ne prend pas en compte la notion d'équivalence masse-énergie formulée par Einstein qui intervient lors de

l'étude des réactions nucléaires.) , est grandeur conservative s'il est isolé. Elle peut être décomposée en deux termes, chacun non nécessairement conservatif :

- L'**énergie mécanique E** est la somme de l'**énergie cinétique macroscopique du système** (celle qui subsiste quand les particules composant le système sont supposées immobiles dans le référentiel barycentrique) et de l'**énergie potentielle macroscopique**, liée à l'interaction des particules du système avec l'extérieur.
- L'**énergie interne U** est l'énergie microscopique du système « globalement » au repos : elle correspond d'une part à l'**énergie cinétique microscopique** (énergie cinétique d'agitation thermique : translation, vibration et rotation des particules) et d'autre part à l'**énergie potentielle d'interaction entre les particules**. L'**énergie interne U** est une grandeur **extensive** : elle est définie pour l'ensemble du système et est fonction de la quantité de matière dudit système.

1. Énoncé

Pour un système **fermé**, évoluant **entre deux états d'équilibre thermodynamique**, recevant de l'extérieur un transfert thermique Q et un travail W, on a :

$$\Delta U + \Delta E = W + Q$$

- L'**énergie mécanique E** est la somme de l'**énergie cinétique macroscopique du système** et de l'**énergie potentielle macroscopique**, liée à l'interaction des particules du système avec l'extérieur.
- L'**énergie interne U** est l'énergie microscopique du système « globalement » au repos : elle correspond d'une part à l'**énergie cinétique microscopique** (énergie cinétique d'agitation thermique : translation, vibration et rotation des particules) et d'autre part à l'**énergie potentielle d'interaction entre les particules**. L'**énergie interne U** est une grandeur **extensive** : elle est définie pour l'ensemble du système et est fonction de la quantité de matière dudit système.
- U et E sont des fonctions d'état et la variation de U + E ne dépend que de l'état initial et final du système ; en revanche, les valeurs de W et Q sont aussi liées à la manière dont la transformation s'effectue ; W et Q ne sont pas des énergies stockées dans un système mais seulement des transferts d'énergie ; ils n'existent pas quand le système n'évolue pas.
- Il est intéressant de remarquer que le travail et le transfert thermique jouent des rôles analogues dans le premier principe, alors qu'ils ont des origines physiques différentes. Cette symétrie est en revanche brisée par le second principe, qui constitue le principe d'évolution.

On étudie par la suite, le plus souvent, des systèmes fermés dont l'énergie mécanique peut être supposée constante ; pour de tels systèmes, on peut écrire :

$$\Delta U = W + Q$$

Ou, pour une évolution infinitésimale,

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

4. Chaleur échangée au cours d'une transformation sans échange de travail utile (δW_u) avec le milieu extérieur

a. isochore

b. isobare ($p_{ext} = \text{cst} = \text{pression du système}$)

On définit alors la fonction **H enthalpie** $H = U + pV$

$$\Delta H = Q_p$$

c. Premier principe réécrit pour un système fermé à pression fixée :

$$\Delta H = Q_p + W_u$$

III. Enthalpie de réaction

1. Définitions

On définit alors $\Delta_r H$ la grandeur de réaction associée à H de la manière suivante avec Δ_r opérateur de Lewis :

$$\Delta_r H = \sum_i \nu_i \cdot h_i = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,p}$$

Déf : On appelle grandeur de réaction, notée $\Delta_r H$ (Δ_r étant l'opérateur de Lewis) l'opérateur dérivée partielle de H par rapport à l'avancement à pression et température constantes.

h_i : enthalpie molaire **partielle** du constituant i. (partielle : dans un mélange . Cette grandeur dépend de la composition du système)

Symbole et signification	Dimension	Définition
Δ : variation	$\dim(\Delta H) = \dim(H)$	Définie de façon globale entre deux états
$\Delta_r : \left(\frac{\partial}{\partial \xi}\right)_{p,T}$ dérivation partielle	$\dim(\Delta_r H) =$ $\dim(H) / \text{quantité de}$ matière	Définie de façon locale pour chaque état

2. Enthalpie standard de réaction

Si maintenant, nous supposons tous les réactifs et les produits pris dans leur état standard à la température T soit $P=P^\circ$, on définit alors des **grandeurs standard de réaction**.

L'état standard d'un constituant gazeux est le gaz parfait à la même température et à la pression standard p° .

L'état standard d'un constituant d'une phase condensée est le corps pur dans le même état physique, à la même température et à la pression standard p° .

Pour un soluté d'une solution, l'état standard est le soluté infiniment dilué sous p° à T.

L'enthalpie standard de réaction est par définition

$$\Delta_r H^\circ = \sum \nu_i h_{i,m}^\circ \quad h_{i,m}^\circ \text{ enthalpie molaire standard du constituant } i$$

Comme les grandeurs molaires standard ne dépendent ni de la pression (P° fixée) , ni de la composition cad de l'avancement, $\Delta_r H^\circ$ ne dépend que de la température.

3. Effet thermique en réacteur isobare isotherme (relations entre grandeurs du système et grandeurs standard)

V. Grandeurs standard de formation $\Delta_f H^\circ$

Les grandeurs standard de réaction du fait de l'infinité de réactions envisageables ne peuvent être rassemblées dans des tables. Ces grandeurs sont répertoriées dans les tables pour les seules réactions de formation des constituants physico-chimiques.

1. Réactions de formation

La réaction de formation d'une espèce physico-chimique est la réaction de formation de UNE mole cette espèce à partir des éléments qui la constituent pris dans leur état de référence à la température considérée sous P° .

2. État standard de référence d'un élément

L'état standard de référence d'un élément à une température T est l'état standard **du corps pur simple** le plus stable dans l'état physique le plus stable à cette même température.

Remarques :

- cette définition ne concerne que les éléments chimiques, et non pas les constituants physico-chimiques. Parler d'« état standard de référence de l'eau » n'a aucun sens.
- S'il existe plusieurs corps simples gazeux pour un élément donné, l'état de référence correspond au corps de plus faible atomicité.

Exemple : États standard de référence de l'étain en fonction de la température :

Gamme de T	0 K – 291 K	291 K – 495 K	495 K – 505 K	505 K – 2533 K	Plus de 2533 K
État standard	Cristal parfait pur d'étain Sn_α sous $P^\circ=10^5$ Pa	Cristal parfait pur d'étain Sn_β sous $P^\circ=10^5$ Pa	Cristal parfait pur d'étain Sn_γ sous $P^\circ=10^5$ Pa	Étain liquide pur sous $P^\circ=10^5$ Pa	G.P., pur, monoatomique, sous $P^\circ=10^5$ Pa

Exceptions :

Pour l'hydrogène, l'azote, l'oxygène, le fluor et le chlore, à toute température, l'état standard de référence est le composé diatomique considéré comme un gaz parfait, pris pur

sous $P^{\circ}=10^5$ Pa à la température T.

Pour le carbone, quelle que soit la température, l'état standard de référence est le carbone graphite pur pris sous une pression $P^{\circ}=10^5$ Pa à la température T.

3. Exemples

- La réaction de formation de l'eau liquide à $T = 298$ K s'écrit : $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = 1 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
où $\text{H}_2(\text{g})$ est le gaz parfait pur pris sous $P^{\circ} = 10^5$ Pa à la température $T = 298$ K.
où $\text{O}_2(\text{g})$ est le gaz parfait pur pris sous $P^{\circ} = 10^5$ Pa à la température $T = 298$ K.
- La réaction de formation de l'eau vapeur à $T = 298$ K s'écrit : $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = 1 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
où $\text{H}_2(\text{g})$ est le gaz parfait pur pris sous $P^{\circ} = 10^5$ Pa à la température $T = 298$ K.
où $\text{O}_2(\text{g})$ est le gaz parfait pur pris sous $P^{\circ} = 10^5$ Pa à la température $T = 298$ K.
- La réaction de formation du carbone diamant à $T = 298$ K s'écrit : $\text{C}(\text{graphite}) = 1 \text{C}(\text{diamant})$

où C(graphite) est le carbone graphite pris sous une pression $P^{\circ} = 10^5$ Pa à la température $T = 298$ K.

Remarques :

- La réaction $\text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{l})$ n'est pas une réaction de formation, car $\text{CO}(\text{g})$ n'est pas un corps simple.
- Il est nécessaire de préciser dans quel état physique est le corps obtenu.

Écrire la réaction de formation de H_2O (liq), I_2 (gaz), $\text{CaCO}_3(\text{s})$ à 298K

4. Enthalpie standard de formation

Grandeurs standard de formation

L'enthalpie standard de formation $\Delta_f H^{\circ}$ d'une espèce physico-chimique est la grandeur standard $\Delta_f H^{\circ}$ associée à la réaction de formation.

Remarque :

I • Il est clair que, compte tenu de la définition adoptée, l'enthalpie standard de formation d'un **corps pur simple** prend une valeur nulle à une température T où l'élément qui le constitue

est pris dans son état standard de référence.

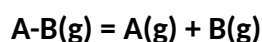
Ainsi l'enthalpie standard de référence du dioxygène ou du carbone graphite sont nulles à toute température. Mais le trioxygène O₃ (ou ozone), forme « peu stable » de l'oxygène, a une enthalpie standard de réaction positive. De même pour l'enthalpie standard de formation de l'oxygène atomique.

De même, l'enthalpie standard de formation de l'étain liquide à T = 2000 K est nulle. Mais celle-ci n'est pas nulle à une température inférieure à 505 K : elle est égale à l'enthalpie de fusion du solide stable à cette température.

V. Autres enthalpies de réactions utiles

1- Enthalpie standard de dissociation de liaison

L'enthalpie standard de dissociation de la liaison A-B, souvent appelé enthalpie standard de liaison, notée $\Delta_{\text{dis}} H^\circ(T)$, est l'enthalpie standard de la réaction d'équation :



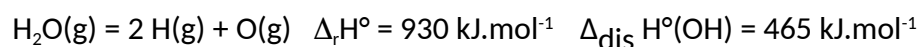
A et B pouvant être des atomes ou des groupes d'atomes. **A-B, A et B sont nécessairement à l'état gazeux.**

Ainsi définie, **l'énergie de liaison est positive** (endothermique). Cette définition ne s'applique qu'à une rupture homolytique (ce qui n'est pas aisé pour O-H très polarisée par exemple).

Pour une même liaison, on fait une moyenne des valeurs rencontrées dans les différents composés comportant plusieurs liaisons A-B.

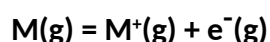
Dans le cas de AB_q $\Delta_{\text{dis}} H^\circ(T) = 1/q \Delta_f H^\circ$ de la réaction AB_q(g) = A(g) + qB(g)

Soit la réaction d'atomisation en phase gaz de l'eau :

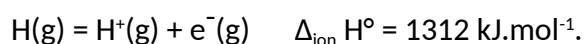


2- Enthalpie standard d'ionisation

L'enthalpie standard d'ionisation d'une espèce M (atome ou ion), notée $\Delta_{\text{ion}} H^\circ(T)$, est l'enthalpie standard de la réaction d'équation :



M, M⁺ et e⁻ sont nécessairement gazeux car on doit pouvoir négliger les interactions entre constituants.

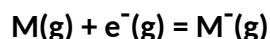


L'énergie d'ionisation est toujours positive.

On définit aussi les énergies de deuxième ionisation ...

3- Enthalpie standard d'attachement électronique

L'enthalpie standard d'attachement électronique d'une espèce M (atome ou ion), notée $\Delta_{\text{att}} H^\circ(T)$, est l'enthalpie standard de la réaction d'équation :



M, M^- et e^- sont nécessairement gazeux

L'affinité électronique AE d'une espèce est l'opposée de l'énergie interne standard d'attachement électronique, c'est l'énergie libérée lors de l'attachement d'un électron.

On définit aussi des réactions

- d'atomisation quand une substance est séparée en ses atomes constitutifs à l'état gazeux
- de combustion quand on fait réagir un équivalent de la substance avec le dioxygène.

VI. Calcul des enthalpies standard de réaction - Loi de Hess

1. Illustration

Considérons la transformation d'équation (R) ci-dessous :

(R)	$C(\text{gr}) + CO_2(g) = 2CO(g)$	$(R) = 2(R1) - (R2)$
(R1)	$C(\text{gr}) + 1/2O_2(g) = CO(g)$	$\otimes 2$
(R2)	$C(\text{gr}) + O_2(g) = CO_2(g)$	$\otimes (-1)$

Elle peut s'exprimer sous forme de combinaison linéaire des équation (R1) et (R2).

$$(R) = 2(R1) - (R2)$$

Par définition de l'enthalpie standard de réaction,

$$\Delta_r H^\circ(R) = 2h_m^\circ(CO) - h_m^\circ(C_{(\text{gr})}) - h_m^\circ((CO_2)_g)$$

et

$$\Delta_r H^\circ(R1) = h_m^\circ(CO) - h_m^\circ(C_{(\text{gr})}) - 1/2h_m^\circ((O_2)_g)$$

$$\Delta_r H^\circ(R2) = h_m^\circ(\text{CO}_2) - h_m^\circ(\text{C}_{(\text{gr})}) - h_m^\circ(\text{O}_2)_g$$

On voit que $\Delta_r H^\circ(R) = 2\Delta_r H^\circ(R1) - \Delta_r H^\circ(R2)$

Pour calculer l'enthalpie d'une réaction quelconque, on peut faire des combinaison linéaires de différentes réaction : on applique la loi de Hess.

2. Énoncé

Soit une réaction (R), combinaison linéaire d'équations (Rk) :

$$(R) = \sum_k \alpha_k \cdot (Rk)$$

On peut montrer, à partir de la définition des grandeurs standard de réaction, que pour toute grandeur extensive Z et en particulier pour l'enthalpie H:

$$\Delta_r H^\circ(R) = \sum_k \alpha_k \times \Delta_r H^\circ(k)$$

En particulier, comme dans les tables de thermodynamique, on trouve **les grandeurs standard de formation**, on considère que pour toute réaction chimique, on peut décomposer les réactifs en leurs corps simples dans leur état standard de référence à T puis on les ré-associe pour former les produits.

Pour la réaction précédente : $\text{C}(\text{gr}) + \text{CO}_2(\text{g}) = 2\text{CO}(\text{g})$

Généralisation : **Loi de Hess à partir des grandeur de formation**

$$\Delta_r H^\circ(R) = \sum_i \nu_i \cdot \Delta_f H^\circ(i)$$

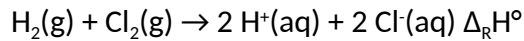
où $\Delta_f H^\circ(i)$ est l'enthalpie molaire de formation du constituant i et ν_i le coefficient stœchiométrique qui lui est associé.

On peut réaliser le même type de raisonnement pour déterminer les enthalpies standard de réaction avec les enthalpies standard de combustion (cf exemple 1) ou les enthalpies standard de liaison.

3. Retour sur la grandeur de formation d'un ion

La formation des ions en solution aqueuse s'écrit à partir des corps simples constitutifs pris dans leur état standard de référence.

Exemple



$$\text{Avec } \Delta_R H^\circ = 2(\Delta_f H^\circ(\text{H}^+(\text{aq})) + \Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-(\text{aq})))$$

Comme une solution est électriquement neutre, on a toujours deux enthalpies de formation d'ions. On a donc besoin d'une nouvelle convention pour un ion, pour en déduire celle des autres.

On choisit $\Delta_f H^\circ(\text{H}^+(\text{aq})) = 0$ quelque soit la température

VII. Effet thermique en réacteur monobare adiabatique

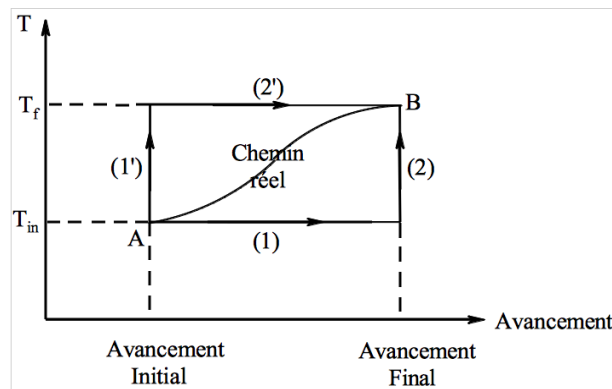
1. Principe

On s'intéresse à une **transformation adiabatique isobare**. Le premier principe de la thermodynamique permet d'écrire :

$$\Delta H = Q_p = 0 \text{ J}$$

Dans le cas où la réaction chimique est exothermique (respectivement endothermique), on s'attend à une augmentation de la température du système (respectivement une diminution).

Dans le cas d'une réaction exothermique, on appelle **température de flamme** la température atteinte par le système lors d'une transformation isobare adiabatique. Pour calculer $\Delta \xi$ à partir de T_f ou T_f à partir de $\Delta \xi$, on peut envisager n'importe quel chemin entre l'état initial et l'état final, ΔH étant indépendant du chemin suivi. En pratique, suivant les données thermodynamiques dont on dispose, on a le choix entre deux chemins particuliers :

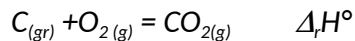


La transformation (1) + (2) :

- On considère en premier lieu une évolution de la composition du système à température fixée ($T = T_{in}$) ;
- On considère en second lieu une élévation de la température du système à composition fixée ($\xi = \xi_f$). On tient compte à cet effet de **TOUS les constituants présents dans le système**, c'est-à-dire les produits obtenus et les réactifs restants à l'issue de la transformation (1) ainsi que les espèces ne participant pas à la réaction.
- La transformation (1') + (2') :
 - On considère en premier lieu une élévation de la température du système à composition fixée ($\xi = \xi_{in}$). On tient compte à cet effet de **TOUS les constituants présents dans le système**, c'est-à-dire les réactifs ainsi que les espèces ne participant pas à la réaction.
 - On considère en second lieu une évolution de la composition du système à température fixée ($T = T_f$) ;

2. Exemple

On s'intéresse à la réaction de formation du dioxyde de carbone, réalisée grâce au dioxygène de l'air réagissant avec du charbon chauffé à 500°C :



Initialement, le dioxygène et le carbone sont introduits en proportions stœchiométriques. On suppose la transformation isobare et adiabatique.

Déterminer T_f

Données :.

- $\Delta_r H^\circ = -394,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$;
- $C_{p,m}^\circ(CO_2) + 4.C_{p,m}^\circ(N_2) = a$ avec $a = 155,8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.