

APPLICATIONS DU 1^{ER} PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

Comme nous l'avons déjà vu dans le chapitre précédent, certains objectifs de la partie du programme intitulée « Transformations chimiques de la matière : aspects thermodynamique et cinétique » sont les suivants :

- utiliser les diagrammes isobares de mélanges binaires pour interpréter les techniques de séparation
- appliquer les deux principes de la thermodynamique à la transformation physico-chimique.

Dans ce chapitre, on va commencer à répondre au deuxième de ces objectifs ; plus précisément aux applications du 1^{er} principe en thermochimie, en particulier à l'étude des transferts thermiques mis en jeu lors de transformations physico-chimiques.

I Variation des fonctions d'état et grandeurs de transfert lors d'une transformation

Rappels du chapitre précédent :

- L'état du système est caractérisé par des grandeurs d'état ; ces grandeurs peuvent être extensives ou intensives.
- Lors de l'étude, le système ne reste pas inerte, il va subir une(des) transformation(s).

Une transformation correspond au passage du système d'un état initial (EI) vers un état final (EF). Elle entraîne des modifications des grandeurs de description du système.

Variation d'une fonction d'état

Lorsqu'un système passe d'un état 1 à un état 2, la valeur d'une fonction d'état X varie : sa variation est notée ΔX tel que :

La valeur de X ne dépend que de l'état ; ainsi la valeur de ΔX ne dépend que des états 1 et 2 et est **indépendante de la nature de la transformation**, i.e. du « chemin suivi » entre les états 1 et 2.

Au cours d'une transformation élémentaire, la *variation élémentaire* d'une fonction d'état X est notée dX . dX est une différentielle exacte. Si X s'exprime en fonction de variables d'état z_i , alors :

Grandeur de transfert

Lors d'une transformation, le système échange avec le milieu extérieur de l'énergie, sous forme de travail W ou de transfert thermique Q . Ce sont des *grandeurs de transfert*.

Ces grandeurs de transfert dépendent de la nature de la transformation.

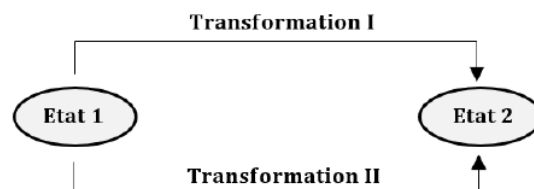
Au cours d'une transformation élémentaire, la *quantité élémentaire* d'une grandeur de transfert est notée avec la lettre δ : il ne s'agit pas d'une différentielle exacte. On note ainsi

δW : travail élémentaire δQ : transfert thermique élémentaire

Transformation élémentaire :



Transformation finie :



II Premier principe de la thermodynamique

II.1 Énoncé

Énoncé : 1^{er} principe de la thermodynamique :

L'énergie interne est l'équivalent de l'énergie mécanique au niveau microscopique, elle correspond à la somme de l'énergie cinétique microscopique et des énergies potentielles d'interaction des entités constitutives du système.

Unité de U :

Énoncé du 1^{er} principe dans le cas d'une transformation élémentaire :

II.2 Expression du travail

Soit un système subissant une transformation élémentaire ; le travail reçu comporte alors 2 termes :

- Travail des forces de pression :
- Travail des autres forces, appelé *travail utile* :

Alors $\delta W =$

Remarque : très souvent, $\delta W_u = 0$

II.3 Enthalpie

Définition : enthalpie du système

Unité de H :

Variation de H dans le cas d'une transformation élémentaire :

Cas d'une transformation isobare

$P = \text{cste}$; alors dans le cas d'une transformation élémentaire :

III Grandeur molaire partielle et grandeur de réaction

III.1 Définition

Définition : Grandeur molaire partielle

Soit un système composé de constituants physico-chimiques A_i (de quantité de matière n_i).

Soit X une fonction d'état *extensive* du système

Unité de X_i :

Exemples :

Remarque 1 : X_i dépend a priori :
- de T et P
- de la nature de A_i
- de la composition du système (nature et proportions des autres constituants)

Remarque 2 : cas du corps pur

Soit un système ne contenant qu'un seul constituant physico-chimique A , de quantité de matière n_A . Soit X une fonction d'état extensive. On définit alors :

III.2 Expression de la variation de X

Soit un système composé de constituants physico-chimiques A_i (de quantité de matière n_i). Soit X une fonction d'état extensive ; on choisit comme variables d'état la température T , la pression P et les quantités de matières n_i .

Alors lors d'une transformation élémentaire, la variation de X s'écrit :

III.3 Relation d'Euler

Énoncé : relation d'Euler

Soit un système composé de constituants physico-chimiques A_i (de quantité de matière n_i). Soit X une fonction d'état extensive et X_i les grandeurs molaires partielles associées

Exercice d'application

On dispose d'un volume $V = 1,000 \text{ L}$ d'alcool de grain (obtenu par distillation) : mélange d'éthanol (composé 1) et d'eau (composé 2) de fraction massique en éthanol : $w_1 = 0,96$.

On souhaite obtenir, par dilution, de la vodka : mélange d'éthanol et d'eau de fraction massique en éthanol $w'_1 = 0,56$.

1. Quel volume d'eau V_{eau} faut-il ajouter à V ?
2. Quel volume de vodka obtient-on à la fin ?

Données :

Constituant	Masse molaire (g.mol^{-1})	Volumes molaires partiels (mL.mol^{-1})		
		Alcool de grain	Vodka	Eau pure
Éthanol	46,1	58,0	56,1	
Eau	18,0	14,6	17,1	18,0

III.4 Grandeur de réaction

III.4.a Définition

Définition : Grandeur de réaction

Soit un système fermé, composé de constituants physico-chimiques A_i (de quantité de matière n_i) et siège d'une transformation d'équation bilan $\sum \nu_i A_i = 0$ et caractérisée par un avancement ξ .

Soit X une fonction d'état *extensive* du système

Unité de $\Delta_r X$:

Exemples :

Remarque : $\Delta_r X$ dépend a priori :
 - de T et P
 - de la nature de A_i
 - de la composition du système (nature et proportions des autres constituants)

III.4.b Expression en fonction des grandeurs molaires partielles

Soit un système fermé, composé de constituants physico-chimiques A_i (de quantité de matière n_i) et siège d'une transformation d'équation bilan $\sum \nu_i A_i = 0$ et caractérisée par un avancement ξ .

Soit X une fonction d'état extensive du système.

IV État standard et grandeurs d'état standards

IV.1 État standard d'un constituant physico-chimique

Définition : État standard d'un constituant physico-chimique

On appelle **état standard d'un constituant physico-chimique à la température T**

- Constituant en phase condensée (solide ou liquide) :
- Constituant gazeux :
- Constituant soluté :

Un état standard est défini pour chaque température. Il peut être réel ou hypothétique.

Exemples :

IV.2 Grandeurs d'état standards

Définition : grandeur d'état standard : valeur d'une grandeur d'état lorsque tous les constituants sont dans leur état standard.

On définit donc ainsi :

- Fonctions d'état standard :
- **Grandeur molaire partielle standard** : notation : X_i°

Exemples :

- **Grandeur standard de réaction** : notation : $\Delta_r X^\circ$

$$\Delta_r X^\circ = \left(\frac{\partial X}{\partial \xi} \right)_{T, P=P^\circ} = \left(\frac{\partial X^\circ}{\partial \xi} \right)_T$$

$$\Delta_r X^\circ = \sum \nu_i X_i^\circ$$

Exemples :

$\Delta_r X$, comme X_i , dépend a priori de T, P et de la composition du système. En revanche X_i° et $\Delta_r X^\circ$ ne dépendent que de la température : $X_i^\circ(T)$, $\Delta_r X^\circ(T)$.

Remarque : cas particulier de l'enthalpie : H ne dépend (presque) pas de P ; l'enthalpie de réaction $\Delta_r H$ et les enthalpies molaires partielles H_i ne dépendent presque que de T. On a alors :

$$\Delta_r H(T) \approx \Delta_r H^\circ(T)$$

$$H_i(T) \approx H_i^\circ(T)$$

V. Enthalpies standard de réaction pour des réactions particulières

V.1. Loi de Hess

Les enthalpies standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ ne sont pas toutes indépendantes.

Raisonnement sur un exemple :

Plus généralement :

Loi de Hess :

Si l'équation bilan d'une réaction (R) peut s'écrire comme la combinaison linéaire de réactions (R_k), alors l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ de (R) est égale à la combinaison linéaire des enthalpies standards de réaction $\Delta_r H^\circ_k$ des réactions (R_k), affectées des mêmes coefficients :

Conséquences : si l'on dispose d'une base de données regroupant les enthalpies standard de réaction de réactions caractéristiques, on pourra calculer l'enthalpie standard de n'importe quelle réaction.

V.2. Enthalpie standard de formation d'un constituant physico-chimique

V.2.a. État standard de référence d'un élément chimique

Définition : État standard de référence d'un élément chimique

On appelle **état standard de référence d'un élément chimique** à la température T

Exemples :

Rq : ne pas confondre : état standard d'un **constituant physico-chimique** (réel ou hypothétique)
état standard de référence d'un **élément chimique** (toujours réel).

L'état standard de référence d'un élément dépend de la température.

Exemple :

Cas particuliers :

- H, N, O, F, Cl : quelle que soit T, état standard de référence : gaz parfait diatomique $H_{2(g)}$, $N_{2(g)}$, $O_{2(g)}$, $F_{2(g)}$, $Cl_{2(g)}$.
- C : quelle que soit T, état standard de référence : solide sous forme graphite : $C_{(gr)}$ ou $C_{(s)}$.

V.2.b. Réaction standard de formation et enthalpie standard de formation d'un constituant physico-chimique

Définition : Réaction standard de formation d'un constituant physico-chimique

Exemples :

Dans l'équation bilan de cette réaction $\nu_i = 1$ pour le constituant physico-chimique formé.

Définition : Enthalpie standard de formation d'un constituant physico-chimique : c'est l'enthalpie standard de réaction associée à la réaction standard de formation de ce constituant.

Notation : **Enthalpie standard de formation : $\Delta_f H^\circ$** Unité : $J \cdot mol^{-1}$ (comme toutes les enthalpies de réaction).

$\Delta_f H^\circ$ ne dépend que de T ; très souvent, $\Delta_f H^\circ$ est donné à T = 298 K.

Cas des corps simples correspondant à un état standard de référence :

Si un corps simple correspond à l'état standard de référence de l'élément qui le constitue, alors son enthalpie standard de formation est nulle.

Exemple :

V.2.c. Application : calcul d'enthalpies standard de réaction

Raisonnement sur un exemple :

Plus généralement :

Soit une réaction d'équation bilan : $\sum \nu_i A_i = 0$

Alors son enthalpie standard de réaction est égale à :

V.3. *Energie de liaison*

Définition : Énergie de liaison

Notation : $\Delta_{\text{dis}}H^\circ(\text{AB})$ ou D_{AB}

unité : J.mol⁻¹

$\Delta_{\text{dis}}H^\circ > 0$.

$\Delta_{\text{dis}}H^\circ$ ne dépend (presque) pas de T.

Exemples :

Application : calcul d'enthalpies standard de réaction

Raisonnement sur un exemple :

V.4. Autres enthalpies standard de réaction

Enthalpie standard d'ionisation

Définition : L'enthalpie standard d'ionisation d'un atome M est l'enthalpie standard de réaction de la réaction d'équation-bilan :

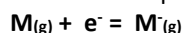


Notation : $\Delta_{\text{ion}}H^\circ$ unité : J.mol⁻¹.

$\Delta_{\text{ion}}H^\circ > 0$.

Enthalpie standard d'attachement électronique

Définition : L'enthalpie standard d'attachement électronique d'un atome M est l'enthalpie standard de réaction de la réaction d'équation-bilan :

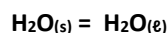


Notation : $\Delta_{\text{ele}}H^\circ$ unité : J.mol⁻¹.

Changements d'état

L'enthalpie standard de changement d'état, ou chaleur latente de changement d'état, est l'enthalpie standard de réaction associée à la transformation physique traduisant ce changement d'état.

Exemple : Chaleur latente de fusion de l'eau : enthalpie standard de réaction de la réaction produisant 1 mole de H₂O_(l) à partir d'1 mole de H₂O_(s).

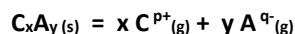


Notation : $\Delta_{\text{fus}}H^\circ$ ou L_{fus} unité : J.mol⁻¹.

On observe : $L_{\text{fus}} > 0$ $L_{\text{vap}} > 0$ $L_{\text{sub}} > 0$

V.5 Application : calcul d'une énergie réticulaire

Def : l'énergie réticulaire d'un solide ionique C_xA_{y(s)} est l'enthalpie standard de réaction de la réaction au cours de laquelle 1 mole de ce solide est décomposée en ses ions (gazeux).



Notation : $\Delta_{\text{ret}}H^\circ$ ou E_{ret} unité : J.mol⁻¹

$\Delta_{\text{ret}}H^\circ > 0$.

À partir des données suivantes, calculer l'énergie réticulaire du chlorure de sodium NaCl.

Données :

Enthalpies standard de réaction à 298 K (en kJ.mol⁻¹) :

$\Delta_f H^\circ(\text{NaCl}_{(s)})$	$\Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{Na})$	$D(\text{Cl}_2)$	$\Delta_{\text{ion}} H^\circ(\text{Na})$	$\Delta_{\text{ele}} H^\circ(\text{Cl})$
-411,2	107,3	240	496	-349

État standard de référence à 298 K : Na : Na_(s) Cl : Cl_{2(g)}

VI. Effets thermiques

VI.1. Variation avec la température

VI.1.a. Capacités thermiques

Soit un système composé de constituants A_i , de nombre de moles n_i .

On définit pour **le système** :

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, \xi} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, n_i} \quad \text{capacité thermique à pression constante du système.}$$

Cette grandeur est **extensive**. Unité : J.K^{-1}

On définit également la grandeur standard correspondante : $C_p^\circ = \left(\frac{\partial H^\circ}{\partial T} \right)_\xi = \left(\frac{\partial H^\circ}{\partial T} \right)_{n_i}$

Comme H ne dépend (presque) pas de P : $C_p \approx C_p^\circ$

On définit pour **chaque constituant** :

$$C_{p_i}^\circ = \frac{dH_i^\circ}{dT} \quad \text{capacité thermique molaire standard à pression constante du constituant } A_i.$$

Cette grandeur est **intensive**. Unité : $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

C'est une grandeur molaire partielle :

On a alors la relation d'Euler suivante :

VI.1.b. Approximation d'Ellingham

On étudie les variations de $\Delta_r H^\circ$ avec la température :

De même que H° et H_i° dépendent de la température, $\Delta_r H^\circ$ dépend a priori également de T . Cependant on constate que la variation de $\Delta_r H^\circ$ avec la température est très faible.

On fait donc l'approximation suivante :

Énoncé : Approximation d'Ellingham

VI.2 Effets thermiques en réacteur isobare

VI.2.a Réaction en réacteur isobare et isotherme

Un réacteur isotherme peut être réalisé en plongeant le réacteur dans un bain thermostaté.

Soit un système en réaction chimique dans un réacteur isobare et isotherme.

$T = \text{cste}$ $P = \text{cste}$ On a donc $\Delta H = Q_p$.

Si $\Delta_r H^\circ > 0$, la réaction est dite **endothermique (à pression constante)**.

Si $\Delta_r H^\circ < 0$, la réaction est dite **exothermique (à pression constante)**.

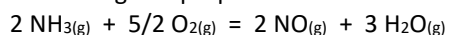
VI.2.b. Température de flamme

On appelle **température de flamme (adiabatique)** d'un système en réaction la température finale du système lorsque la réaction se produit dans un réacteur **adiabatique isobare**.

Un réacteur adiabatique isobare est un **calorimètre**.

Détermination d'une température de flamme sur un exemple :

On mélange en proportions stœchiométriques $\text{NH}_{3(g)}$ et $\text{O}_{2(g)}$ qui réagissent selon l'équation-bilan suivante :



La réaction est totale, se produit de façon adiabatique et à pression constante.

La température initiale du système est $T_0 = 298 \text{ K}$

Calculer la température finale T_f du système.

Données :

Enthalpie standard de réaction à 298 K : $\Delta_r H^\circ = -452,37 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Capacités thermiques molaires standards (en $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) :

$C_p^\circ(\text{NO},g)$	$C_p^\circ(\text{H}_2\text{O},g)$
27,2	34,3

