

TC1 – Applications du 1^{er} principe

1. Systèmes physico-chimiques

1.1. Description d'un système (rappels)

Quelques définitions :

Système : région de l'espace limitée par des frontières réelles ou fictives, fixes ou mobiles.

Milieu extérieur : région de l'espace complémentaire au système.

Système isolé : système qui n'échange pas d'énergie avec le milieu extérieur.

Système adiabatique : système qui n'est siège d'aucun transfert thermique avec le milieu extérieur.

Système ouvert (resp. *fermé*) : système échangeant (resp. n'échangeant pas) de la matière avec le milieu extérieur.

Thermodynamique : science visant à la description macroscopique des systèmes physico-chimiques et de leurs transformations *via* des grandeurs appelées variables d'état.

Grandeur extensive : grandeur qui dépend de la quantité de matière du système (exemple : masse, volume). Elle est définie globalement pour un système et ne dépend pas d'une position (elle ne constitue pas un champ).

Grandeur intensive : grandeur définie en chaque point de l'espace (elle peut constituer un champ scalaire), indépendante de la quantité de matière (exemple : température, pression, masse volumique)

Équation d'état : équation qui relie les variables d'état d'un système (exemple : loi des gaz parfaits)

Phase : région de l'espace dans laquelle les variables intensives sont des fonctions continues de l'espace.

Phase uniforme : phase où les variables intensives sont constantes.

Système homogène : système constitué d'une seule phase.

Système hétérogène : système constitué de plusieurs phases.

Constituant chimique : entité microscopique représentée par une formule chimique.

Constituant physico-chimique : entité chimique associée à une phase. C'est un concept macroscopique.

Remarque : sauf indication contraire, dans tout le cours,

- on se placera dans l'**approximation du gaz parfait** ;
- les phases condensées seront considérées **incompressibles**.

Grandeurs pour la description des systèmes :

- Concentration en quantité de matière :
On la définit en général dans une phase de volume V pour un constituant physico-chimique A présent en quantité n_A dans la phase
- Fraction molaire d'un constituant physico-chimique A au sein d'une phase contenant une quantité totale de matière n_{tot} :

$$[A] = \frac{n_A}{V}$$

$$x_A = \frac{n_A}{n_{tot}}$$

- Pression partielle d'un gaz :
C'est la pression qu'aurait le gaz s'il était seul dans l'enceinte considérée. Dans le cas de mélange idéal $P_A = x_A \cdot P$; loi de Dalton : $P = \sum_k P_k$

- densité :

- pour un gaz, la référence est l'air

$$d = \frac{\rho}{\rho_{air}} = \frac{\bar{M}}{\bar{M}_{air}}$$

Masse molaire moyenne d'un gaz : $\bar{M} = \sum_k x_k M_k$

Étant données les proportions des différents gaz de l'air, $\bar{M}_{air} = 29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

- pour une phase condensée, la référence est l'eau

$$d = \frac{\rho}{\rho_{eau}}$$

Grandeurs molaires partielles

Pour une grandeur extensive quelconque X , on peut définir une grandeur molaire $X_m = \frac{X}{n}$, avec n une quantité de matière. Cette définition est intéressante pour les corps seuls dans leur phase.

Dans le cas de mélanges, on définit une grandeur intensive, appelée grandeurs molaire partielle relative à l'espèce A_k (quantité de matière n_k) :

$$X_k = \left(\frac{\partial X}{\partial n_k} \right)_{T,P,n_{j \neq k}}$$

Théorème d'Euler

$$X = \sum_k n_k X_k$$

Attention ! dans la plupart des cas réels, $X_k^* \neq X_k$ (notation * pour le corps pur)

- *Exemple* : dans un mélange eau-méthanol à 40% (en quantité de matière) de méthanol

$$V_{\text{méthanol}} = 39 \text{ cm}^3/\text{mol} < V_{\text{méthanol}}^* = 40,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

- *Remarque* : pour un mélange de gaz parfait

$$V_i = \left(\frac{\partial \sum_j \left(n_j \frac{RT}{P} \right)}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = \frac{RT}{P} = V_i^*$$

C'est un cas particulier des mélanges dits idéaux (ici dû à l'absence d'interaction entre particules). Il existe des mélanges quasi idéaux de liquides (exemple : toluène-benzène).

1.2. Transformation d'un système

1.2.1. Concepts généraux

Une transformation affecte les grandeurs d'état d'un système. Elle peut se faire entre des états quelconques a priori. On étudie en général des transformations entre états d'équilibre ou des évolutions vers un état d'équilibre.

Équilibre : état du système tel que les variables d'état n'évoluent pas. Il y a égalité des pressions et des températures avec le milieu extérieur. Il y a également équilibre entre les sous-parties du système.

N.B. un système présentant un gradient de T ou de ρ n'est pas à l'équilibre, même s'il n'évolue pas (il est stationnaire, hors équilibre).

Quelques transformations particulières :

- Isobare : P constante (peut être différente de P_{ext})
- Isotherme : T constante (peut être différente de T_{ext})
- Isochore : V constant
- Monobare : $P_{init} = P_{fin}$ ($= P_{ext}$ s'il y a équilibre mécanique aux états extrêmes)
- Monotherme : $T_{init} = T_{fin}$ ($= T_{ext}$ s'il y a équilibre thermique aux états extrêmes)

1.2.2. Réactions chimiques

On peut écrire formellement les bilans de réaction sous la forme :

$$0 = \sum_i \nu_i A_i$$

avec A_i les constituants physico-chimiques et ν_i les nombres stœchiométriques. $\nu_i < 0$ pour les réactifs et $\nu_i > 0$ pour les produits.

Exemple : $0 = 2 \text{NH}_{3(g)} - 3 \text{H}_{2(g)} - \text{N}_{2(g)}$

On définit alors :

- avancement $\xi = \frac{n_i - n_{i0}}{\nu_i}$ en mol
- avancement élémentaire $d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$ en mol
- taux de conversion $\tau_i = \frac{n_{i0} - n_i}{n_{i0}}$ (pour un réactif en particulier). On le note parfois α .

1.2.3. Variations des grandeurs

Pour une transformation élémentaire liée à une réaction chimique, on peut décrire une grandeur extensive X avec deux jeux de variables : (T, P, n_i) ou (T, P, ξ) dans la mesure où les n_i et ξ sont liés. On a alors :

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \sum_i \left(\frac{\partial X}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i$$

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{P, \xi} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial P}\right)_{T, \xi} dP + \left(\frac{\partial X}{\partial \xi}\right)_{T, P} d\xi$$

Du fait de la définition de l'avancement, on en déduit :

$$\sum_i \nu_i X_i = \left(\frac{\partial X}{\partial \xi}\right)_{T, P}$$

Définition : on appelle **opérateur de Lewis** la dérivée partielle par rapport à l'avancement à T et P fixées. On note ΔrX (r pour réaction) :

$$\Delta rX = \left(\frac{\partial X}{\partial \xi}\right)_{T, P}$$

N.B.

- ΔrX est associé à un avancement, lui-même défini par des nombres stœchiométriques : on ne pourra mentionner un opérateur de Lewis qu'après avoir défini clairement l'équation de réaction auquel il est rattaché.
- ΔrX est dimensionné : en unité de X par mole
- $\Delta X = X_{fin} - X_{init} \neq \Delta rX$. Ces deux grandeurs ont des notations proches mais elles n'ont pas la même dimension, ΔX est extensif alors que ΔrX est intensif. On veillera à ne pas confondre les deux.

On note donc :

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{P, \xi} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial P}\right)_{T, \xi} dP + \Delta rX d\xi$$

À T et P fixées, on a :

$$\Delta X = \int_{\xi_{init}}^{\xi_{fin}} \Delta r X d\xi$$

2. Conséquences du premier principe

2.1. Rappel : énoncé

1^{er} principe de la thermodynamique :

Pour tout système fermé subissant une transformation quelconque entre deux états d'équilibre, au cours de laquelle il reçoit du milieu extérieur un travail W des forces non conservatives et un transfert thermique Q , il existe une fonction d'état extensive U appelée énergie interne telle que

$$\Delta U + \Delta E_{méca} = W + Q$$

L'énergie interne U est dimensionnée en Joule.

L'énergie interne est due à l'énergie cinétique microscopique des particules composant le système ainsi qu'aux interactions inter- et intra-moléculaires dans le système.

Définition : enthalpie $H = U + P.V$ (en Joule). C'est une fonction d'état extensive.

2.2. Transformations particulières

Dans la plupart des systèmes qui seront envisagés, $\Delta E_{méca} = 0$: le système ne subit pas de variation d'énergie cinétique ou potentielle. Sauf mention contraire, on ne s'intéresse qu'aux transformations ne faisant pas intervenir de travaux autres que ceux des forces de pression.

La relation se généralise au cas d'une transformation élémentaire pour des états proches de l'équilibre :

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

Pour un système subissant une transformation monobare entre deux états d'équilibre, $\Delta H = Q$.

Démonstration :

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + P_{ext}V_f - P_{ext}V_{init} = \Delta U - W_{pression}$$

$$\text{or } \Delta U = Q + W_{pression}, \text{ d'où } \Delta H = Q.$$

2.3. Capacités calorifiques (aussi appelées capacités thermiques)

Capacité à volume constant : $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$

Pour un système formé d'un seul constituant physico-chimique, il existe son équivalent molaire C_{vm} ou massique c_v .

Capacité à pression constante : $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$

Il existe également son équivalent molaire C_{pm} ou massique c_p .

N.B.

Loi de Joule : pour un gaz parfait, C_v et C_p ne dépendent que de T

Relation de Mayer : pour un gaz parfait $C_p - C_v = n.R$

Pour un corps condensé $C_p \approx C_v (= C)$

3. Grandeurs standard

3.1. État standard

Les énergies sont définies à une constante près. On pose des conventions pour avoir un langage commun.

L'état standard, à une température T , d'un **corps en phase condensé** est l'état de ce corps, considéré pur, dans la même phase, à cette température, sous $P = P^\circ = 1$ bar.

Remarque : un état standard peut être réel ou fictif.

Exemple : l'état standard de l'eau considérée dans un mélange eau-NaCl à -4°C est un état liquide, ce qui est un état fictif.

L'état standard, à une température T , d'un **gaz quelconque** (réel) est l'état du gaz parfait correspondant pur à cette température sous $P = P^\circ = 1$ bar.

Pour les espèces diluées en solution, on choisit souvent un état standard particulier, plus significatif que la référence au corps pur. L'état standard d'un **soluté** à la température T est un état hypothétique. C'est celui du soluté à une concentration $c^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, sous $P^\circ = 1$ bar, admettant un environnement analogue à celui d'une solution infiniment diluée. Physiquement, ceci revient à négliger les interactions soluté-soluté pour une concentration c° .

Remarque : il peut exister plusieurs états standard pour un même corps ; ça dépend des situations. Il faut fixer certains cas.

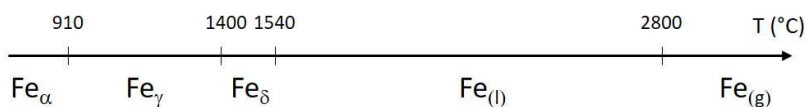
L'**état standard de référence** d'un élément à une température T est l'état standard du corps pur simple contenant cet élément dans sa phase la plus stable à la température considérée.

Font exception les gaz diatomiques dont $T_{eb} < 25^\circ\text{C}$ pour lesquels l'état standard de référence est le gaz parfait correspondant quelle que soit la température, et le carbone dont l'état standard de référence est le carbone graphite quelle que soit la température.

Exemples :

État standard du brome à 298 K : $\text{Br}_{2(l)}$

Etat standard du fer selon T :



3.2. Grandeurs standard de réaction

On appelle grandeur standard X° d'un système cette grandeur X prise pour le système dont tous les constituants sont dans leur état standard à la température d'étude.

Comme dans leur état standard, les constituants physico-chimiques A_i d'un mélange sont considérés comme purs, en divisant par n_i , on obtient les grandeurs molaires standard X_i° .

Propriété : les grandeurs molaires standard X_i° ne dépendent que de T .

Pour un système siège d'une réaction $0 = \sum_i \nu_i A_i$, on définit des grandeurs standard de réaction :

$$\Delta_r X^\circ = \left(\frac{\partial X^\circ}{\partial \xi} \right)_T = \sum_i \nu_i X_i^\circ$$

Les grandeurs standard de réaction ne dépendent que de la température.

Propriétés des grandeurs énergétiques de réaction :

- Énergie interne de réaction

Pour un gaz parfait, on a montré que U ne dépend que de T . pour un corps condensé, l'influence de la pression sur U est négligeable dans les domaines d'étude. On en déduit :

$$U_i(T,P) \approx U_i^\circ(T)$$

$$\text{d'où } \Delta_r U \approx \Delta_r U^\circ$$

- Enthalpie de réaction

Pour un gaz parfait, $H_i = U_i + RT = H_i^\circ$

Pour un corps condensé, $H_i \approx U_i$

On en déduit :

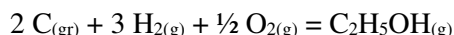
$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r U^\circ + RT \sum_{i_{\text{gaz}}} \nu_{i_{\text{gaz}}}$$

Il vient $\Delta_r H^\circ \approx \Delta_r H$

3.3. Enthalpie standard de formation

Définition : L'enthalpie standard de formation d'un constituant physico-chimique est le $\Delta_r H^\circ$ de la réaction conduisant à ce constituant, avec un nombre stœchiométrique 1, à partir de ces éléments dans leur état standard de référence. On la note $\Delta_r H^\circ_f$ ou $\Delta_f H^\circ$.

Exemple : l'enthalpie de formation de l'éthanol gazeux (à une température donnée) est le $\Delta_r H^\circ$ de la réaction



Par conséquent, le $\Delta_f H^\circ$ d'un corps pur simple correspondant à l'état standard de référence est nul à toute température.

Remarque : par convention $\Delta_f H^\circ(\text{H}^+_{(\text{aq})}) = 0$ à toute température

Loi de Hess : pour une réaction $0 = \sum_i \nu_i A_i$

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ(A_i)$$

Conséquence : si une réaction (R) est combinaison linéaire d'autres réactions (R_k) sous la forme

$$(R) = \sum_k \alpha_k (R_k)$$

alors

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

Intérêt : les valeurs de $\Delta_f H^\circ$ sont tabulées pour de très nombreux constituants. On peut ainsi calculer les $\Delta_r H^\circ$ de toutes les réactions « classiques ».

3.4. Enthalpie standard de dissociation de liaison

Définition : l'enthalpie standard de dissociation de liaison est le $\Delta_r H^\circ$ de la réaction de coupure homolytique de la liaison A–B, en phase gaz : $\text{A–B}_{(\text{g})} = \text{A}\cdot_{(\text{g})} + \cdot\text{B}_{(\text{g})}$. On la note $D_{\text{A–B}}$.

Exemple : $D_{\text{H}_3\text{C–H}} = 425 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ correspondant à la réaction $\text{CH}_{4(\text{g})} = \text{H}_3\text{C}\cdot_{(\text{g})} + \text{H}\cdot_{(\text{g})}$

4. Effets thermiques en réacteur monobare

4.1. Position du problème

On cherche à évaluer les variations de température d'un système siège d'une réaction chimique. On sait que la réaction est une source de variation d'enthalpie (*via* $\Delta_r H$). Pour comprendre les effets thermiques, on travaille sur un système isolé en transformation monobare.

La transformation monobare implique $\Delta H = Q$

Le fait que le système soit isolé implique une transformation adiabatique : $Q = 0$

On a donc

$$\Delta H = 0$$

Ce cas correspond physiquement à des systèmes calorifugés, réacteurs où les échanges thermiques sont nuls ou très faible sur l'échelle de temps de la réaction. Ce cas englobe aussi les réactions rapides de combustion, pour lesquelles la réaction est bien plus rapide que les échanges thermiques avec l'extérieur. Les températures atteintes lors d'explosions peuvent aussi être évaluées ainsi.

4.2. Variation de température et calorimétrie

On considère une réaction $0 = \sum_i \nu_i A_i$ caractérisée par son avancement ξ et son enthalpie de réaction $\Delta_r H^\circ$, ayant lieu en condition adiabatique monobare. On observe au cours de la transformation :

- si $\Delta_r H^\circ < 0$, la température augmente. La réaction est dite **exothermique** ;
- si $\Delta_r H^\circ > 0$, la température diminue. La réaction est dite **endothermique** ;
- si $\Delta_r H^\circ \approx 0$, la température n'évolue pas. La réaction est dite **athermique**.

Il est compliqué de considérer la transformation dans son ensemble, avec deux variables évoluant simultanément (ξ et T), mais comme H est une fonction d'état, sa variation ne dépend pas du chemin suivi lors de la transformation. On scinde la transformation en deux, *via* un chemin fictif :

① réaction isotherme, adiabatique monobare

② évolution de température adiabatique monobare à ξ constant

On a $\Delta H = \Delta H_{\text{①}} + \Delta H_{\text{②}}$ (du fait que H est fonction d'état).

À T et P fixées, $dH = \Delta_r H \cdot d\xi$, d'où

$$\Delta H_{\text{①}} = \int_0^\xi \Delta_r H d\xi \approx \Delta_r H^\circ \cdot \xi$$

À ξ et P fixés, $dH = C_p \cdot dT$, d'où

$$\Delta H_{\text{②}} = C_p \cdot \Delta T$$

où C_p est la capacité thermique du système au début de la transformation ②, *i.e.* le système dans sa composition finale.

Comme $\Delta H = 0$, il vient

$$\Delta T = \frac{-\Delta_r H^\circ \cdot \xi}{C_p}$$

Remarques :

- On retrouve le fait que la variation de température est de signe opposé à l'enthalpie standard de réaction.
- C_p fait intervenir la capacité de tous les constituants du système, y compris les constituant inertes n'apparaissant pas dans l'équation de réaction.
- Des mesures de variations de T permettent d'évaluer des enthalpies de réaction : c'est la calorimétrie.