

LE PREMIER PRINCIPE : GRANDEURS DU SYSTÈME OU DE RÉACTION

Dans un système physicochimique fermé, il y a réorganisation de la matière, sans échange de matière avec le milieu extérieur. L'état du système est caractérisé par des paramètres intensifs (T, P) ou extensifs (V, n_i). Une phase uniforme est un domaine d'espace où tous les paramètres intensifs ont même valeur indépendante du point considéré.

Le système subit en général une transformation monotherme ($T = \text{cst}$), soit isochore ($V = \text{cst}$) soit monobare ($P = \text{cst}$) dans laquelle la matière subit une réorganisation. Nous modélisons avec des réacteurs isothermes/isochores/bares. L'équation-bilan de réaction s'écrit $\sum \nu_i A_i = 0$ avec ν_i coefficient stoechiométrique algébrique. L'avancement de réaction ξ est défini par $n_i(t) = n_i(0) + \nu_i \xi(t) \Rightarrow dn_i = \nu_i d\xi$.

L'état standard d'un constituant à T correspond à ce constituant pur, sans $P^\circ = 1 \text{ bar}$, T et selon son état physique :

- si gaz \rightarrow gaz se comportant comme un G.P.
- si liquide ou solide \rightarrow même état liquide ou solide.
- si soluté \rightarrow état hypothétique de ce soluté à $C^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, les interactions entre solutés étant nulles (dilution infinie). Le système chimique et la réaction chimique standards ne mettent en jeu que des constituants standards. L'état standard de référence d'un élément à T est l'état standard de son état d'aggrégation stable à T .

Le premier principe permet l'étude du bilan énergétique d'un système : $\Delta U = W + Q$.

L'énergie interne d'un système isolé est constante, U est conservative, W et Q sont donc des grandeurs de transfert : $W = -\int P_e dV$ et $Q = \Delta U - W$; l'enthalpie est $H = U + PV$.

Selon la transformation du système physico-chimique :

- isochore : $W = 0$ et $Q_V = \Delta U$
- monobare : $W = -P_e \Delta V$ et $Q_P = \Delta H$

Grandeurs du système (Z extensive)

- molaires (cas d'un corps pur) : $Z = n Z_m^*$ et $Z_m^* = \left(\frac{\partial Z}{\partial n}\right)_{T,P}$
- molaires partielles (cas d'un mélange) : $Z = \sum_i n_i Z_{m,i}$ et $Z_{m,i} = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j}$

- molaires standards (corps pur dans l'état standard) : $Z_m^*(T, P^\circ) = Z_m^\circ(T)$.

Par la suite, nous nous plaçons dans le cas des mélanges idéaux (absence d'interactions nouvelles de mélange) ce qui permet d'approximer grandeur molaire du corps pur et grandeur molaire partielle pour V, U, H .

En outre, l'indépendance vis-à-vis de P donne : $U_{m,i}(T, P) = U_{m,i}^\circ(T)$ et $H_{m,i}(T, P) = H_{m,i}^\circ(T)$.

Pour un système en réaction chimique à T fixée :

$$U \approx \sum_i (n_{i,0} + \nu_i \xi) U_{m,i}^\circ(T) \quad \text{et} \quad H \approx \sum_i (n_{i,0} + \nu_i \xi) H_{m,i}^\circ(T)$$

Grandeurs de réaction

- L'opérateur de Lewis Δ_r correspond à : $\Delta_r Z = \left(\frac{\partial Z}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \sum_i \nu_i Z_{m,i}$ et $dZ_{T,P} = \Delta_r Z d\xi$
 $\Delta_r Z$ s'appelle grandeur de réaction (intensive).

- L'enthalpie de réaction $\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,P}$ est dans les cas usuels assimilable à l'enthalpie standard de réaction :

$$\Delta_r H(T) = \sum_i \nu_i H_{m,i}^\circ(T)$$

Elle permet de calculer la chaleur de réaction à pression constante :

$$Q_P = \Delta H = \int \Delta_r H d\xi = \xi \Delta_r H(T)$$

- L'énergie interne de réaction $\Delta_r U = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,P}$ est aussi assimilable à l'énergie interne standard de réaction :

$$\Delta_r U(T) = \sum_i \nu_i U_{m,i}^\circ(T)$$

Elle permet de calculer la chaleur de réaction à volume constant :

$$Q_V = \Delta U = \int \Delta_r U d\xi = \xi \Delta_r U(T)$$

$$\text{avec} \quad \Delta_r H(T) - \Delta_r U(T) = \Delta \nu_{\text{gaz}} RT$$

TABULATION DES GRANDEURS DE RÉACTIONS STANDARD

L'enthalpie molaire standard de formation $\Delta_f H_i^\circ(T)$ d'un composé correspond à l'enthalpie standard $\Delta_r H_i^\circ(T)$ de la réaction de formation d'une mole de ce composé à partir de ses éléments constitutifs pris dans leur état standard de référence à T.

Par convention : $\Delta_f H^\circ = 0 \quad \forall T$ pour un corps simple.

On déduit alors les $\Delta_f H^\circ$ d'un corps composé par mesures directes calorimétriques, ou par méthode des cycles.

L'enthalpie molaire standard de changement d'état correspond à l'énergie thermique échangée lors du passage d'une mole d'un corps pur de la phase 1 à la phase 2, sous T et P° fixées.



On tabule les enthalpies standard de fusion (S→L), de vaporisation (L→V) et de sublimation (S→V) notées respectivement $\Delta_{fus} H^\circ$, $\Delta_{vap} H^\circ$, $\Delta_{sub} H^\circ$.

L'enthalpie standard d'une réaction quelconque se déduit de la méthode des cycles :

• 1^{ère} loi de Hess :
$$\Delta_r H_i^\circ(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ(T)$$

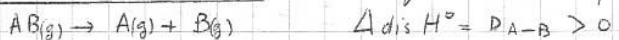
• Loi de Kirchhoff :
$$\frac{d \Delta_r H_i^\circ(T)}{dT} = \Delta_r C_p^\circ = \sum_i \nu_i C_{p,m,i}^\circ$$

Attention à la discontinuité lors d'un changement d'état d'un constituant.

L'énergie interne standard d'une réaction se déduit de la relation :

$$\Delta_r H_i^\circ(T) - \Delta_r U_i^\circ(T) = RT \Delta \nu_{gaz}$$

L'énergie d'une liaison covalente est l'énergie nécessaire pour rompre cette liaison en atomes gazeux :

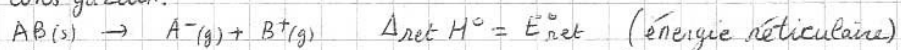


Une réaction d'atomisation ($\Delta_{ato} H^\circ$) consiste à décomposer une molécule polyatomique gazeuse en tous ses atomes à l'état gazeux.

Par un nouveau type de cycle, on peut déduire les enthalpies de réaction d'une réaction quelconque :

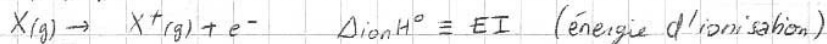
• 2^e loi de Hess :
$$\Delta_r H_i^\circ(T) = - \sum_i k_i D_i \quad (k_i \text{ nombre algébrique de liaisons de type } i)$$

L'énergie d'une liaison ionique est égale à l'enthalpie standard de la réaction de dissociation du cristal ionique en ions gazeux :

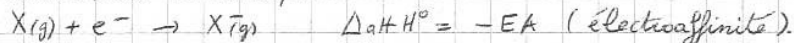


Pour la calculer, on utilise un cycle (de Born-Haber) faisant apparaître :

• enthalpie standard d'ionisation :



• enthalpie standard d'attachement électronique :



Pour une réaction très rapide, le modèle adiabatique permet de calculer la température maximale atteinte :

• réacteurs monobares ($P_e = \text{cst}$) : $Q_p = \Delta H_{\text{sys}} = 0$;

• température de flamme :
$$0 = \underbrace{\Delta H_1}_{\text{réaction à } T_i} + \underbrace{\Delta H_2}_{\text{échauffement des produits de } T_i \text{ à } T_f}$$

Un bilan enthalpique en calorimètre isobare adiabatique permet de mesurer une enthalpie standard de réaction.