

Premier principe appliqué à la transformation chimique

I - Rappels de PTSI

I.A - Système physico-chimique

Définition (Système physico-chimique)

Un système physico-chimique est défini par la donnée des constituants physico-chimique qui le composent.



Outils pour décrire un système physico-chimique

I.B - Réaction et avancement



Modélisation de la transformation chimique

On modélise une transformation chimique par un **ensemble de réactions chimiques** (mais en pratique, ce sera souvent une seule).

A chaque réaction chimique est associée une équation appelée équation de réaction ou équation-bilan qui traduit la réorganisation des atomes observée :

- On appelle **réactifs** les constituants physico-chimique situés à gauche
- On appelle **produits** les constituants physico-chimique situés à droite

L'écriture générale d'une équation est :

$$\sum_r \alpha_r A_k = \sum_p \alpha_p A_p \quad \text{ou} \quad \sum_i \nu_i A_i = 0$$

Les α_r et α_p sont appelés coefficients stoechiométriques.

Les coefficients ν_i sont appelés coefficients stoechiométriques algébriques ($\nu_i = \alpha_i > 0$ si A_i est un produit et $\nu_i = -\alpha_i < 0$ si A_i est un réactif)

Définition (Avancement de réaction)

Remarque

Comme beaucoup de grandeurs, ξ est associé à l'écriture choisie pour l'équation-bilan. Or, il existe une infinité d'équation-bilan pour une réaction!
⇒ on précisera TOUJOURS l'équation-bilan avant de parler d'avancement.



Outil : le tableau d'avancement

Remarque

Dans le tableau d'avancement volumique (à privilégier si toutes les espèces sont dissoutes), on fait apparaître l'**avancement volumique** : $x = \frac{\xi}{V}$

II - Variation d'enthalpie lors d'une réaction chimique



L'objectif de ce chapitre est de savoir répondre à l'une des deux questions suivantes (selon les cas) :

- ▷ Quel transfert thermique est échangé lors d'une transformation chimique isotherme et isobare (ou $\{ \text{monobare } +P_i = P_f = P_{ext} \}$) ?
- ▷ Quelle température est atteinte à la fin d'une transformation chimique adiabatique et isobare (ou $\{ \text{monobare } +P_i = P_f = P_{ext} \}$) ?

Pour répondre à ces questions, il faut pouvoir exprimer la variation d'enthalpie due à la réaction chimique.

II.A - Enthalpie de réaction

Définition (Enthalpie de réaction)

Remarque

II.B - Enthalpie standard de réaction

Définition (Etat standard)

On appelle état standard associé à un constituant physico-chimique un état dans lequel il est **pur**, dans une **phase idéale**, à la pression standard $P = p^\circ = 1 \text{ bar}$ et à la même température que le système réel.

Pour les composants qu'on rencontrera :

Etat physique	Etat standard associé
Gaz (pur ou en mélange)	
Phase condensée (pur ou en mélange)	
Solvant	
Soluté	

Remarques

Les états standards sont fictifs.

Toutes les grandeurs relatives à l'état standard seront noté avec un $^\circ$ en puissance.

Propriété de l'enthalpie standard de réaction

Corollaire : ΔH pour une transformation isobare et isotherme

Démonstration

II.C - Calcul de $\Delta_r H^\circ$

II.C.1 - Etat standard de référence d'un élément chimique

Définition (Etat standard de référence d'un élément chimique)

Rappel

- ▷ élément chimique : caractérisé par son numéro atomique (Z) (ex : oxygène, mais surtout pas dioxygène)
- ▷ corps simple : corps constitué d'un seul élément (ex Fe(s), O₂(g), O₃(g))

Exemple

II.C.2 - Enthalpie standard de formation

Définition (Enthalpie standard de formation)

Propriété de $\Delta_f H^\circ$ des corps simples dans l'ESR de leur élément

Pour les corps simples dans l'état standard de référence de leur élément constitutif, on a

$$\Delta_f H^\circ = 0$$



Application

Ecrire la réaction de formation de $\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{CO}(\text{g})$, $\text{NH}_3(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, $\text{CH}_4(\text{g})$

II.C.3 - Loi de Hess

Loi de Hess ***

Démonstration

**Application - SF1**

Déterminer l'enthalpie standard de réaction de la combustion du méthane en milieu gazeux.

On donne :

	CH ₄ (g)	CO ₂ (g)	H ₂ O (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	-74,8	-393,5	-241,8

Remarque 

Attention à l'état physique ! Si on a $\Delta_f H^\circ$ de H₂O (l), il faut prendre en compte également $\Delta_{vap} H$ (cf TD)

II.D - Bilan**III - Exploitation de l'enthalpie de réaction**

Dans toute cette partie (et dans tous les exercices), on suppose qu'il n'y a pas de travail autre que le travail des forces pressantes.

III.A - Réactions isothermes et isobares**Remarque**

Si la transformation est monobare avec $P_i = P_f = P_{ext}$, les résultats sont les mêmes.



Dans ce cas, on cherche à calculer Q le transfert thermique échangé par le système avec l'extérieur (*toujours en convention récepteur qui est la convention en thermodynamique*)

Méthode - Calculer Q pour une transformation isotherme et isobare



Application - SF2

On considère toujours la combustion du méthane, réalisée ici de façon isobare et isotherme, en milieu gazeux.

Si on considère un système initialement dans les proportions stoechiométriques, avec $n_{CH_4} = 1$ mol, et sachant que la constante d'équilibre de cette réaction est $K^\circ = 520$, déterminer l'énergie libérée à la fin de la réaction.

Vocabulaire

Remarque

Si on considère une réaction exothermique dans le sens direct, elle sera endothermique dans le sens indirect.

III.B - Réactions adiabatiques et isobares

Remarque

Si la transformation est monobare avec $P_i = P_f = P_{ext}$, les résultats sont les mêmes.



Dans ce cas, on cherche la température atteinte à la fin de la transformation.

Définition (Température de flamme)

On appelle température de flamme la température atteinte par le système à la fin d'une transformation chimique adiabatique isobare.

Méthode - Déterminer une température de flamme

Remarque

Attention à ne pas oublier les espèces spectatrices (très fréquemment $N_2(g)$) lors de la phase d'échauffement !

**Application - SF3**

On s'intéresse à la combustion isobare dans les proportions stoechiométriques d'une masse $m = 1$ kg de méthane.

Calculer la température de flamme adiabatique.

On donne :

	CH ₄ (g)	CO ₂ (g)	H ₂ O (g)	O ₂ (g)	N ₂ (g)
$C_{p,m}$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	36	40	34	30	29