

Application du premier principe à la transformation physico-chimique

I) Les transformations d'un système physico-chimique

1) Caractéristiques du système

Définitions :



- Système : corps / matière dans un domaine de l'espace.
- Milieu extérieur : tout le reste

- Système fermé : pas échange de matière du système avec l'extérieur
- Système ouvert : échange de matière avec l'extérieur

- Système isolé : pas d'échange d'énergie avec l'extérieur

- Paramètres du système : ce sont les variables qui caractérisent le système dans un état donné.
 - Paramètres extensifs : qui dépendent de la quantité de matière
 $(m ; m ; V ; \dots)$
 - Paramètres intensifs : indépendants de la quantité de matière
 $(P, T, S_i ; x_i, \dots)$

→ Système homogène : qui contient une seule phase uniforme ;
paramètres intensifs de même valeur en tous points
(même P partout, même T, même ρ_i , ...)

Exemples : • Mélange homogène de gaz

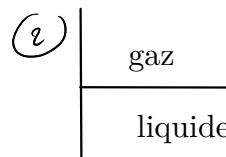
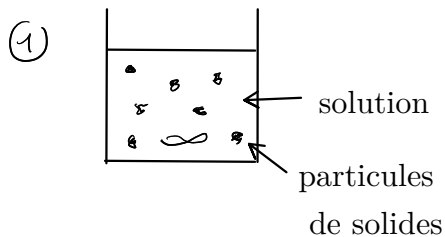
• Solution aqueuse

→ Système hétérogène : non homogène

les paramètres intensifs ne sont pas identiques partout

ou : contient plusieurs phases (même si chaque d'entre elle est homogène)

Exemples :



(3) Emulsion
eau et huile
(chaque gouttelette est une phase distincte)

Une phase peut être composée d'un mélange.

Dans le cas d'un mélange, on définit alors dans chaque phase :

• Phase gazeuse (si G.P.)	$ \begin{aligned} & n_i && \text{quantité de matière du composé } i \\ & x_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} = \frac{n_i}{\sum_i n_i} && \text{fraction molaire de } i \\ & P_i = x_i \cdot P && \text{pression partielle de } i \\ & C_i = \frac{n_i}{V} && \text{concentration molaire de } i \end{aligned} $
------------------------------	---

Avec $\sum_i x_i = 1$ $\sum_i P_i = P$ (totale)

$$\begin{cases}
 PV = nRT & (\text{sur l'ensemble du mélange}) \\
 P_i V = n_i RT & (\text{sur } i \text{ seul})
 \end{cases}$$

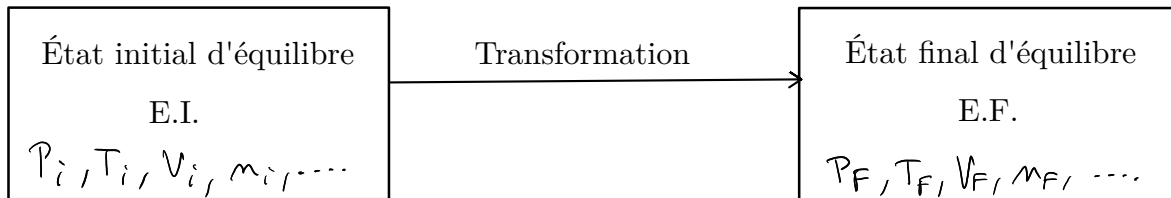
- Phase liquide

$C_i = \frac{m_i}{V}$	Concentration molaire
$\rho_i = \frac{m_i}{V}$	Concentration massique (ou masse volumique)

Densité Pour un gaz : $d_{GP} = \frac{\rho}{\rho_{air}} = \frac{M \text{ masse molaire}}{29 \text{ g/mol}}$ comparé à l'air

Pour un liquide : $d_{Lq} = \frac{\rho}{\rho_{Liq}} = \frac{\rho \text{ masse volumique}}{1000 \text{ g/L}}$ comparé à l'eau

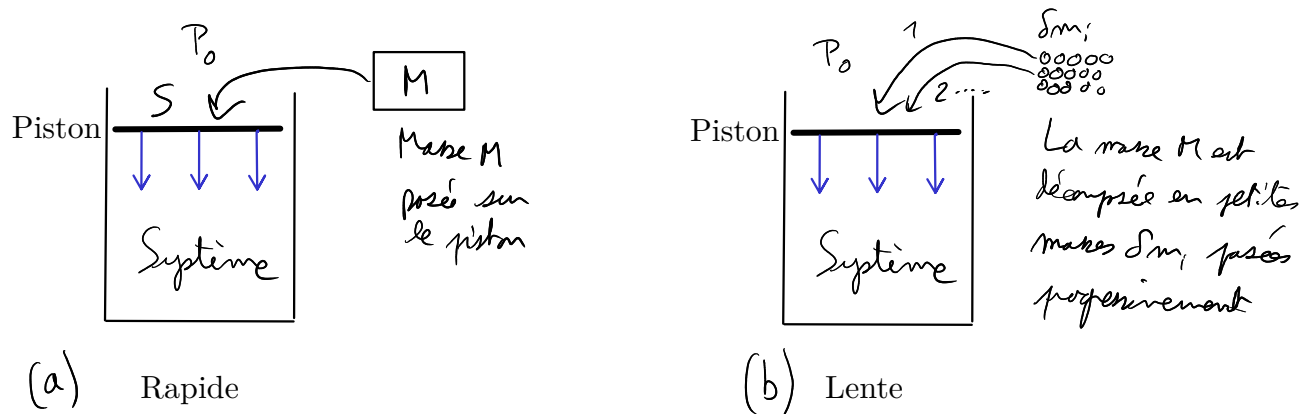
2) Transformation d'un système



La transformation peut être physique (variation de P, T, ...) ou chimique (variation de la composition)

La transformation peut être infiniment lente ou rapide

Exemple



Pour une évolution infiniment lente : Il y a équilibre à chaque instant intermédiaire

→ équilibre de pression si le piston est mobile

donc dans ce cas : $P = P_{ext} \quad \forall t$

→ équilibre de température si les parois sont bonnes conductrices de la chaleur

donc dans ce cas : $T = T_{ext} \quad \forall t$

Remarque : dans l'exemple précédent (a) évolution rapide, on a $P_{ext} = P_0 + \frac{mg}{S} = \text{constante}$

pendant toute la chute du piston, mais $P \neq P_{ext} \quad (P < P_{ext})$

La pression intérieure P ne s'équilibre avec P_{ext} qu'à l'état final

Exemples de transformations usuelles :

→ Transformation **isobare** $P = \text{cte} \quad (\forall t)$

→ Transformation **isotherme** $T = \text{cte} \quad (\forall t)$

→ Transformation **isochore** $V = \text{cte} \quad (\forall t)$

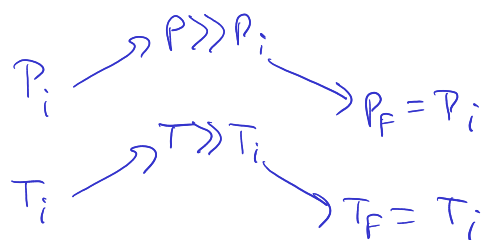
À ne pas confondre avec

→ Transformation **monobare** $P_F = P_i \quad (= P_{ext} \text{ en général})$
(mais P peut varier lors de l'évolution)

→ Transformation **monotherme** $T_F = T_i \quad (= T_{ext} \text{ en général})$
(mais T peut varier lors de l'évolution)

Exemple

Explosion dans atmosphère ambiante



Monobare et monotherme

mais pas isobare ni isotherme



Ne pas confondre adiabatique et isotherme !

C'est même contradictoire !

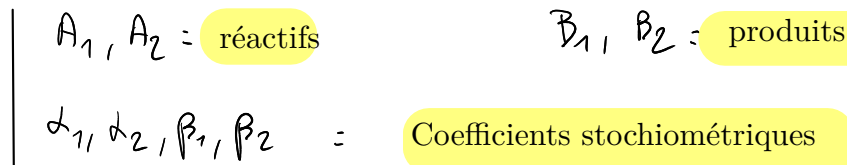
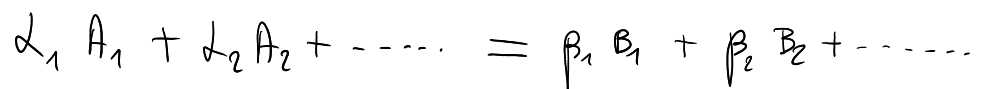
Pour être isotherme, il faut au contraire des parois bonnes conductrices de la chaleur

Au programme cette année (en chimie) :

→ évolutions monobares et monothermes, car les systèmes sont en contact avec l'atmosphère extérieure

→ et parfois évolutions monobares et adiabatique

• Pour une transformation chimique, on note la transformation sous forme d'une réaction chimique avec l'équation bilan entre les espèces chimiques A_i et B_j :



On note les coefficients stochiométriques algébriques :

$v_i = \beta_i > 0$	produits
$v_i = -\alpha_i < 0$	réactifs

On définit alors l'avancement de la réaction ξ :

$$\xi_i = \frac{\Delta m_i}{v_i} = \frac{\overset{\substack{\uparrow \text{ quantité de } i}}{m_i} - m_{i0}}{v_i} \leftarrow \text{quantité de } i \text{ au départ}$$

Entre t et $t+dt$, pour un avancement élémentaire $d\xi$, on peut écrire :

$$d\xi = \frac{dm_i}{\nu_i}$$

soit

$$dm_i = \nu_i \cdot d\xi$$



variation de quantité de matière de i

Exemple

	2CO	$+ \text{O}_2$	$= 2\text{CO}_2$	mélange gazeux
EI (initial)	1	1	0	
intermédiaire	$1-2\xi$	$1-\xi$	2ξ	quantités de matières
EF (final)	$1-2\xi_F$	$1-\xi_F$	$2\xi_F$	

Variation entre t et $t+dt$: $dm_{\text{CO}} = -2 d\xi$

$$dm_{\text{CO}_2} = 2 d\xi$$

Variation de EI à t : $\Delta n_{\text{CO}} = -2 \xi$

$$\Delta n_{\text{CO}_2} = 2 \xi$$

$$\nu_{\text{CO}} = -2$$

$$\nu_{\text{O}_2} = -1$$

$$\nu_{\text{CO}_2} = +2$$

Si la réaction est totale

$$\xi_F = 0,5 \text{ mole}$$

(Réactif limitant = CO)

II) L'état standard

Les tables thermodynamiques ne peuvent pas donner les valeurs de H , U pour tout état.

On définit alors un état standard de référence et on en déduit la valeur des paramètres par rapport à l'état standard.

→ Pression standard : 1 bar Notée P^0

Il n'y a pas de température standard

→ État standard :

- Gaz | Pour un gaz, l'état standard correspond à ce constituant pur sous 1 bar et se comportant comme un gaz parfait à la T choisie.
(pas d'interaction)
- Phase condensée
(liquide ou solide) | L'état standard correspondant à ce constituant pur sous 1 bar et dans la phase considérée.
- Soluté en solution aqueuse | L'état standard correspond à ce constituant sous la concentration $C_0 = 1 \text{ mol/L}$ (*) sous 1 bar, les interactions entre particules solutées étant nulles.

(*) donc non pur(!)

→ On définit aussi l'état standard de référence d'un élément :

L'état standard de référence d'un élément à T est l'état standard de son état d'agrégation correspondant à la phase thermodynamique stable à T .

Etat d'agrégation :

- Gaz
- Liquide
- Solide (2 réseaux cristallins différents sont 2 états d'agrégation différents (exemple pour C : graphite ou diamant))

Exemples à 25°C

- O_2 à 25°C sous un bar $\rightarrow$ stable sous forme gazeuse
- H_2 à 25°C sous un bar $\rightarrow$ gaz
- H_2O à 25°C sous un bar $\rightarrow$ liquide
- Fe à 25°C sous un bar $\rightarrow$ solide
- C à 25°C sous un bar $\rightarrow$ graphite

III) Le premier principe de la thermodynamique. Les fonctions d'état U et H

1) Énoncé du premier principe

U : énergie interne

U est la somme des énergies microscopiques.

$$U = e_c + e_p$$

↑ ↑
énergies cinétiques énergies potentielles
microscopiques microscopiques
(translation-rotation) (interactions, ...)

Premier principe de la thermodynamique, lors d'une transformation, entre EI et EF :

$$\Delta(U + E_m) = W_{i \rightarrow f} + Q_{i \rightarrow f}$$

soit, si l'énergie macroscopique E_m ne varie pas :

$$\Delta U = W_{i \rightarrow f} + Q_{i \rightarrow f}$$

Travail des forces Énergie thermique
non conservatives échangée avec l'extérieur



Attention !

U est une fonction d'état

W et Q ne sont pas des fonctions d'état !!

↳ détaillé en classe

Le premier principe s'écrit entre t et t+dt :

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

$$dU = \text{petite variation de } U \rightarrow \int_i^F dU = [U]_i^F = U_F - U_i = \Delta U$$

$$\delta W = \text{petite quantité de travail} \rightarrow \int_i^F \delta W = W_{i \rightarrow F}$$

2) Expression du travail

Il existe divers types de travaux susceptibles d'intervenir en thermodynamique :

appelés travaux "utiles" $\left\{ \begin{array}{l} \bullet W_p = \text{travail de la force de pression (incontournable en thermo)} \\ \bullet W_m = \text{de l'hélice (si réacteur)} \\ \bullet W_e = \text{électrique (si pile accumulateur thermochimique)} \\ \bullet \dots \end{array} \right.$

Remarque : $W > 0$ si travail reçu par le système

$W < 0$ si travail donné