Chapitre CHIM6 : Application du premier principe

Plan du chapitre :

I. Le premier principe de la thermodynamique

1. ***Énoncé du premier principe***
2. ***Expression du transfert thermique pour une transformation monobare***
3. ***Comparaison entre physique et chimie***

II. Enthalpie standard de réaction $\Delta_r H°$

1. ***Description d'une réaction chimique (rappels de sup)***
2. ***Définition de l'enthalpie de réaction $\Delta_r H$***
3. ***État standard d'un constituant physico-chimique***
4. ***Enthalpie standard de réaction $\Delta_r H°$***

III. Calcul d'une enthalpie standard de réaction

1. ***Loi de Hess et utilisation de cycles thermodynamiques***
2. ***Enthalpie standard de formation, état standard de référence d'un élément***
3. ***Enthalpie standard de dissociation d'une liaison et autres grandeurs thermodynamiques***

IV. Effets thermiques lors d'une transformation monobare

1. ***Les différents cas possibles***
2. ***Expression du transfert thermique causé par une réaction chimique en réacteur isobare isotherme***
3. ***Transformation chimique dans un réacteur adiabatique***

Capacités exigibles :

1. Déterminer une enthalpie standard de réaction à l'aide de données thermodynamiques et/ou de la loi de Hess.
2. Interpréter le signe d'une enthalpie standard de réaction.
3. Prévoir la température atteinte par un système siège d'une transformation physico-chimique supposée monobare et réalisée dans un réacteur modélisé comme adiabatique.
4. Déterminer une enthalpie standard de réaction (exp).

Exercice d'application n°1 : État standard d'un constituant physico-chimique

Donner l'état standard associé à chaque constituant physico-chimique pour les systèmes suivants :

- Mélange 50:50 eau/éthanol dans une enceinte fermée contenant de l'air, sous p = 2 bar et T = 35°C. On suppose qu'il y a aussi des vapeurs d'eau et d'éthanol dans l'enceinte.
- Solution saturée de AgCl(s) (avec les ions constitutifs en solution dans l'eau à C = $1{,}4.10^{-5}$ mol.L^{-1}) sous p = 1 bar et T = 25°C

Exercice d'application n°2 : Réactions de formation

On étudie la réaction : (R) $CH_3COCH_{3(l)} + 4O_{2(g)} = 3CO_{2(g)} + 3H_2O_{(l)}$

- Écrire les réactions de formation de chaque espèce intervenant dans la réaction.
- Montrer que la réaction (R) est une combinaison des différentes réactions de formation.

Exercice d'application 3 : Enthalpies standard de formation et loi de Hess

Calculer le $\Delta_r H°$ de la réaction $CO_{(g)} + Fe_3O_{4(s)} = CO_{2(g)} + 3\ FeO_{(s)}$ à partir des enthalpies standard de formation (cf document 1).

Exercice d'application n°4 : Enthalpies standard de dissociation de liaisons et loi de Hess

Calculer le $\Delta_r H°$ de la réaction $H_2(g) + Cl_2(g) = 2\ HCl(g)$ à partir des enthalpies de dissociation de liaisons (cf document 2).

Exercice d'application n°5 : Enthalpie standard de changement d'état et loi de Hess

- Exprimer $\Delta_{sub}H°$ en fonction de $\Delta_{fus}H°$ et de $\Delta_{vap}H°$ pour une espèce quelconque.
- Exprimer $\Delta rH_2°$ pour la réaction $CO_{(g)} + Fe_3O_{4(l)} = CO_{2(g)} + 3\ FeO_{(s)}$ en fonction de $\Delta_r H_1°$, l'enthalpie standard de la réaction $CO_{(g)} + Fe_3O_{4(s)} = CO_{2(g)} + 3\ FeO_{(s)}$ et de $\Delta_{fus}H°(Fe_3O_4)$

Exercice d'application n°6 : Calcul d'une température de flamme

On étudie la conversion totale du dioxyde de soufre $SO_{2(g)}$ en trioxyde de soufre $SO_{3(g)}$ dans l'air (20% de $O_{2(g)}$ et 80% $N_{2(g)}$) : $2\ SO_{2(g)} + O_{2(g)} = 2\ SO_{3(g)}$ $\Delta_r H° = -197{,}6$ kJ.mol^{-1}

Partant d'un mélange de SO_2 et d'air initialement à 298 K, où les réactifs sont en proportions stœchiométriques, on réalise cette transformation dans un réacteur adiabatique et isobare.

1. Déterminer la température de flamme, c'est-à-dire la température du système dans l'état final ?
2. Même question si l'on utilise du dioxygène pur à la place de l'air. Commenter.

Données : capacités thermiques molaires standards à pression constante

espèces	$O_{2(g)}$	$N_{2(g)}$	$SO_{2(g)}$	$SO_{3(g)}$
$C_{pm}°$ (J.K^{-1}.mol^{-1})	34,2	31,2	51,1	76,6

Exercice d'application n°7 : Détermination d'une enthalpie standard de réaction

On introduit dans un calorimètre adiabatique, 150 mL d'une solution de sulfate de cuivre (II) à 0,200 mol.L^{-1} et on attend l'établissement de l'équilibre thermique : la température se stabilise à T_1 = 17,82 °C. On ajoute rapidement une masse de zinc en poudre égale à 3,2 g initialement à la même température tout en agitant. Le système s'échauffe alors et la température de l'ensemble passe de T_1 = 17,82°C à T_2 = 27,54°C. Explication : Il se produit la réaction totale suivante : $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) = Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$
Déterminer l'enthalpie de réaction correspondante. Commenter.

Données : M(Zn) = 65,4 g.mol^{-1} ; Capacités thermiques :

- *capacité thermique massique de l'eau : c = 4,18 J.K^{-1}.g^{-1}*
- La capacité calorifique du système (calorimètre et mélange réactionnel) est pratiquement confondue avec celle de l'eau qui constitue la solution.

Chapitre 1 : Application du premier principe

Objectif du chapitre : On souhaite étudier les transferts thermiques causés par des réactions chimiques, comme les échauffements par exemple. Pour cela, on aura besoin de deux choses :
→ appliquer le premier principe de la thermodynamique
→ introduire des grandeurs thermodynamiques spécifiques des réactions chimiques

Cadre du cours :
- système fermé (pas d'échange de matière avec l'extérieur)
- transformations monobares

I. Le premier principe de la thermodynamique

1. *Énoncé du premier principe*

Soit un système fermé, de composition *a priori* variable.
Il existe une fonction d'état extensive U appelée énergie interne telle que $E = E_m + U$ (l'énergie totale du système) soit conservative, c'est à dire que sa variation puisse s'écrire : $\Delta E = \Delta E_m + \Delta U = W + Q$

- E_m est l'énergie mécanique (macroscopique) du système : $E_m = E_c + E_p$
- W est le travail reçu par le système
- Q est le transfert thermique (ou chaleur) reçu.

Ces trois grandeurs sont homogènes à des énergies et s'expriment donc en Joules.
En chimie, on réalise souvent une transformation dans un récipient posé sur une table ainsi, la plupart du temps : $\Delta E_m = 0$. On a donc : $\boxed{\Delta U = W + Q}$

2. *Expression du transfert thermique pour une transformation monobare (P_{ext} = constante)*

3. *Comparaison entre physique et chimie*

Physique	**Chimie**
→ système fermé <u>sans</u> réaction chimique n_{total} : nb de moles contenues dans le système n_{total} = constante car système fermé U (T,V) H (T, P) $dU = (\partial U/\partial V)_T\, dV + (\partial U/\partial T)_V\, dT$ $dH = (\partial H/\partial p)_T\, dp + (\partial H/\partial T)_p\, dT$	→ système fermé <u>siège de réaction(s) chimique(s)</u> → n_{total} n'est plus nécessairement une constante Ex : $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ n_{total} $n_1-2\xi$ $n_2-\xi$ $n_3+2\xi$ $n_1 + n_2 + n_3 - \xi$ → on introduit **ξ comme variable supplémentaire** U (T,V, ξ) ; H (T, P, ξ) $dU = (\partial U/\partial V)_{T,\xi}\, dV + (\partial U/\partial T)_{V,\xi}\, dT$ **$+ (\partial U/\partial \xi)_{V,T}\, d\xi$** $dH = (\partial H/\partial P)_{T,\xi}\, dP + (\partial H/\partial T)_{P,\xi}\, dT$ **$+ (\partial H/\partial \xi)_{P,T}\, d\xi$**

II. Enthalpie standard de réaction $\Delta_r H°$

1. *Description d'une réaction chimique (rappels de sup)*

Une **équation de réaction** (ou **équation-bilan**) traduit la **conservation de la matière** lors d'une réaction chimique : elle est **équilibrée** ! Les nombres stœchiométriques (coefficients situés devant chaque entité) permettent d'assurer le même nombre d'atomes et la même charge de chaque côté du signe égal.

Convention de signes pour les nombres stœchiométriques algébriques ν_i (prononcer « nuï ») :

- $\nu_i > 0$ pour un constituant situé à droite du signe =
- $\nu_i < 0$ pour un constituant situé à gauche du signe =

L'avancement molaire ξ (en mol) associé à une équation de réaction permet de déterminer la composition du système en réaction :

Quel que soit le constituant i considéré : n_i (t) =

Exemple :

	$N_{2(g)}$ +	$3\ H_{2(g)}$ =	$2\ NH_{3(g)}$	avancement (en mol)
ν_i				
t = 0				
t				

L'écriture de l'équation-bilan est souvent un choix arbitraire qui ne préjuge pas toujours du **sens effectif de la réaction** :

- $\xi > 0$ pour une réaction dans le sens direct
- $\xi < 0$ pour une réaction dans le sens indirect

2. *Définition de l'enthalpie de réaction $\Delta_r H$*

Soit un système chimique régi par une réaction chimique dont on a défini l'équation-bilan et l'avancement ξ. On appelle **enthalpie de réaction,** notée $\Delta_r H$, la dérivée partielle de l'enthalpie par rapport à l'avancement ξ, à T et P constantes :

$$\Delta_r H(P,T,\xi) = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{P,T}$$

Unité de $\Delta_r H$: J.mol^{-1} (SI) ou kJ.mol^{-1} (usuel)

ATTENTION aux confusions :

- $\Delta H = H_f - H_i$, est une **variation d'enthalpie**, associée à un système, et elle a la même unité que H : le **joule** (J)
- $\Delta_r H = (\partial H/\partial \xi)_{p,\,T}$, est une **enthalpie de réaction**, associée à une réaction chimique (d'où le « r »), et a l'unité de H divisée par une quantité de matière : le **joule par mole** (J.mol^{-1})

3. État standard d'un constituant physico-chimique

L'état standard d'un constituant est signifié par le **symbole « ° ».**
C'est un **état hypothétique** servant à constituer des **tables de données thermodynamiques**.
A chaque constituant physico-chimique d'un système correspond un état standard, qui possède les caractéristiques suivantes :

- La **pression** vaut la « pression standard » **P° =**
- La **température** vaut …
- L'**état physique standard** d'un constituant est tel que **son activité vaut 1.** Il dépend de la nature du constituant considéré :

Nature du constituant A_i	**État standard associé**
Constituant gazeux	
Constituant liquide ou solide, pur ou en mélange	
Solvant (d'une solution)	
Soluté (d'une solution)	

<u>Exercice d'application n°1</u> : État standard d'un constituant physico-chimique

4. Enthalpie standard de réaction $\Delta_r H°$

Soit un système chimique régi par une réaction chimique dont on a défini l'équation-bilan et l'avancement ξ. Lorsque tous les constituants sont dans leur état standard, l'enthalpie de réaction prend alors une valeur appelée **enthalpie standard de réaction**, notée **$\Delta_r H°$**, qui ne dépend plus ni de la pression P (fixée à P°), ni de l'avancement ξ (la composition fixée car tous les constituants sont dans leur état standard) mais qui **dépend UNIQUEMENT de la température**.

Approximation d'Ellingham : on admet que l'enthalpie standard de réaction **$\Delta_r H°$ est indépendante de la température** sur un intervalle de température raisonnable, où aucun constituant ne change d'état physique.

Dans le cadre du programme, cette approximation sera toujours valable et $\Delta_r H°$ sera considérée comme une **constante thermodynamique** (égale à sa valeur tabulée à 298 K) **caractéristique d'une réaction chimique donnée**.

On considérera de plus qu'en dehors des conditions standard : $\Delta_r H \approx \Delta_r H°$

III. Calcul d'une enthalpie standard de réaction

1. *Loi de Hess et utilisation de cycles thermodynamiques*

Loi de Hess : Si une réaction (R) est une combinaison linéaire de réactions (R_k), alors il y a la même combinaison linéaire sur les enthalpies standard de réaction. C'est-à-dire :

si (R) = $\Sigma_k \alpha_k (R_k)$ alors $\Delta_r H°_{(R)} = \Sigma_k \alpha_k \Delta_r H°_{(Rk)}$

Conséquence : une enthalpie standard de réaction se calcule à partir d'enthalpies standard d'autres réactions.

On introduit dans la suite des réactions de référence, les **réactions de formation**, dont les enthalpies standard de réaction, appelées **enthalpies standard de formation**, sont tabulées.

2. *Enthalpie standard de formation, état standard de référence d'un élément*

Pour chaque **élément chimique** du tableau périodique, on peut associer un **état standard de référence**. Il s'agit de l'état du **corps simple** de cet élément **le plus stable à la température T et à la pression standard P° = 1 bar**.

Pour la plupart des éléments, à 25°C, il s'agit de l'état solide.
Exemple : l'état standard de référence de l'élément fer à 25°C est le fer solide : Fe(s)

Exceptions :

Élément	État standard de référence
H	H_2(g) à toute température
O	O_2(g) à toute température
N	N_2(g) à toute température
C	C(graph) à toute température

Élément	État standard de référence
Cl	Cl_2(g) à toute température
Br	Br_2(liq) à toute température
I	I_2(s) à toute température
Hg	Hg(liq) à toute température

- **Réaction de formation d'un constituant physico-chimique**

C'est la réaction dont l'équation-bilan forme ce constituant avec un coefficient +1, à partir de ses éléments constitutifs pris dans leur état standard de référence.

Exemples :
  - réaction de formation de CO_2(g) : C(graph) + O_2(g) = CO_2(g)
  - réaction de formation de H_2O(l) : H_2(g) + 1/2 O_2(g) = H_2O(l)

- **Enthalpie standard de formation $\Delta_f H°$ d'un constituant physico-chimique**

On appelle enthalpie standard de formation d'un constituant physico-chimique, notée $\Delta_f H°$, l'enthalpie standard de réaction de sa réaction de formation (« f » pour formation).

Exemples de valeurs numériques dans le **document 1**.

- **Conséquence importante : L'enthalpie standard de formation d'un corps pur simple correspondant à l'état standard de référence de son élément constitutif est nulle.**
  Exemple : $\Delta_f H°(O_2(g)) = 0$ car c'est le $\Delta_r H°$ de la réaction $O_2(g) = O_2(g)$
  (Dans O_2(g), O est déjà dans son état standard de référence).

Exercice d'application n°2 : Réactions de formation

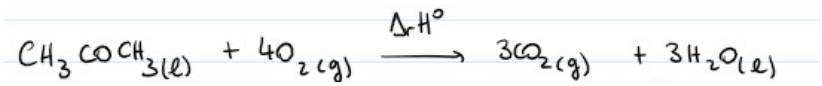
Document 1 : Enthalpie standard de formation $\Delta_f H°$ (kJ.mol^{-1}) à 298 K

	$\Delta_f H°$
diamant	1,9
graphite	0
CO (g)	-110,5
CO_2 (g)	-393,5
Cl^- (aq)	-167,1
HCl (g)	-92,3
Fe (α)	0
FeO (s)	-266,4
Fe_3O_4 (s)	-1119,0
H^+ (aq)	0
H_3O^+ (aq)	-285,8
H_2 (g)	0

	$\Delta_f H°$
N_2(g)	0
NH_3 (g)	-45,9
O_2(g)	0
OH^- (aq)	-230,0
H_2O (l)	-285,8
H_2O (g)	-241,8
Zn (s)	0
Zn (l)	-
Zn (g)	-
ZnO (s)	-350,5

→ Utilisation pour le calcul de n'importe quel $\Delta_r H°$

Toute réaction chimique est une combinaison linéaire des réactions de formation des espèces qui y interviennent.

Retour sur l'exercice d'application n°2 : 

Chaque réaction de formation est multipliée par le nombre stœchiométrique du composé formé. On en déduit alors la principale utilisation de la **loi de Hess** :

Loi de Hess avec les enthalpies de formation : $\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ$

<u>Exercice d'application n°3</u> : Enthalpies standard de formation et loi de Hess

3. Enthalpie standard de dissociation d'une liaison et autres grandeurs thermodynamiques

a) enthalpie standard de dissociation d'une liaison

L'**enthalpie standard de dissociation** de la **liaison AB** , notée D_{AB} ou $\Delta_{dis}H°(AB)$, est le $\Delta_r H°$ de la réaction en phase gaz de rupture de cette liaison (ou réaction d'atomisation) :

A—B(g) = A(g) + B(g)

D_{AB} correspond à l'énergie à fournir pour casser la liaison AB en phase gaz, elle est donc toujours positive : $D_{AB} > 0$

Les liaisons (ex : C-O, C-C, C=O, …) existent dans de nombreux composés, avec des valeurs sensiblement différentes. Donc :

- D_{AB} est une **valeur moyenne**, calculée sur un ensemble de composés comportant cette liaisons
- Les calculs impliquant des enthalpies de liaisons sont souvent **très approximatifs**

Document 2 : Exemples d'enthalpies de dissociation de liaison

Liaison	enthalpie de dissociation $D = \Delta_{diss}H° / (kJ.mol^{-1})$
H-H	436
C-H	416
C-C	356
C=C	598
C≡C	813
O-H	467
C-Cl	327
Cl-Cl	242
H-Cl	428

Remarque : Par abus de langage, les enthalpies standard de dissociation de liaison sont parfois appelées énergie de liaison.

On peut utiliser ces enthalpies pour calculer le $\Delta_rH°$ d'une réaction quelconque.

Méthode : construire un cycle thermodynamique en passant par les atomes seuls à l'état gazeux.

Exercice d'application n°4 : Enthalpies standard de dissociation de liaisons et loi de Hess

Remarque : Et si tous les constituants ne sont pas gazeux ? On utilise les enthalpies standard de changements d'état

b) Enthalpie standard de changement d'état

Il s'agit du $\Delta_rH°$ correspondant à l'équation de changement d'état.
Exemples :

- $\Delta_{vap}H°$ (A(liq)) est le $\Delta_rH°$ de la vaporisation : A(liq) = A(g)
- $\Delta_{sub}H°$ (A(s)) est le $\Delta_rH°$ de la sublimation A(s) = A(g)
-

Exercice d'application n°5 : Enthalpie standard de changement d'état et loi de Hess

Remarque : Il faut faire très attention à **toujours préciser les états physiques** des espèces considérées.

c) Enthalpie standard de combustion

Une combustion est l'oxydation complète d'un combustible par O_2 (le comburant).
Par convention :

- on forme généralement **CO_2(g)** et **H_2O(l)** (sauf si l'énoncé précise qu'on forme H_2O(g))
- le **coefficient stœchiométrique du combustible est toujours de –1** (c'est-à-dire à gauche du signe égal, avec un coef 1)
- le **coefficient de O_2** n'est **pas nécessairement entier**

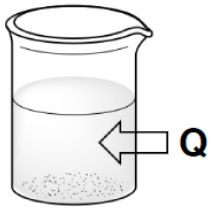
L'enthalpie de combustion d'un combustible, notée $\Delta_cH°$ ou $\Delta_{comb}H°$, est l'enthalpie de réaction de sa réaction de combustion. Les combustions sont toujours exothermiques donc $\Delta_cH° < 0$.

Exemple : Combustion du butane

IV. Effets thermiques en réacteur monobare

1. *Les différents cas possibles*

<u>Cas A : Réacteur non calorifugé et/ou temps longs</u> → transformation monobare et monotherme

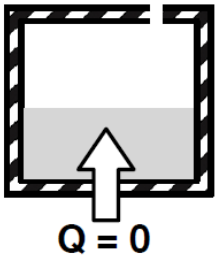


Exemple : un bécher ouvert. Dans ce cas :

- P_{ext} = constante pendant la réaction → **transformation monobare**
- $T_{initiale} = T_{ext}$ et, sans calorifuger, il y a **transfert thermique** avec l'extérieur. Au bout d'un **temps long**, **après le transfert thermique**, le système revient à la température de l'extérieur : $T_{finale} = T_{ext}$ → **transformation monotherme**

L'objectif est alors de **calculer le transfert thermique Q** reçu par le système (Q > 0 si la réaction consomme de l'énergie thermique ; Q < 0 si la réaction libère de l'énergie thermique)

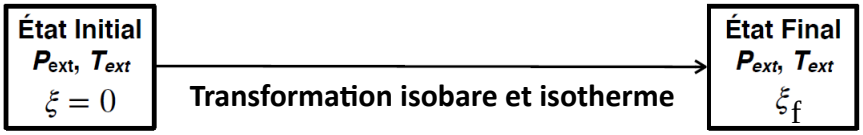
<u>Cas B : réacteur calorifugé et/ou temps courts</u> → transformation monobare et adiabatique



- Réacteur avec une ouverture assurant P_{ext} = constante → **transformation monobare**
- Réacteur avec des **parois calorifugées** (empêchant tout transfert thermique) OU un **temps de réaction très court** pendant lequel les échanges thermiques avec l'extérieur n'ont pas le temps de se faire → **transformation adiabatique**

Si la réaction chimique libère de l'énergie thermique, le système va **s'échauffer**.
Si la réaction chimique **consomme** de l'énergie thermique, le système va **se refroidir**.

2. *Expression du transfert thermique Q_P causé par une réaction chimique en réacteur isobare isotherme*



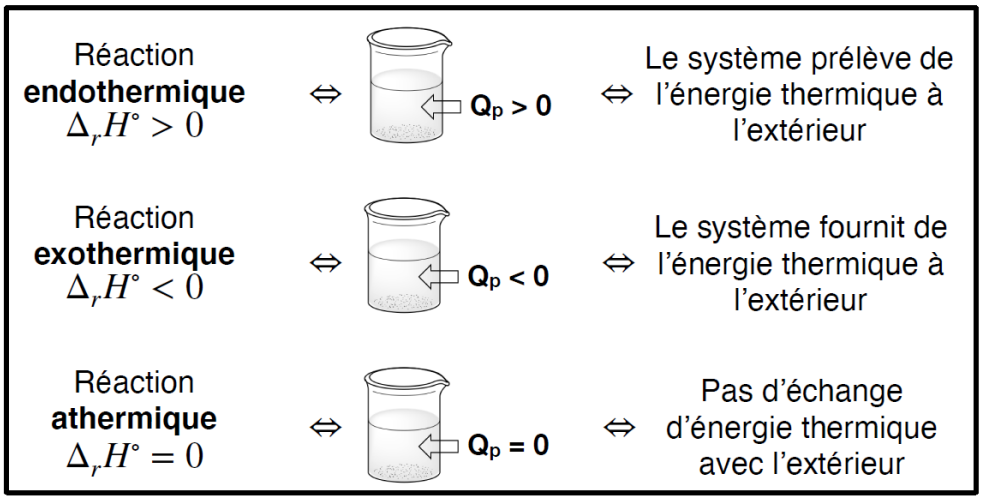
P = P_{ext} = constante
T = T_{ext} = constante

- Différentielle totale de l'enthalpie H(P, T, ξ) :

- Pour une transformation chimique à P et T constantes :

<u>Rappel :</u> pour une transformation monobare (et donc *a fortiori* isobare), $Q_P = \Delta H$ donc $Q_p = \xi_F \Delta_r H°$ pour une transformation chimique isobare isotherme
avec ξ_F positif pour une transformation dans le sens direct.

- Dans le **cas A (réacteur non calorifugé et/ou temps longs)**, il y a **transfert thermique avec l'extérieur : $Q_P \neq 0$**



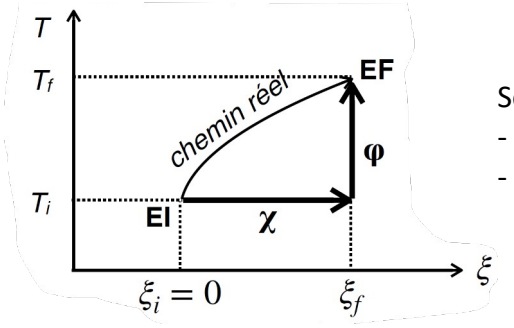
- Dans le **cas B (réacteur calorifugé et/ou temps cours)**, la transformation est **adiabatique ($Q_P = 0$)** et donc le **transfert thermique causé par la réaction est transféré au système** et non à l'extérieur.

  L'objectif est alors soit de calculer la **température finale** du système connaissant le $\Delta_r H°$ de la réaction (c'est le calcul **ultra-classique** dit de « **température de flamme** »), soit de déterminer le $\Delta_r H°$ de la réaction après avoir mesuré la température finale du système (expérience de **calorimétrie**).

3. Transformation chimique dans un réacteur monobare et adiabatique

On étudie le cas d'une transformation chimique :
- monobare (a fortiori, la suite marche aussi si la transformation est isobare)
- adiabatique (soit le système est calorifugé, soit la réaction est très rapide, cf plus haut)

Si la réaction est exothermique, l'énergie libérée échauffe le système chimique en réaction et non l'extérieur. La température du système s'élève.



Soit le **chemin fictif** :
- χ : réaction chimique isotherme à $T_{initiale}$, isobare
- ϕ : élévation de température sans réaction chimique

Méthode générale d'étude de la transformation :

1) Faire un tableau d'avancement :
C'est obligatoire pour déterminer l'avancement final ξ_f de la réaction étudiée et la composition du système à l'état final.
Attention ! ξ_f n'est pas le même si la transformation est totale ($\xi_f = \xi_{max}$) ou si elle est équilibrée ($\xi_f = \xi_{éq}$).

2) **Construire un cycle enthalpique** (C'est obligatoire pour justifier le raisonnement.)

3) **Faire le bilan enthalpique sur le cycle et finir le calcul**

Exercice d'application n°6 : Calcul d'une température de flamme

Exercice d'application n°7 : Détermination d'une enthalpie standard de réaction