

## Chap T-3 : Application du 1<sup>ier</sup> principe à la chimie

- Etude : Exothermicité de la réaction  $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
- Mme BONNEMAISON trouve 5,6 kJ et Mme Kapota 8.4 kJ ???
- Qui a raison ???
  - 
  -
- Il faut introduire des grandeurs intensives
- $\Rightarrow$  Q dépend de l'avancement de la réaction chimique et des quantités introduites... On va donc définir des grandeurs de réaction afin de s'affranchir du problème des CI de manipulation.

# I-Grandeurs intensives

## A- Grandeurs molaires, grandeurs molaires partielles et grandeurs de réaction

Soit X une grandeur extensive

|                                    | Corps pur                  | mélange                               | Réaction   |
|------------------------------------|----------------------------|---------------------------------------|--|
| <b>Grandeur intensive associée</b> | Grandeur molaire $X_m^*$ : | Grandeur molaire partielle $X_{mi}$ : | Grandeur de réaction $\Delta_r X$  |
| <b>unités</b>                      |                            |                                       |  |
| <b>Expression de X</b>             |                            |                                       |  |
| <b>Ex</b>                          |                            |                                       |  |
| <b>Rmq</b>                         |                            |                                       | on s'affranchit des quantités introduites par contre on ne s'affranchit pas de l'écriture de l'équation de la réaction car cette formule dépend des $\nu_i$ <sup>2</sup> |

## B- Application sur les formules de thermophysique

| Expression en thermophysique | Grandeurs molaires | Grandeurs molaires partielles | Grandeurs de réaction |
|------------------------------|--------------------|-------------------------------|-----------------------|
| $H=U+pV$                     |                    |                               |                       |
| $dU/dT=C_v$                  |                    |                               |                       |
| $dH/dT=C_p$                  |                    |                               |                       |
| A P cstt :<br>$dS/dT= C_p/T$ |                    |                               |                       |

Dem : Th. de Schwarz

# C- Relation entre $\Delta rX$ et $X_{mi}$

## 1- Rappel (cf. cours de cinétique)

- **Coefficients stœchiométriques algébriques ( $v_i$ ) :**
  - $r_1 R_1 + r_2 R_2 \rightarrow p_1 P_1 + p_2 P_2$
  - $v_i = -r_i = p_i$
- **Avancements de la réaction ( $\xi$ ) :**
  - $\xi = \Delta n_i / v_i$
  - $\Leftrightarrow n_i = \dots\dots\dots$

## 2-Relation entre $\Delta rX$ et $X_{mi}$

$$X(T, P, n_i) = \sum_{i=1}^M n_i X_{mi}(T, P) = \sum_{i=1}^M$$

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

- **Ex :**  $\Delta_r U(T, P, \xi) = \left( \frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \sum_i v_i U_{mi}(T, P, \xi)$

☛ on s'affranchit des quantités introduite par contre on ne s'affranchit pas de **l'écriture de l'équation de la réaction** car cette formule dépend des  $v_i$ .

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

$$\Delta_r S(T, P, \xi) = \left( \frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \sum_i v_i S_{mi}(T, P, \xi)$$

## D- Relation entre $\Delta_r X$ et $\Delta X$

- **Rmq** : 💣 l'opérateur  $\Delta_r \neq \Delta$ 
  - unités de  $\Delta_r X$  .....
  - unités de  $\Delta X$  .....
  - $\Delta_r X$  est une grandeur intensive.
  - $\Delta X$  est une grandeur extensive

- A T, P csttes  $\Delta_r X = \frac{dX}{d\xi} \Rightarrow \Rightarrow$

$$\Rightarrow \Delta_{I \rightarrow F} X = \int_{\xi^I}^{\xi^F} \Delta_r X \cdot d\xi \quad \text{à T, P csttes}$$

Pb : on ne peut toujours pas tabuler les  $\Delta_r X$  car ils dépendent de T, P et du mélange...

$\Rightarrow$  On va définir un état standard.

## II. ETAT STANDARD

### A- Etat standard

Afin de tabuler des valeurs on définit un état standard qui peut être réel ou fictif.

#### 1- Pression standard, T standard et concentration standard

- Les grandeurs standards sont signalées par un exposant <sup>0</sup>.
- $P^{\circ} = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ .
- Pas de T standard, même si les tables sont souvent données à 298K.
- Pour un soluté :  $C^{\circ} = 1 \text{ mol/L}$

#### 2-Etat standard

L'ES d'un **constituant gazeux pur ou en mélange** :

- gaz parfait associé
- pur ( $y=1$ )
- à température T considérée
- sous  $P^0$

L'ES d'un **constituant en phase condensée pur ou en mélange**:

- Pur  $x=1$
- dans le même état physique S ou L
- à température T considérée
- sous  $P^0$

L'ES d'un **constituant en solution** :

**Solvant** : comme le mélange

- Pur  $x=1$
- dans le même état physique S ou L
- à température T considéré
- sous  $P^0$

**Soluté** :

- Dilué à  $C^{\circ}$
- Interaction nulle entre les molécules de soluté donc extrapolé à dilution infinie (état fictif)
- à température T considérée
- sous  $P^0$

### 3- Exemples

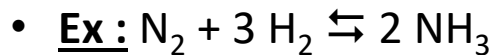
|                          |                              |  |   |  |  |
|--------------------------|------------------------------|--|---|--|--|
| <b>Etat</b>              | NaCl (s),<br>P=2bar,<br>350K | H <sub>2</sub> O(l)<br>P=1.0133bar<br>298K | H <sub>2</sub> O (s),<br>P=10bar,<br>350K | Na <sup>+</sup> (aq)<br>C=10 <sup>-2</sup> mol/L<br>298K<br>P=1bar | O <sub>2</sub> (g) dans<br>l'air<br>P=0.2bar<br>305K |
| <b>Etat<br/>standard</b> |                              |  |   | Na <sup>+</sup> (aq)   | H <sub>2</sub> O                                     |

# B- enthalpie standard de réaction et entropie standard de réaction

## 1- Expressions

– Enthalpie standard de réaction :  $\Delta_r H^0 = \left( \frac{\partial H^0}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i \nu_i H^0_{mi}(T)$

– Entropie standard de réaction :  $\Delta_r S^0 = \left( \frac{\partial S^0}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i \nu_i S^0_{mi}(T)$



–  $\Delta_r H^0 = \dots\dots\dots$  en.....

–  $\Delta_r S^0 = \dots\dots\dots$  en.....

• **Rmq :** Energie interne standard de réaction :  $\Delta_r U^0 = \left( \frac{\partial U^0}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i \nu_i U^0_{mi}(T)$

• **Rmq :**

– H et U sont toujours définis par leur différentielle  $\Rightarrow$  on peut connaître  $\Delta H_{mi}^\circ$  mais pas  $H_{mi}^\circ$  !

– Par contre S est toujours défini par sa différentielle, SAUF  $S(T=0K)=0 \text{ J.K}^{-1}$

– On peut alors déterminer  $S_{mi}^\circ$ . Et on a  $S_{mi}^\circ > 0, \forall i$ .



## 2- Relation entre les grandeurs de réaction et les grandeurs standard de réaction.

- **Pour un GP**, H et U ne dépendent que de la température (loi de Joule)
  - alors  $H_{mi}(T,P)=H_{mi}(T)=H_{mi}^{\circ}(T)$  idem pour  $U_{mi}(T,P)=U_{mi}(T)=U_{mi}^{\circ}(T)$
- **Pour les phases condensées**,  $H(T,P)$ , idem pour U
  - Cependant on peut dans une bonne approximation considérer que **si on a une phase incompressible**, la dépendance en pression est négligeable  $\Rightarrow U(T)$  et  $H(T)$ .
- **Dans tous les cas**, en bonne approximation, on pouvait négliger l'influence de P). On a alors  $H_{mi}(T,P)\approx H_{mi}(T)=H_{mi}^{\circ}(T)$  idem pour  $U_{mi}(T,P)\approx U_{mi}(T)=U_{mi}^{\circ}(T)$
- Donc  **$\Delta_r H \approx \Delta_r H^{\circ}$  et  $\Delta_r U \approx \Delta_r U^{\circ}$ .**
- Mais par contre  $S_{mi}(T,P)\neq S_{mi}(T,P^{\circ})$  alors  **$\Delta_r S \neq \Delta_r S^{\circ}$** 
  - dem :  $dH = TdS + Vdp = C_p dT \Rightarrow dS =$

## II- Variation de $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ avec T

### A- Lois de Kirchhoff :

– Formes différentielles :

$$\frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} = \Delta_r C_p^\circ = \sum_i \nu_i C_{p,ni}^\circ(T)$$

– dem :

$$\frac{d\Delta_r S^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r C_p^\circ}{T} = \frac{\sum_i \nu_i C_{p,ni}^\circ(T)}{T}$$

– formes intégrées

Or on peut considérer que les  $C_v^\circ$  et  $C_p^\circ$  sont peu dépendants de T. D'où :

– Rmq :  $\frac{d\Delta_r U^\circ}{dT} = \Delta_r C_v^\circ = \sum_i \nu_i C_{v,ni}^\circ(T)$

## B- Approximation d'Ellingham \*\*\*.

- L'**approximation d'Ellingham** consiste à négliger les variations  $\Delta_r H^\circ$ ,  $\Delta_r S^\circ$  et  $\Delta_r U^\circ$  avec T, si :
  - l'intervalle de température considéré est étroit
  - en l'absence de changement d'état de l'une des espèces
- Cad on considère  $\Delta_r C_p^\circ \approx 0 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  et  $\Delta_r C_v^\circ \approx 0 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  .
- Ex : on peut utiliser l'approximation d'Ellingham pour les réactions :
  - $2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons 2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ ,  
sur l'intervalle de température .....
  - $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3 (\text{l}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{-CO-CH}_3(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$   
sur l'intervalle de température .....

|                          | H <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> | Propan-2-ol | propanone |
|--------------------------|----------------|----------------|-------------|-----------|
| T <sub>fus</sub> *° (°C) | -256           | -219           | -89         | -95       |
| T <sub>eb</sub> *° (°C)  | -253           | -183           | 82          | 56        |

### III- Signification physique de $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ \*\*\*

#### A- Transformation isotherme - isobare :

–  $dH = \delta Q_P \Rightarrow \Delta H = Q_P$

– et à P et T cstt on a (cf. I-D))

$$\Delta_{I \rightarrow F} H^0 = \int_{\xi I}^{\xi F} \underbrace{\Delta_r H^0}_{\text{Théorique}} \cdot d\xi = \Delta_r H^0 (\xi F - \xi I) = \underbrace{Q_P}_{\text{Expérimental}}$$

Théorique  
tables

Expérimental  
calorimètre

– **Donc  $\Delta_r H^0$  est aussi appelée chaleur de réaction à P cstte**, et représente la quantité de chaleur **reçue** par le système par unité d'avancement pour une transformation chimique isotherme isobare.

#### B- Signification du signe de $\Delta_r H^0$ :

- Lorsque  $\Delta_r H^0 < 0$ , la réaction est **exothermique** (la chaleur reçue est  $< 0$ ,  $\Rightarrow$  la chaleur libérée  $> 0$ )
- Lorsque  $\Delta_r H^0 > 0$ , la réaction est **endothermique**.
- Lorsque  $\Delta_r H^0 \approx 0$ , la réaction est **athermique**

## C- Signification du signe de $\Delta_r S^\circ$ :

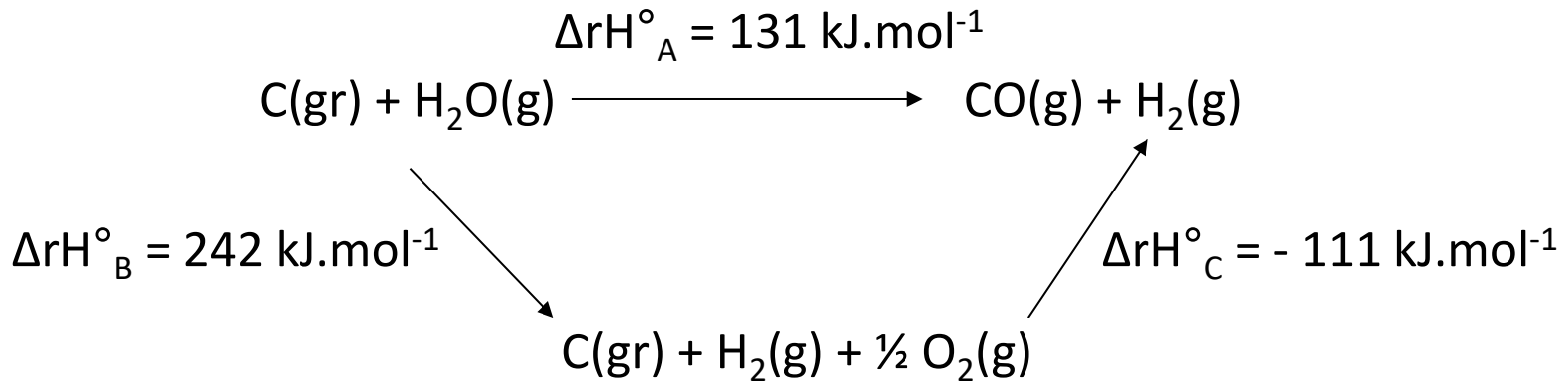
- Rien à voir avec le 2<sup>nd</sup> principe !
- $\Delta_r S^\circ$  peut être  $<0$ ,  $>0$  ou nulle.
- On trouve que  $S_{mi}^\circ(\mathbf{G}) \gg S_{mi}^\circ(\mathbf{L}) > S_{mi}^\circ(\mathbf{S})$   
 $S = k_B \ln \Omega$ ,  $\Omega$  nbre de microétats
- On dit aussi que  $S$  mesure le « désordre microscopique du système » : plus  $S_{mi}^\circ$  est grand, plus grand est le désordre.
- Le signe de  $\Delta_r S^\circ$  donne une indication sur le désordre créé au cours de la réaction :
  - Si  $\Delta_r S^\circ > 0$ , le désordre augmente au cours de la réaction.
  - Si  $\Delta_r S^\circ < 0$ , le désordre diminue au cours de la réaction.
  - Si  $\Delta_r S^\circ \approx 0$ , le désordre reste constant au cours de la réaction.
- Ex :

|  |                    |
|--|--------------------|
| $2 \text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g})$     | $\Delta_r S^\circ$ |
| $\text{C}(\text{gr}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g})$          | $\Delta_r S^\circ$ |
| $\text{Cyclohexène}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{cyclohexane}(\text{g})$ | $\Delta_r S^\circ$ |

# V- Le premier principe : Loi de Hess :\*\*\*

- Loi de Hess :
  - La quantité de chaleur produite durant la formation d'un composé est constante, et ne varie pas selon que le composé est formé directement ou moyennant une série d'étapes.

– Ex :



- On a alors  $\Delta_r H_A = \dots\dots\dots$
- De la même manière on trouverait que :
  - 
  -
- Ce cycle s'appelle un **cycle de BORN-HABER**.

# VI- Grandeurs tabulées :

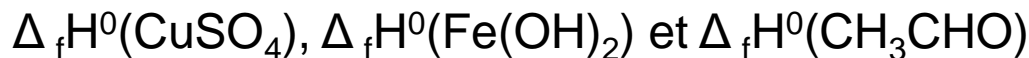
## A. Enthalpie standard de formation d'une espèce \*\*\* :

- **Etat standard de référence des éléments (ESR) :**
  - ESR à la température T est l'état standard du corps simple thermodynamiquement le plus stable, dans l'état physique le plus stable à cette température.
  - Ex : à 25°C

| Elément | Na    | O                  | Cu | Cl | Br | I | Hg | N | H | C | H <sub>2</sub> O |
|---------|-------|--------------------|----|----|----|---|----|---|---|---|------------------|
| ESR     | Na(s) | O <sub>2</sub> (g) |    |    |    |   |    |   |   |   |                  |

- **Enthalpie standard de formation d'une espèce :**
  - C'est l'enthalpie standard  $\Delta_f H^0$  de la réaction de formation d'1 mole de cette espèce dans son état standard à partir de ses éléments pris dans leur état standard de référence à la température considérée.

Ex : à 25°C écrire les réactions associées à :



–  
–  
–

- $H_{mi}^\circ$ 
  - On a dit qu'on ne pouvait connaître  $H_{mi}^\circ$  car  $H$  n'est définie que par sa différentielle.
  - Par convention, on choisit que  $H_{mi}^\circ = \Delta_f H_i^\circ$ .
  - Rmq: les  $S_{mi}^\circ$  sont connues grâce au 3<sup>ième</sup> principe (II-B)
- $\Delta_f H^\circ$  d'un corps simple dans son ESR
  - $\Delta_f H^\circ(O_2(g))$  :
  - $\Delta_f H^\circ$  d'un corps simple dans son ESR=.....
  - Donc pas nécessairement fourni
- Application à la loi de Hess : 
$$\Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0(T)$$
  - A appliquer que si les  $\Delta_f H_i^\circ$  de tous les réactifs et de tous les produits sont connus



**B- Energie de liaison ou énergie de dissociation ( $E_{\ell}(A-B)$  ou  $D(A-B)$ ) \*\*\*:**

- $E_{\ell} = \Delta_r U(0K)$  de la réaction suivante :
- ..... $\Delta_r U = E_{\ell}(A-B) = D(A-B) \approx \Delta_{diss} H(T)$
- **Rmq :**  $E_{\ell}(A-B) > 0 \forall$  liaison envisagée.

**C- Enthalpie standard d'ionisation (formation du cation monochargé)**

- .....
- $EI_1 = \Delta_{ion} U^0(0K) = N_A \cdot e \cdot V_{ion} \approx \Delta_{ion} H^0(T)$

**D- Attachement électronique :**

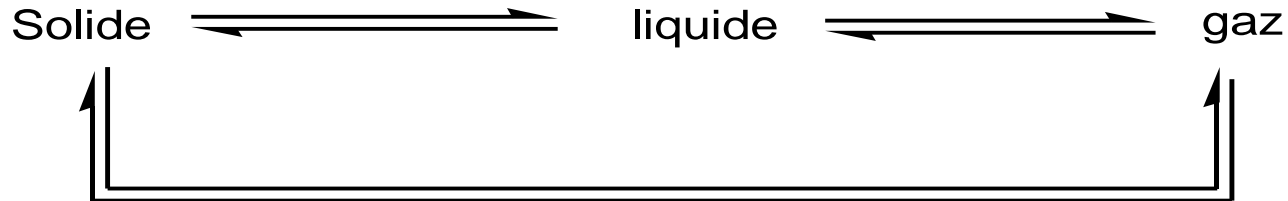
- .....  $A_1 = \Delta_{att} U^0(0K) \approx \Delta_{att} H^0(T)$
- Rmq : l'affinité électronique peut aussi être tabulée
- et  $E_{ae} = AE = - \Delta_{att} H^0(T) = -A_1$

**E- Enthalpie standard de combustion \*\*\* :**

- Réaction de combustion : oxydation d'1 mol de réactif par du  $O_2(g)$  pour former  $CO_2(g)$  et  $H_2O$  (généralement considéré comme liquide)
- Ex : Combustion de l'éthanol :

.....

## F- Changement d'état \*\*\*:

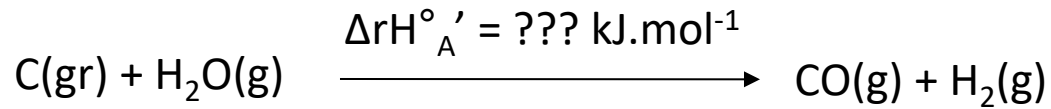


Phase de + en + désordonnée

- On définit des chaleurs latentes de changement d'état  $L_{1 \rightarrow 2}$  qui correspondent aux  $\Delta_r H^0(T)$  de la réaction phase 1  $\rightleftharpoons$  phase 2.
- ⚡ Attention L peut être donnée en j/mol ou en j/g.
- Rmq :  $L_{\text{fus}} > 0$ ,  $L_{\text{vap}} > 0$  car ces processus sont endothermiques (il faut chauffer pour faire fondre de la glace...)
- Rappel : 
$$\Delta_{1 \rightarrow 2} S^\circ = \frac{L^\circ_{1 \rightarrow 2}}{T_{1 \rightarrow 2}}$$
  - ex :  $L_{\text{vap}}^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 2340 \text{ kJ/kg}$ , trouver  $\Delta_{\text{vap}} S^\circ(\text{H}_2\text{O})$

## G- Application :

- **Capacités exigibles** : Déterminer une enthalpie standard de réaction à l'aide de données thermodynamiques.
- Déterminer  $\Delta_r H^\circ_A$  à l'aide des données des énergies de dissociation et d'autres grandeurs éventuelles :



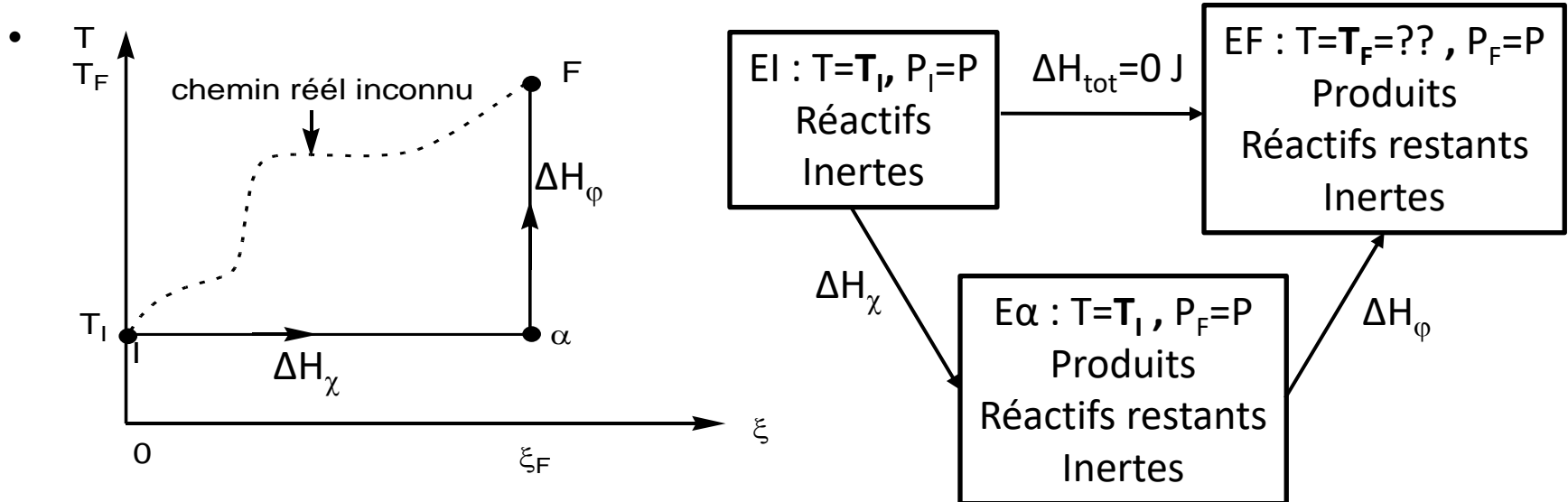
## VII- Application à la détermination des températures de flamme\*\*\*

### A- Système :

- Dans les explosions et les flammes, **le processus est si rapide** que les transferts de chaleur avec l'extérieur sont négligeables. On peut alors considérer ces **transformations comme adiabatiques**. La température maximum atteinte dans ce processus est appelée température de flamme (En réalité  $T_{\text{finale}} < T_{\text{flamme}}$  à cause des pertes thermiques).
- Dans le cas des flammes, on a une transformation **monobare**  $P_i = P_f = P$   
⇒  $\Delta H$  que l'on utilisera.
- Rmq : Dans le cas des explosions, on travaille à  $V = \text{cst}$   
⇒  $\Delta U$  sera alors la fonction d'état à considérer.

## B. Mise en équation :

- Au cours de la transformation de l'état initial à l'état final, le chemin réel suivi par le système est inconnu (en pointillé). Cependant comme les variations des grandeurs d'état  $U$  et  $H$  sont indépendantes du chemin suivie, on peut décomposer cette transformation en 2 étapes hypothétiques qui permettront de faire le calcul (étapes  $I \rightarrow \alpha$  et  $\alpha \rightarrow F$ ).



- 
- 
-

## C. Applications :

- Détermination des températures de flamme: méthodologie :
  - 1- écrire l'équation de la réaction et le tableau d'avancement associé en ajoutant une colonne avec les composés inertes. (Rappel air = 80% N<sub>2</sub> + 20% O<sub>2</sub>)
  - 2- en déduire  $\xi$  et les  $n_{i,\text{restant}}$
  - 3- calculer  $\Delta_r H^\circ$
  - 4- décomposer le calcul de  $\Delta H$  en 2 étapes l'une chimique, l'autre physique  $\Delta H = \Delta H_\phi + \Delta H_\chi$
  - 5- pour une flamme,  $P = \text{cstte}$  et  $Q_p = 0 \text{ J} \Rightarrow \Delta H = 0 \text{ J}$
  - 6- isoler  $T_f$

- Calorimétrie

# Ce que vous devez savoir ou savoir faire :

- Définir les états standard.
- Exprimer la loi de Hess et l'appliquer
- Déterminer une enthalpie standard de réaction à l'aide de données thermodynamiques ou de la loi de Hess : cycle de Born-Haber
- Connaitre les réactions associées aux grandeurs tabulées :
  - Enthalpie standard de formation et état standard de référence d'un élément
  - Enthalpie standard de dissociation de liaison.
  - Enthalpie standard d'ionisation
  - Chaleur latente de changement d'état
- Interpréter le signe de  $\Delta_r H^\circ$
- Interpréter le signe de  $\Delta_r S^\circ$
- Évaluer la température atteinte par un système siège d'une transformation physico-chimique supposée isobare et réalisée dans un réacteur adiabatique.
- Déterminer  $\Delta_r H^\circ$  avec une expérience de calorimétrie