Chap T-3 : Application du 1ier principe à la chimie

- Etude : Exothermicité de la réaction $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$
- Mme BONNEMAISON trouve 5,6 kJ et Mme Kapota 8.4 kJ ???
- Qui a raison ???
  –
  –
- Il faut introduire des grandeurs intensives

- ⇨ 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
Grandeur intensive associée	Grandeur molaire X_m* :	Grandeur molaire partielle X_{mi} :	Grandeur de réaction $\Delta_r X$
unités			
Expression de X			
Ex			
Rmq			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 ν_i

B- Application sur les formules de thermophysique

Expression en thermophysique	Grandeurs molaires	Grandeurs molaires partielles	Grandeurs de réaction
H=U+pV			
dU/dT=Cv			
dH/dT=Cp			
A P cstt : dS/dT= Cp/T			

Dem : Th. de Schwarz

C- Relation entre ΔrX et X_{mi}

1- Rappel (cf. cours de cinétique)

- **Coefficients stœchiométriques algébriques (ν_i) :**
  - $r_1 R_1 + r_2 R_2 \rightarrow p_1 P_1 + p_2 P_2$
  - $\nu_i = -r_i = p_i$
- **Avancements de la réaction (ξ) :**
  - $\xi = \Delta n_i/\nu_i$
  - ⇨n_i=……

2-Relation entre ΔrX 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 : $\Delta rU(T,P,\xi) = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \sum_i \nu_i U_{mi}(T,P,\xi)$

💣 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 ν_i.

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

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

D- Relation entre ΔrX et ΔX

- **Rmq :** 💣 l'opérateur $\Delta_r \neq \Delta$
  - unités de Δ_r X …….
  - unités de ΔX …….
  - Δ_rX est une grandeur intensive.
  - ΔX est une grandeur extensive
- A T, P csttes $\Delta_r X = \frac{dX}{d\xi} \Rightarrow$ $\Rightarrow$

$\Rightarrow \Delta_{I\to F} X = \int_{\xi I}^{\xi F} \Delta_r X . d\xi$ à T, P csttes

Pb : on ne peut toujours pas tabuler les Δ_rX 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 ^{0}.
- $P° = 1$ bar $= 10^5$ Pa.
- Pas de T standard, même si les tables sont souvent données à 298K.
- Pour un soluté : $C° = 1$ 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°
- Interaction nulle entre les molécules de soluté donc extrapolé à dilution infinie (état fictif)
-à température T considérée
-sous P^0

3- Exemples

Etat	NaCl (s), P=2bar, 350K	H_2O(l) P=1.0133bar 298K	H_2O (s), P=10bar, 350K	Na^+(aq) $C=10^{-2}$ mol/L 298K P=1bar		O_2(g) dans l'air P=0.2bar 305K
Etat standard				Na^+(aq)	H_2O	

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 : $\Delta_r S^0 = \left(\frac{\partial S^0}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \sum_i \nu_i S^0{}_{mi}(T)$
  - **<u>Ex :</u>** $N_2 + 3\ H_2 \leftrightarrows 2\ NH_3$
    - $\Delta_r H^0$ = …… en……
    - $\Delta_r S^0$ = …… en……
  - **<u>Rmq:</u>** 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 connaitre ΔH_{mi}° mais pas H_{mi}° !
  - Par contre S est toujours défini par sa différentielle, SAUF S(T=0K)=0 $J.K^{-1}$
  - On peut alors déterminer S_{mi}°. 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 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 $\mathbf{\Delta_r H \approx \Delta_r H^{\circ}}$ **et** $\mathbf{\Delta_r U \approx \Delta_r U^{\circ}}$**.**
- Mais par contre $S_{mi}(T,P)\neq S_{mi}(T,P^{\circ})$ alors $\mathbf{\Delta rS \neq \Delta rS^{\circ}}$
  - dem : $dH = TdS + Vdp = C_p dT \Rightarrow dS =$

II- Variation de $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ avec T

A- Lois de Kirchhoff :

$$\frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} = \Delta_r Cp^\circ = \sum_i \nu_i Cp^\circ_{ni}(T)$$

- Formes différentielles :

$$\frac{d\Delta_r S^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r Cp^\circ}{T} = \frac{\sum_i \nu_i Cp^\circ_{ni}(T)}{T}$$

- dem :

- formes intégrées

Or on peut considérer que les Cv° et Cp° sont peu dépendants de T. D'où :

- Rmq : $\frac{d\Delta_r U^\circ}{dT} = \Delta_r Cv^\circ = \sum_i \nu_i Cv^\circ_{ni}(T)$

B- Approximation d'Ellingham ***.

- L'**approximation d'Ellingham** consiste à négliger les variations ΔrH°, ΔrS° et ΔrU° 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 $\Delta_r Cp° \approx 0$ J.K^{-1}.mol^{-1} et $\Delta_r Cv° \approx 0$ J.K^{-1}.mol^{-1} .

- Ex : on peut utiliser l'approximation d'Ellingham pour les réactions :
  - $2\ H_2O(l) \leftrightarrows 2\ H_2(g) + O_2(g)$,
    sur l'intervalle de température ……..

  - $CH_3\text{-}CHOH\text{-}CH_3\ (l) + ½\ O_2(g) \leftrightarrows CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3(l) + H_2O(l)$
    sur l'intervalle de température ……..

	H_2	O_2	Propan-2-ol	propanone
T_{fus}*° (°C)	-256	-219	-89	-95
T_{eb}*° (°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))

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

  - **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 ΔrH° :

- 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 ΔrS° :

- Rien à voir avec le 2nd principe !
- ΔrS° peut être <0, >0 ou nulle.
- On trouve que **$S_{mi}°(G) >> S_{mi}°(L) > S_{mi}°(S)$**

$S = k_B \ln\Omega$, Ω nbre de microétats

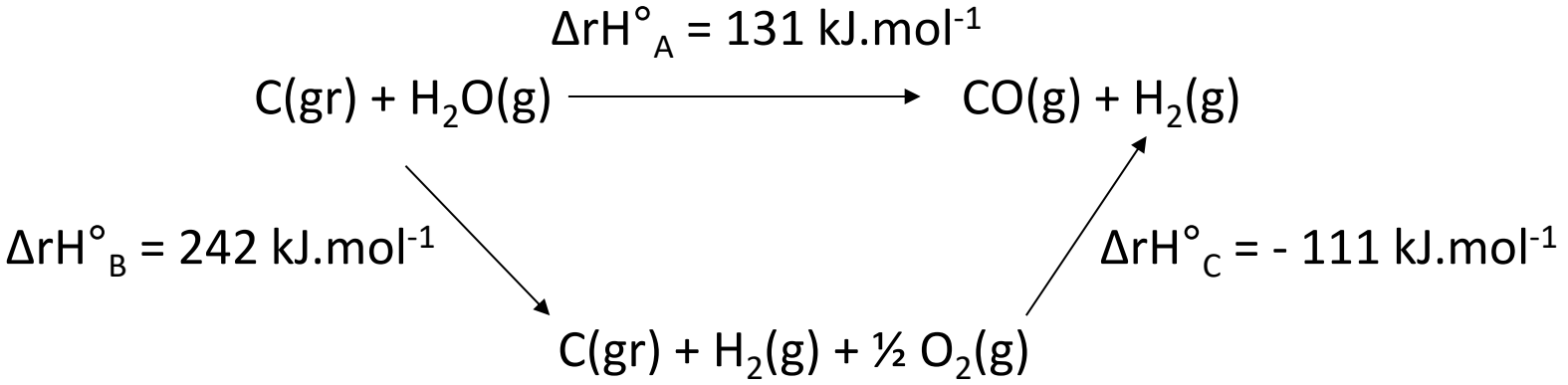
- On dit aussi que ***S*** **mesure le « désordre microscopique du système »** : plus $S_{mi}°$ est grand, plus grand est le désordre.

- Le signe de $\Delta_r S^0$ donne une indication sur le désordre créé au cours de la réaction :
  - Si **$\Delta_r S^0 > 0$, le désordre augmente** au cours de la réaction.
  - Si **$\Delta_r S^0 < 0$, le désordre diminue** au cours de la réaction.
  - Si **$\Delta_r S^0 \approx 0$, le désordre reste constant** au cours de la réaction.

- Ex : $2\ NH_3(g) \leftrightarrows N_2(g) + 3\ H_2(g)$ $\Delta_r S^0$
  $C(gr) + O_2(g) \leftrightarrows CO_2(g)$ $\Delta_r S^0$
  $Cyclohexène(g) + H_2(g) \rightarrow cyclohexane(g)$ $\Delta_r S^0$

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 $\Delta_r H_A$=…….
- 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_2O
ESR	Na(s)	$O_2(g)$									

- **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 :

$\Delta_f H^0(CuSO_4)$, $\Delta_f H^0(Fe(OH)_2)$ et $\Delta_f H^0(CH_3CHO)$

–

–

–

- **$H_{mi}°$**
  - On a dit qu'on ne pouvait connaitre $H_{mi}°$ car H n'est définie que par sa différentielle.
  - Par convention, on choisit que **$H_{mi}°=\Delta_f H°_i$.**
  - Rmq: les Smi° sont connues grâce au 3ième principe (II-B)

- **$\Delta_f H°$ d'un corps simple dans son ESR**
  - $\Delta_f H°(O_2(g))$:
  - **$\Delta_f H°$ d'un corps simple dans son ESR=……..**
  - Donc pas nécessairement fourni

- **Application à la loi de Hess :** $\Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f H^0{}_i(T)$
  - A appliquer que si les $\Delta_f H°_i$ de tous les réactifs et de tous les produits sont connus

B- Energie de liaison ou énergie de dissociation (Eℓ(A-B) ou D(A-B)) *:**

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

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

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

D- Attachement électronique :

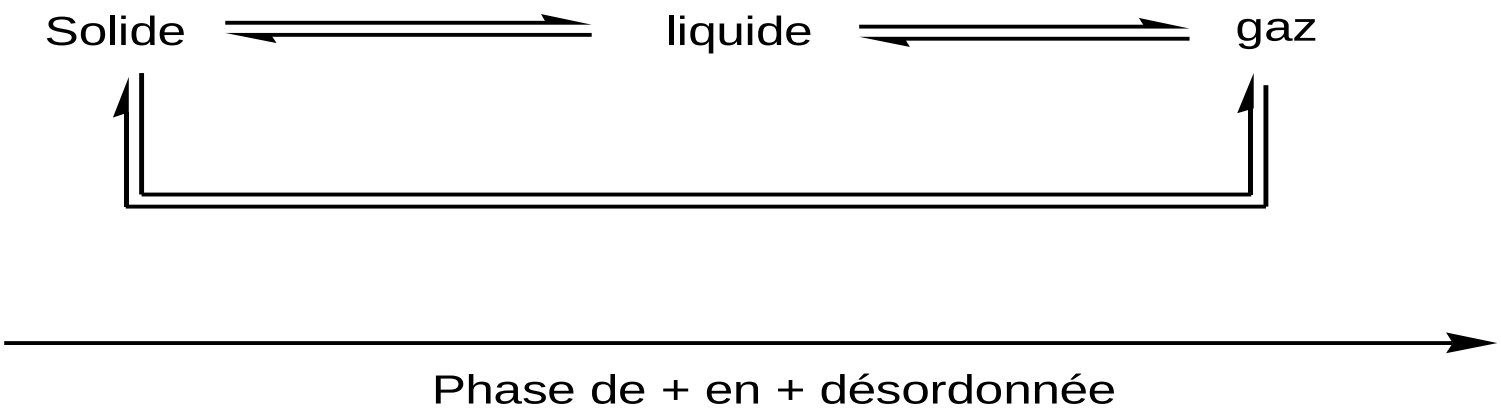
- …… $A_1 = \Delta_{att} U^0(0K) \approx \Delta_{att} H^0(T)$
- Rmq : l'affinité électronique peut aussi être tabulée
- et $Eae = AE = -\Delta_{att} H^0(T) = -A_1$

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 ***:



- On définit des chaleurs latentes de changement d'état $L_{1\to2}$ qui correspondent aux $\Delta_r H^0(T)$ de la réaction phase 1 ⇆ phase 2.
- 💣 Attention L peut être donnée en j/mol ou en j/g.
- Rmq : $L_{fus}>0$, $L_{vap}>0$ car ces processus sont endothermiques (il faut chauffer pour faire fondre de la glace…)
- Rappel : $\Delta_{1\to2}S° = \frac{L°_{1\to2}}{T_{1\to2}}$
  - ex : $L_{vap}°(H_2O)$=2340 kJ/kg, trouver $\Delta_{vap}S°(H_2O)$

G- Application :

- **Capacités exigibles** : Déterminer une enthalpie standard de réaction à l'aide de données thermodynamiques.
- Déterminer $\Delta rH°_A$ à l'aide des données des énergies de dissociation et d'autres grandeurs éventuelles :

$$C(gr) + H_2O(g) \xrightarrow{\Delta rH°_A' = ??? \text{ kJ.mol}^{-1}} CO(g) + H_2(g)$$

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

A- Système :

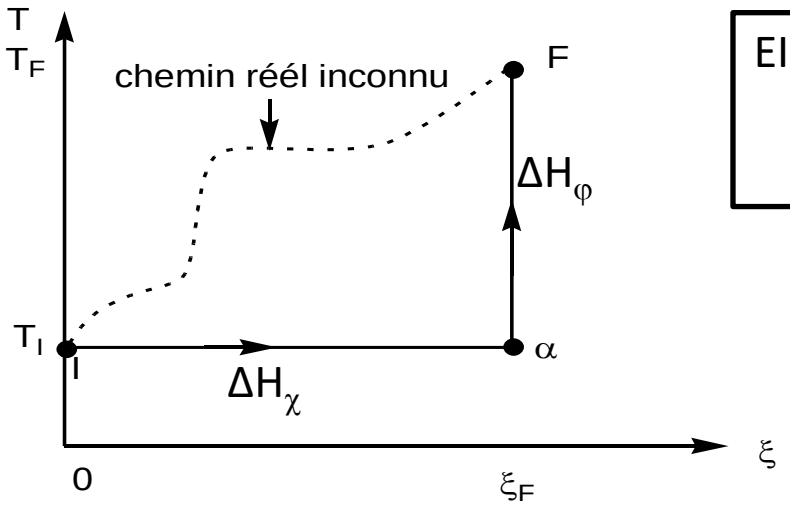
- Dans les explosions et les flammes, **le processus est si rapide** que les transferts de chaleur avec l'extérieur sont négligeables. On peut alors considérer ces **transformations comme adiabatiques**. La température maximum atteinte dans ce processus est appelée température de flamme (En réalité $T_{finale} < T_{flamme}$ à cause des pertes thermiques).

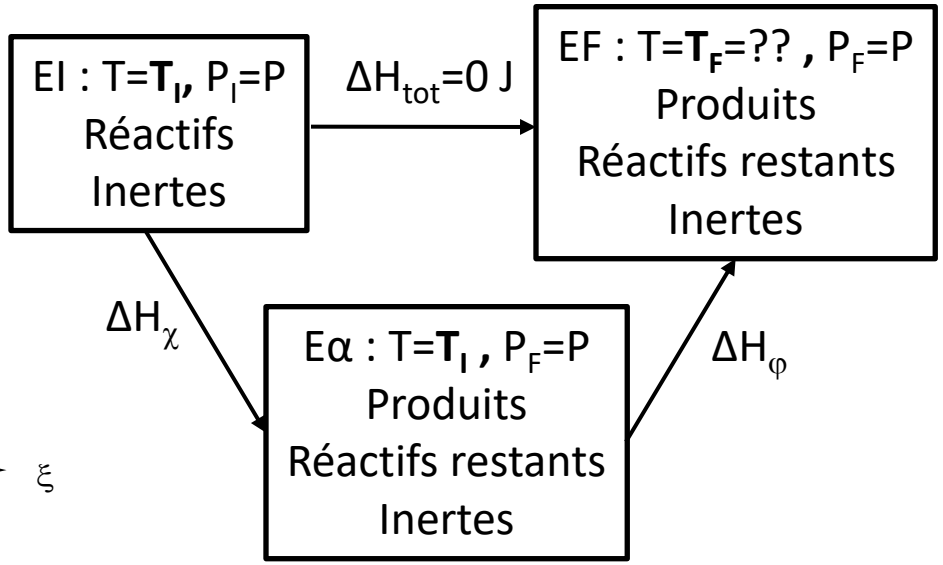
- Dans le cas des flammes, on a une transformation **monobare** $P_I=P_F=P$
  $\Rightarrow \Delta H$ que l'on utilisera.

- Rmq : Dans le cas des explosions, on travaille à V=cstt
  $\Rightarrow \Delta U$ 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 $\rightarrow$ α et α $\rightarrow$ 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_2 + 20% O_2)
  - 2- en déduire ξ et les $n_{i,restant}$
  - 3- calculer $\Delta rH°$
  - 4- décomposer le calcul de ΔH en 2 étapes l'une chimique, l'autre physique $\Delta H=\Delta H_{\varphi} + \Delta H_{\chi}$
  - 5- pour une flamme, P=cstte et $Q_P=0j \Rightarrow \Delta H=0j$
  - 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 $\Delta_r H°$
- Interpréter le signe de $\Delta_r S°$
- Évaluer la température atteinte par un système siège d'une transformation physico-chimique supposée isobare et réalisée dans un réacteur adiabatique.

- Déterminer $\Delta_r H°$ avec une expérience de calorimétrie