

Premier principe

(appliqué aux transformations physico-chimiques)

Comment prédire si une réaction va dégager ou produire de la chaleur et que vaut cette chaleur?

Intérêt

- **Automobile**

Choix du carburant pour une meilleur efficacité énergétique

- essence SP98 (constitué d'octane C_8H_{18})
- le GPL (Gaz de Pétrole Liquéfié) constitué en proportion molaire d'environ 50 % de propane C_3H_8 et 50 % de butane C_4H_{10} .
- le GNV (Gaz Naturel pour Véhicules) constitué de méthane CH_4 .

- **Aérospatiale**

Etude des propergols (carburants des fusées)

- **Armement**

Propulsion chimique des projectiles

Quelle chimie?

- Dans le cadre du programme de PSI, on se limite aux **réactions monobares** (c'est-à-dire $P_{ext} = \text{cste}$).

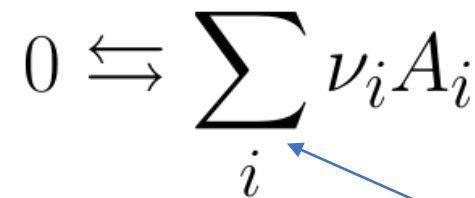
- Le premier principe pour un système fermé (siège ou non de réactions chimiques) s'écrit alors:

$$\Delta H = Q$$

- Pour pouvoir prédire si une réaction va dégager/produire de la chaleur, il faut donc pouvoir calculer la **variation d'enthalpie** du système au cours d'une transformation chimique.
- C'est le but de ce premier cours.

I) Grandeurs de réactions

- On s'intéresse à un système thermodynamique siège d'une réaction chimique (ou d'un changement d'état) mettant en jeu N constituants A_i dont les quantités de matière sont notées n_i :



Coefficients stoechiométriques
(> 0 si produit, < 0 si réactifs)

Ex:

- Soit X une grandeur extensive ($U, V, H \dots$) du système. *A priori* cette grandeur dépend de T, P , et des différentes quantités de matières $\{n_i\}$. On la notera:

$$X(T, P, n_i)$$

1) Grandeurs molaires partielles

A) Cas du corps pur

Une grandeur molaire s'écrit:

$$X_m =$$

C'est la valeur de X pour une mole de corps pur.

Exemples: Volume molaire, Enthalpie molaire, Capacité thermique
à pression constante molaire,

X_m représente aussi le taux de variation de X par mol en gardant P et T constants:

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

Une grandeur molaire d'un corps pur est indépendante de n . C'est une grandeur **intensive**.

- **Exemples**

Volume molaire d'un GP:

Volume molaire de l'eau:

Enthalpie molaire d'un GP:

Pour une phase condensée, on supposera (cf. chap1 Thermo) que l'enthalpie dépend peu de P, d'où:

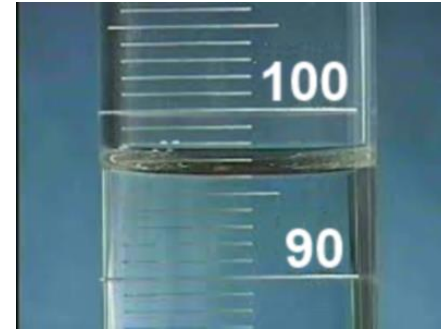
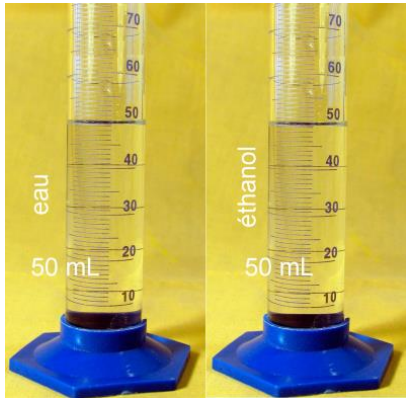
$$H_m = H_m(T)$$

Pour retrouver la valeur de la grandeur extensive à partir de la grandeur molaire, il suffit de multiplier la grandeur molaire par la quantité de matière

$$X = nX_m$$

B) Cas d'un mélange

On mélange 50 mL d'eau avec 50 mL d'éthanol



On obtient 96 mL de mélange...

$$V_{(\text{Eth}+\text{H}_2\text{O})} \neq V_{\text{Eth}} + V_{\text{H}_2\text{O}}$$

Les molécules d'eau créent des liaisons hydrogènes avec le groupement alcool. Par l'intermédiaire de l'eau, les molécules d'éthanol peuvent se rapprocher.

➡ 1 mol d'éthanol prend « moins de place » lorsqu'elle est mélangée avec de l'eau.

Dans ce cas, comment exprimer le volume d'une mole d'éthanol en présence d'eau?

Définition: On définit la grandeur molaire partielle $X_{m,i}(P, T, z_i)$ par rapport au constituant i comme le taux de variation de la grandeur extensive X lorsqu'on fait augmenter la quantité de matière n_i du constituant i de 1mol en maintenant tous les autres paramètres (T, P , quantités de matières des autres constituants) constants.

$$X_{m,i}(P, T, z_i) = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{k \neq i}}$$

- $X_{m,i}$ est une grandeur intensive.
- $X_{m,i}$ représente l'influence du corps i sur la valeur de X dans le mélange.
- $X_{m,i}$ dépend de la pression et de la température mais aussi de la composition du mélange (z_i peut représenter la fraction molaire x_i , la concentration c_i ...).

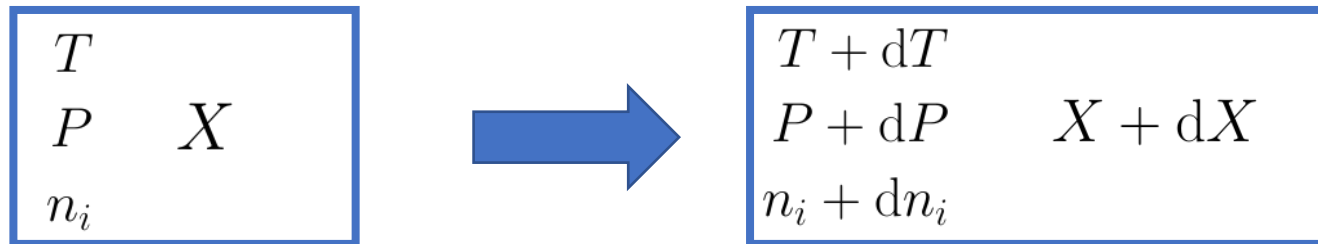
L'exemple de l'éthanol montre qu'on ne peut pas assimiler grandeur molaire et grandeur molaire partielle.

Dans toute la suite, on ne considèrera que des **mélanges idéaux**: les interactions entre les différents constituants d'un mélange seront supposées toutes du même ordre de grandeur.

Dans ce cas, on pourra assimiler **grandeur molaire partielle et grandeur molaire du corps pur**.

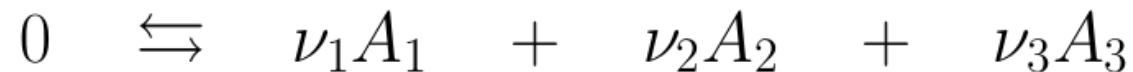
2) Grandeurs de réaction

- Lors d'une réaction chimique, les quantités de matières des différents constituants varient, de même que P et T . Entre t et $t + dt$, on a:



- La différentielle de X s'écrit:

- Mais au cours de la réaction, les quantités de matière ne varient pas de manière aléatoire!



(rappel:
convention
algébrique $\nu > 0$
si produit, < 0 si
réactif)

- Tableau d'avancement

E.I	$n_{1,0}$	$n_{2,0}$	$n_{3,0}$

- On a donc: $n_i(t) = \quad \Rightarrow dn_i =$
- On en déduit:

$$dX =$$

Définition: on définit la grandeur de réaction associée à X par:

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

Elle s'exprime en fonction des grandeurs molaires

$$\Delta_r X = \sum_i \nu_i X_{m,i}$$

Comme les grandeurs molaires partielles, la grandeur de réaction dépend à priori de tous les paramètres intensifs.

On définit en particulier **l'enthalpie de réaction**:

$$\Delta_r H = \sum_i \nu_i H_{m,i}$$

Unité:

Quel intérêt?

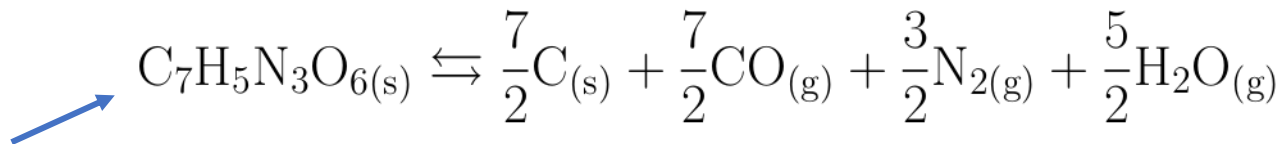
- Dans le cas général: $dH =$
- Pour une transformation **isotherme** et **isobare** $dH =$
- En supposant $\Delta_r H$ indépendant de ξ , on a alors $Q =$



➡ La connaissance de l'enthalpie de réaction permet donc d'avoir accès à la chaleur de la réaction!

Exemple

Trinitrotoluène
(TNT)



$$\Delta_r H(P = 1\text{bar}, T = 300\text{K}) = -1054 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

En supposant la réaction totale, un kg de TNT libère une chaleur de $Q =$

II) Etats de référence

Comme on ne peut pas tabuler tous les $\Delta_r H$ pour toutes les réactions de la Terre à toutes les températures et à toutes les pressions, on se contente de le faire dans certains états fixés par convention et pour certaines réactions.

1) Etat standard

L'état standard à la température T d'un constituant physico-chimique est l'état stable ou fictif défini comme suit :

- composé gazeux : **pur**, sous forme de gaz parfait, à la température T à $P^\circ = 1$ bar;
- composé liquide, solide, ou solvant : **pur**, à la température T à $P^\circ = 1$ bar;
- soluté : seul en solution, dont la concentration est extrapolée à $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, dans lequel on néglige les interactions entre particules du soluté (comme c'est le cas à dilution infinie), à la température T à $P^\circ = 1$ bar.



- La pression $P^\circ = 1 \text{ bar}$ est appelée pression standard.
- Il n'y a pas de température standard mais un état standard pour chaque température!
- Attention, il n'y a pas un état standard unique pour chaque espèce chimique. Par exemple, pour H_2O à $T = 25^\circ\text{C}$, on peut considérer:
 - $\text{H}_2\text{O}(\ell)$: liquide à la pression P° (état stable)
 - $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$: gaz parfait à la pression P° (état fictif)
 - $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$: glace à la pression P° (état fictif)
- Les états standards des ions en solution (solutés) sont toujours fictifs (concentration 1 mol.L^{-1} mais aucune interaction entre molécules...)

2) Etat standard de référence d'un élément chimique

L'**état standard de référence (E.S.R)** d'un élément chimique à la température T est l'état standard de son corps simple le plus stable à la température T et à la pression P° .

Un **corps simple** est une espèce constituée d'un seul élément chimique:

A 25°C, pour H, N, O, F, Cl: H_2 , N_2 , O_2 , F_2 , Cl_2 sous forme de gaz parfait

Pour le carbone C: état solide sous forme graphite

3) Réaction de formation

On appelle **réaction de formation** à la température T d'un composé physico-chimique la réaction de synthèse d'**une** mole de ce composé à partir de ses éléments constitutifs pris dans leur état standard de référence.

Exemples

Pour $\text{NH}_3(\text{g})$:

Pour $\text{CO}_2(\text{g})$:

Pour $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$:

4) Enthalpie standard de formation

On appelle **enthalpie standard de formation** d'un composé physico-chimique A dans son état standard à T , notée $\Delta_f H^0$ l'enthalpie de réaction de la réaction de formation de ce composé.

Par exemple l'enthalpie standard de formation du $\text{CO}_2(\text{s})$ se note $\Delta_f H^0(\text{CO}_2(\text{s}))$ et correspond à l'enthalpie de réaction standard de formation d'une mole de $\text{CO}_2(\text{s})$ à la température T considérée.

Les enthalpies standard de formation sont **tabulées**.

Quelques propriétés

1) L'enthalpie standard de formation d'un corps simple pris dans son état standard de référence vaut 0.

- La réaction de formation de $O_2(g)$ est: $O_2(g) \rightleftharpoons O_2(g)$. Par définition, l'enthalpie de formation associée vaut: $\Delta_f H^0(O_2(g)) = H_m(O_2(g)) - H_m(O_2(g)) = 0$

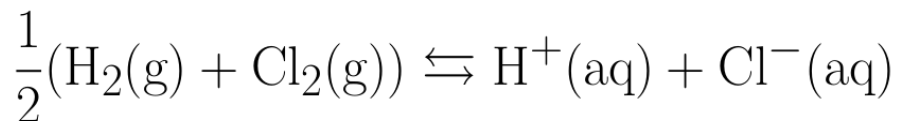
$$\Delta_f H^0(\text{corps simple dans E.S.R}) = 0$$



2) Les ions se formant par paires, il est nécessaire de fixer la valeur de l'enthalpie de formation d'un ion particulier afin de connaître celle des autres. Par convention, on prendra

$$\Delta_f H^0(H^+) = 0$$

Exemple: réaction de formation de (H^+, Cl^-)



III) Calcul du $\Delta_r H$ d'une réaction

1) Cadre de l'étude

- Rappel: on a vu que pour le corps pur (gaz ou phase condensée), H dépendait peu de la pression. On assimilera donc:

$$\Delta_r H(T, P) \approx \Delta_r H(T, P^0 = 1\text{bar})$$

- Par ailleurs, en supposant les mélanges idéaux, on peut considérer les constituants comme dans leur état standard:

$$\Delta_r H(T, P^0 = 1\text{bar}) \approx \Delta_r H^0(T)$$

- On se placera par ailleurs dans **l'approximation d'Ellingham**: on considèrera l'enthalpie de réaction comme indépendante de la température en l'absence de changements d'état.

Pour une réaction donnée, on pourra donc confondre $\Delta_r H$ et $\Delta_r H^0$ et on les assimilera à des constantes.

- 2) **Exo type 1**: Calcul de $\Delta_r H^0$ à l'aide de la loi de Hess

Pour une réaction quelconque, l'enthalpie standard de réaction s'exprime en fonction des enthalpies standard de formation des réactifs et des produits *via* la loi de Hess :

$$\Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f H^0(A_i)$$



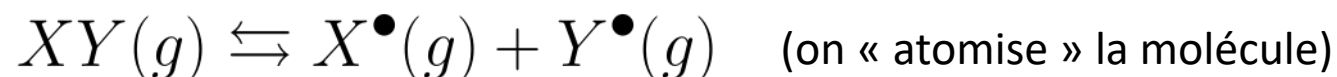
Exemple (et démo)

- **3) Exo type 2: Calcul de $\Delta_r H^0$ à l'aide des énergies de liaison**

C'est un autre type d'exercice courant.

On considère une espèce chimique XY , X et Y pouvant être des atomes ou des groupements d'atomes, reliés par une liaison qui peut être simple ou multiple.

L' **énergie de liaison** E_{X-Y} (ou **enthalpie standard de dissociation de la liaison** $\Delta_{\text{dis}} H^0(X - Y)$) est l'enthalpie standard de la réaction suivante :



L'enthalpie de réaction d'une réaction chimique en phase gazeuse est de l'ordre de grandeur de la somme des énergies de liaison à rompre moins la somme des énergies de liaisons à former:

$$\Delta_r H^0 \approx E_{\text{liaisons rompues}} - E_{\text{liaisons formées}}$$

Exemple

IV) Bilan: transfert thermique d'une réaction isobare

1) Exo type 3: cas d'une transformation isobare et isotherme

2) Exo type 4: calcul d'une température de flamme.

