

Leçon n°19 : Application du premier principe de la thermodynamique à la réaction chimique

Niveau	MP PSI
Prérequis	Premier principe de la thermodynamique Calorimétrie
Biblio	
Plan	<u>I. Thermodynamique d'une réaction chimique</u> 1. Rappels 2. Grandeurs de réaction 3. Etat standard <u>II. Application aux bilans enthalpiques</u> 1. Isotherme/isobare 2. Détermination expérimentale de $\Delta_r H$ <u>III. Détermination de $\Delta_r H^\circ$ à partir des tables</u> 1. Loi de Hess 2. Etat standard de référence 3. Grandeurs standard de formation 4. Détermination de $\Delta_r H^\circ$

Remarques :

Expérience avec les halogénures \rightarrow pas clair, il faudrait soit se filmer en faisant les manip soit les faire.

Sodium propriété métallique, il est brillant

Électronégativité du lichen en exemple

Interpréter des données expérimentales \rightarrow plus parlant ! Faire un tableau avec des données de rayons par exemple.

Questions :

- Ecrire l'équation pour avoir la capacité calorifique du calorimètre.
- Que veut dire la phase la plus stable ?

A pression standard, à T donnée, une phase thermodynamiquement qui va être la plus stable.

- Carbone ?

Carbone état standard de référence c'est tjrs le graphite quelque soit la température. Pas un choix arbitraire, ça se démontre.

Enthalpie libre du graphite est inférieure à celle du diamant.

- Quels sont les deux grandeurs thermodynamiques qui caractérisent le deuxième principe ?

Entropie et enthalpie libre.

- Quelles sont les conditions de spontanéités ?

Entropie créée positive : processus instantané

Négative : pas spontanée

=0 équilibre.

- Différence entre l'enthalpie de formation d'un corps simple et son enthalpie tout court ?

Enthalpie standard du O₂ gazeux (=0) et enthalpie du dioxygène.

Enthalpie standard du O₂ -> valeur tabulée, dans un état que l'on a imaginé.

Enthalpie du dioxygène : dans des conditions spécifiques de T et de P

- Comment définir la température ?

Variable d'état macroscopique permet de caractériser un système.

Chaleur quantité d'énergie qui peut passer d'un système à un autre.

Lorsque la chaleur se transfère, l'énergie va agiter les molécules et on va pouvoir observer une variation de température.

- Température, variable dépendante ou indépendante ?

S'il n'y a pas d'équation d'état, T est indépendante

- Autre variable ?

Loi de phase de Gibbs. La pression.

- Que veut dire indépendante ?

Elles ne dépendent pas de la masse du système.

- Est-ce qu'il y a toujours une différence entre le ΔH de réaction et le ΔU ?

Non dans le cas où on a une grande variation de volume. $dH = dU + PdV$

Dans le cas où

- Vous fournissez la même quantité de chaleur dans un récipient isochore que dans un récipient avec un même volume de gaz avec des conditions isobares.

Delta T le même dans les deux cas ?

Dépend des capacités thermiques.

Loi de Mayer.

Relation entre capacité thermique à pression constante et à volume constant.

$c_p - c_v = nR$

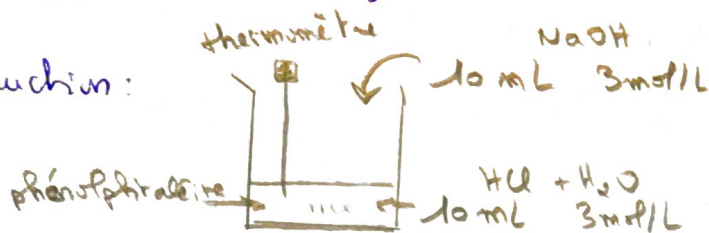
-

LC 15 : Application du 1^{er} principe de la thermodynamique à la réaction chimique

Niveau : PSI/HP (GPGE)

P.R. : - premier principe de la thermodynamique
- calorimétrie

Expérience d'introduction :



Après ajout de la soude \uparrow de T.

Exp introductive : Soude, acide chlorhydrique ; augmentation de température. Phénolphthaleine pour voir qu'il y a eu réaction

I. Thermodynamique d'une réaction

1) Rappel :

1^{er} principe de la thermodynamique :

$$\Delta U \text{ extensive : } \Delta U = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{net interne}}}{W} + \underset{\substack{\uparrow \\ \text{travail}}}{Q} \quad \text{dmc } dU = \delta W + \delta Q$$

On définit l'enthalpie $H = U + PV$ et alors : $dH = d(U + PV) = \delta Q + v dP = \delta Q$ si P est constant.

2) Grandeurs de réaction

Réaction chimique : $\sum_i \nu_i A_i = 0$

Variable d'états : T, P, n ;

Alors par une grandeur thermo X : $dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial P} \right)_{T,n} dP + \sum_i \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j \neq n_i} dn_i$

$$dn_i = \nu_i d\xi$$

$$\frac{\partial X}{\partial \xi} = \sum_i \nu_i \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)$$

On définit : $\Delta_r X = \left(\frac{\partial X}{\partial \xi} \right)_{T,P}$ grandeur de réaction

Isobare :

$$dH = C_p dT + \Delta_r H d\xi$$

Si on connaît C_p et $\Delta_r H \Rightarrow$ on connaît Q

3) Etat Standard

$P = P^\circ$ et T non fixée

Constituant gazeux : pur, gaz parfait

Constituant liquide ou solide : pur

Solute : $c = c^\circ = 1 \text{ mol/L}$, se comporte c si dilué infiniment (solute parfait)

ΔT non fixée

Si $\Delta_r H$ avec tout les constituants dans leur état standard : $\Delta_r H^\circ$

Approximation d'Edgiam : $\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(298^\circ K)$

Quel est lien entre $\Delta_r H$ et $\Delta_r H^\circ$, on suppose $\Delta_r H = \Delta_r H^\circ$

$$\Delta H = \Delta_r H^\circ(298^\circ K) \xi_g + C_p (T_f - T_i)$$

II) Application aux bilans enthalpiques

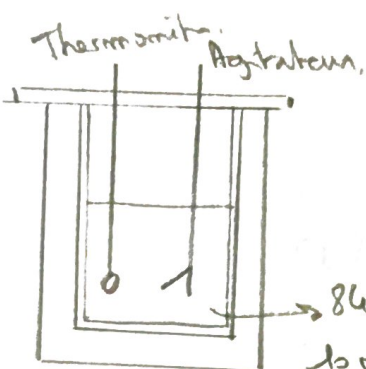
1) Isobare / isotherme

$$\Delta H = Q = \Delta_r H^\circ d\xi + C_p dT$$

$$\approx \Delta_r H^\circ d\xi$$

\Rightarrow Si $\Delta_r H^\circ > 0$, $Q > 0$: transfert de l'ext. \rightarrow le système : réact° endothermique

Si $\Delta_r H^\circ < 0$, $Q < 0$: transfert de l'ext. \leftarrow le système : réact° exothermique



2) Détermination expérimentale de $\Delta_r H$

Ajust soude. 10 mL à 3,21 mol/L

$$T_i = 21,7^\circ C$$

$$T_f = 25,6^\circ C$$

manip ; calorimètre
On néglige le transfert thermique entre le système et l'extérieur (paroi calorifugé)

Eau + HCl = calorimètre

Burette = soude

Mettre la soude en excès afin d'être sûr que tout le HCl a réagit.

Condition quasi isobare

Sy quasi adiabatique

Grosse incertitude sur $\Delta_r H$ dû au thermomètre $\Rightarrow 15 \text{ kJ/mol}$

Calorimètre

$$M_c = 16,1 \text{ g}$$

$\rightarrow 84,25 \text{ g d'eau}$

10 mL de HCl à 3,13 mol/L

$$\Delta H = Q = 0 = C_{H_2O} (m_{H_2O} + M_c) (T_f - T_i) + \xi_g \Delta_r H$$

$$\text{d'où } \Delta_r H = C_{H_2O} (m_{H_2O} + M_c) (T_f - T_i) \times \frac{1}{C_{H_2O} V_{HCl}}$$

$$\text{A.N.: } \Delta_r H = 61,5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r H^\circ_{\text{tab}} = 87 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta(\Delta_r H) = 15 \text{ kJ/mol}$$

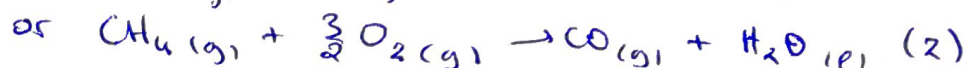
dû au thermomètre

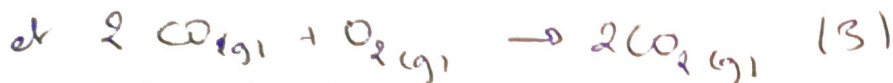
III. Détermination de $\Delta_r H^\circ$ à partir des tables

1) Loi de Hess

Si une réaction est combinaison linéaire (CL) d'un ens de réact°, alors les grandeurs de réact° ($\Delta_r H$) vérifient la m CL.

Exemple : Combust° du méthane (CH_4) :





Alors : $(1) = (2) + \frac{1}{2}(3)$ donc $\Delta_r H_{(1)} = \Delta_r H_{(2)} + \frac{1}{2} \Delta_r H_{(3)}$

2) ~~Def~~ Etat standard de référence

Brique de base : définit par un élément chimique

Def : élément sous forme de corps simple, le + stable à T considérée, dans la phase le + stable à T considérée. (P = P°)

Exemple à 298 K : Oxygène $\text{O}_{2(g)}$

Brome $\text{Br}_{(l)}$

Mercurie $\text{Hg}_{(l)}$

Iode $\text{I}_{2(s)}$

3) Grandeurs standard de formation

Definir : grandeurs standard de réact° associées à la réact° formant une espèce chimique à partir des éléments la constituant pris dans leur état standard de référence, en affectant un coefficient stœchiométrique égal à 1 à l'espèce en question.

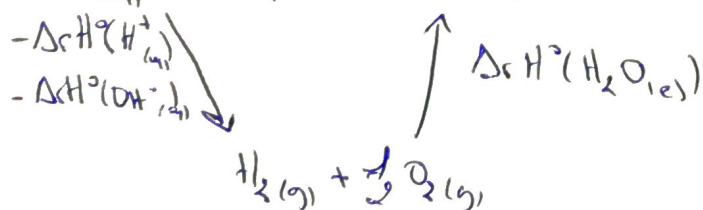
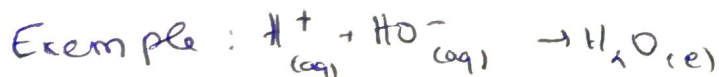
Exemple : $\Delta_r H^\circ$ de $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ (298 K) :



$\Delta_r H^\circ = \Delta_r H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)}, 298 \text{ K})$ tabulé

Par définition, $\Delta_r H^\circ(\text{corps ds son état de réf}) = 0 \quad \forall T \text{ exp : } \text{O}_{2(g)}$.

4) Détermination de $\Delta_r H^\circ$



D'où $\Delta_r H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = \Delta_r H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) - \Delta_r H^\circ(\text{H}^+_{(aq)}) - \Delta_r H^\circ(\text{OH}^-_{(aq)})$
 $= -285,6 + 2300 - 0 = -56,4 \text{ kJ/mol}$

$\Rightarrow \Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ(x_i)$

Conclusion : il mq évolution entre l'état final et l'état initial, cad comment évolue la réaction, sens , etc... On verra ça avec le deuxième principe de la thermodynamique.

Questions.

$$Q = 0$$

$$c_{\text{eau}} (T_f - T_i) + c_{\text{H}_2\text{O}} (T_f - T_i) m_{\text{eau}} + c_i (T_f - T_i) m = 0$$

Approx $c_{\text{eau}} = c_{\text{H}_2\text{O}}$



$$V = \alpha V$$

$$Q = \Delta U \\ = C_V \Delta T_{(P=\text{const})}$$



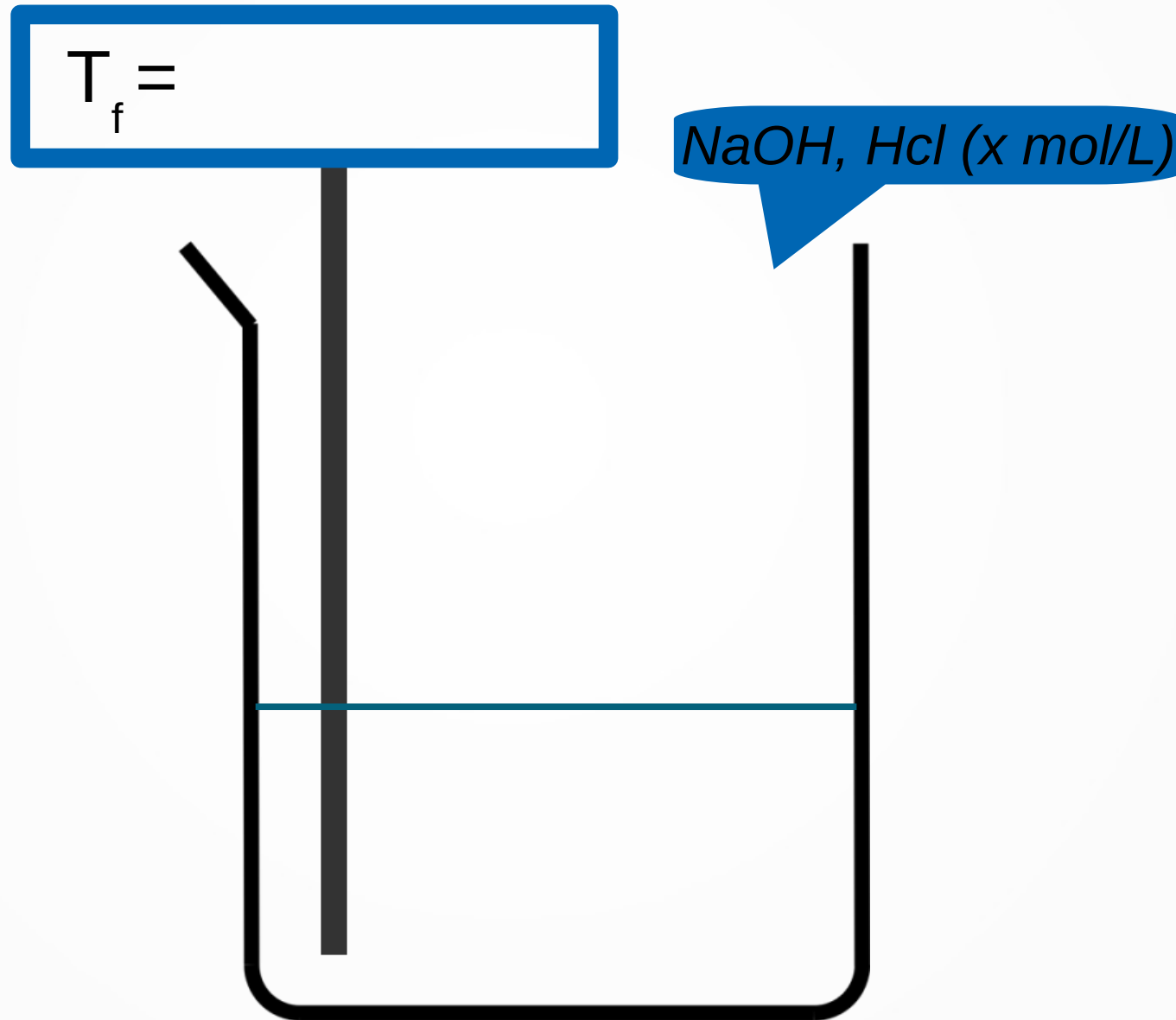
$$Q = \Delta H$$

$$= C_P \Delta T_{(P=\text{const})}$$

à $P = \text{const}$ $C_P - C_V = nR$

LC 19 : Application du premier principe de la thermodynamique à la réaction chimique

Expérience d'introduction :



I) 1) Rappels : 1^{ier} principe de la thermodynamique

$$\begin{array}{ccccc} \exists U \text{ extensive ; } & \Delta U = & W & + & Q & & \text{Donc } dU = \delta W + \delta Q \\ \uparrow & & \nearrow & & \nwarrow & & \\ \text{Énergie interne} & & \text{Travail} & & \text{Chaleur} & & \end{array}$$

On définit l'enthalpie $H = U + PV$ et alors :

$$\underline{dH} = d(U + PV) = \delta Q + VdP = \underline{\delta Q} \text{ si } P \text{ constant}$$

I) 3) État standard

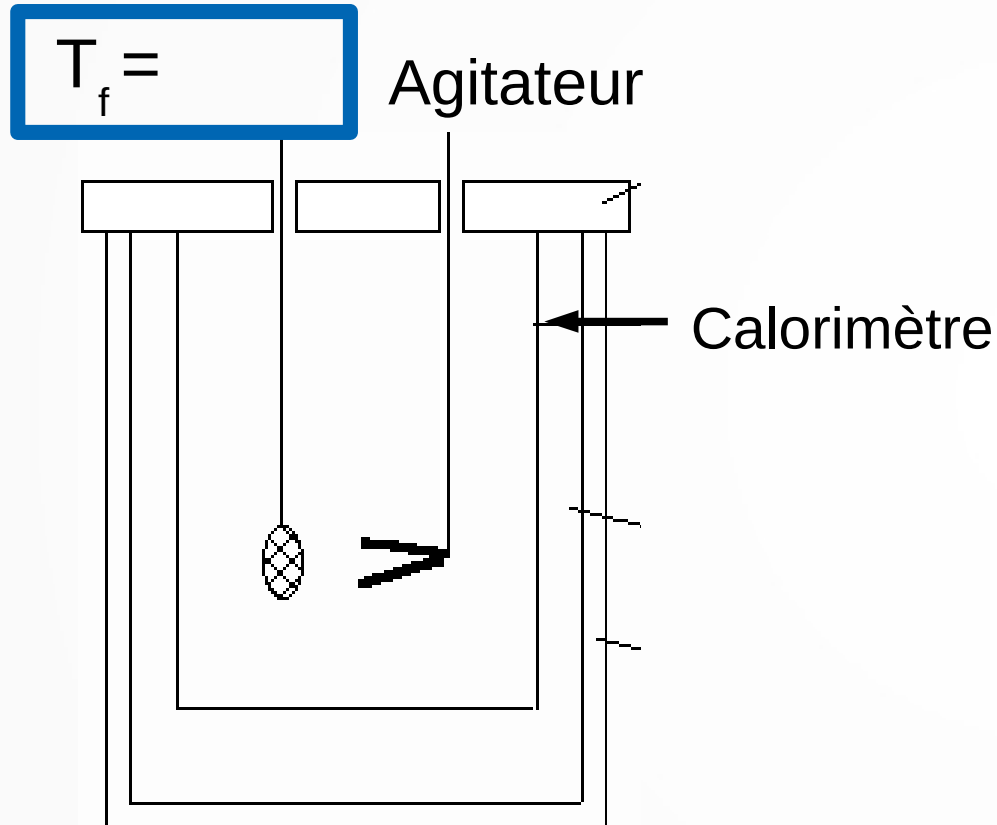
$P = P^\circ$, T non fixée

Constituant gazeux : pur, gaz parfait

Constituant liquide ou solide : pur

Soluté : $c = c^\circ = 1 \text{ mol/L}$, se comporte comme si dilué infiniment (soluté parfait)

II) 2) Détermination expérimentale de $\Delta_r H$



$$\Delta H = Q = 0 = c_{H_2O} m_{H_2O} (T_f - T_i) + \xi_f \Delta_r H$$

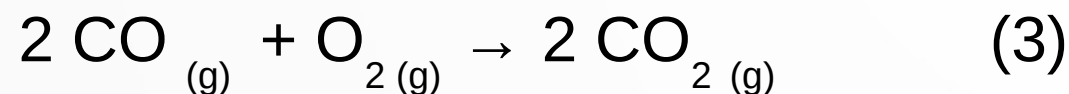
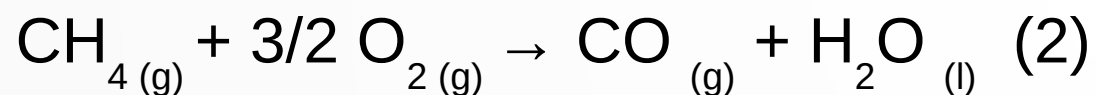
$$\text{D'où } \Delta_r H = c_{H_2O} m_{H_2O} (T_f - T_i) / C_{HCl} V_{HCl}$$

III) 1) Loi de Hess

Exemple : combustion du méthane (CH_4) :



Or :



Alors : $(1) = (2) + 1/2 (3)$ donc $\Delta_r H(1) = \Delta_r H(2) + 1/2 \Delta_r H(3)$

III) 2) État standard de référence

État de référence pour un élément chimique = élément sous forme de corps simple, le plus stable à T considérée, dans la phase la plus stable à T considérée (à $P=P^\circ$)

Exemple à 298K : Oxygène $O_{2(g)}$

Brome $Br_{(l)}$

Mercure $Hg_{(l)}$

Iode $I_{2(s)}$

...

III) 3) Grandeur standard de formation

Définition : grandeur standard de réaction associée à la réaction formant une espèce chimique à partir des éléments la constituant pris dans leur état standard de référence, en affectant un coefficient stœchiométrique égal à 1 à l'espèce en question.

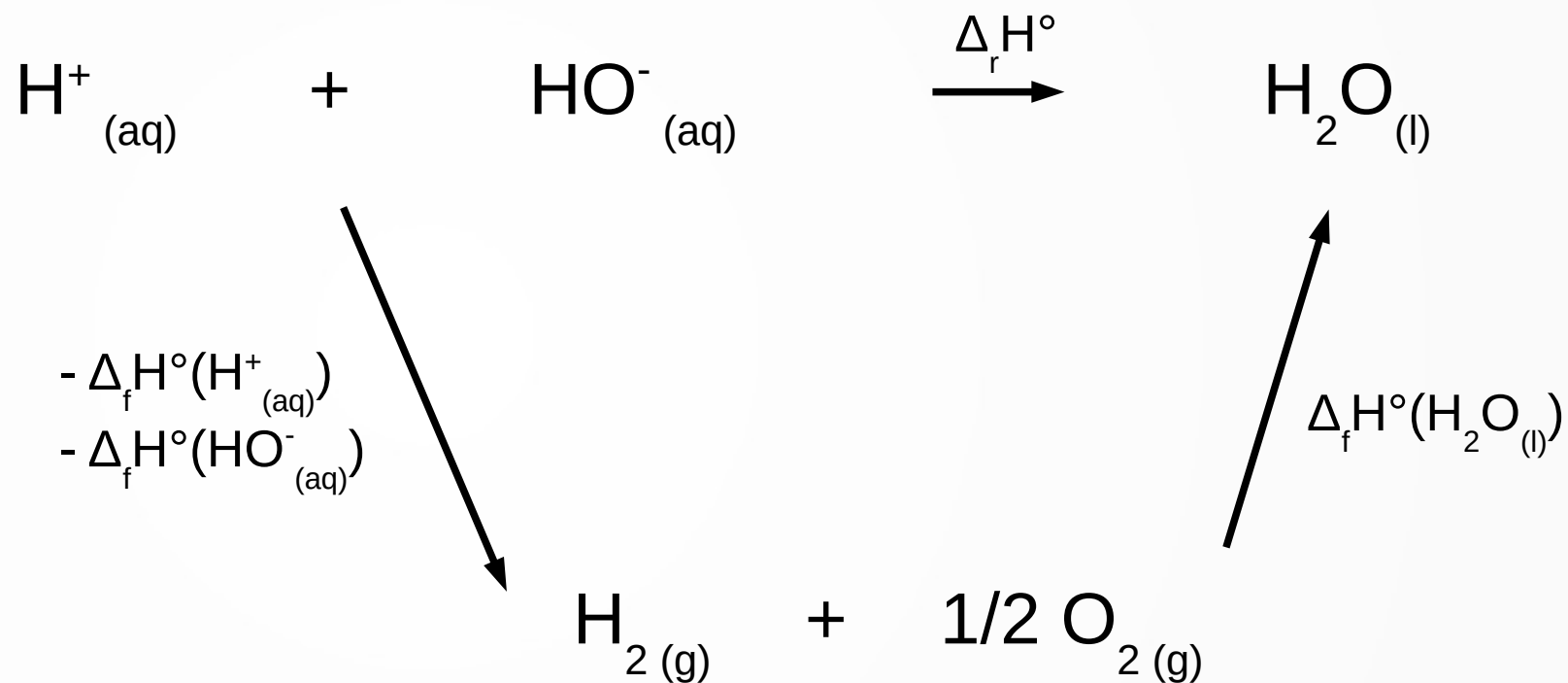
Exemple : $\Delta_f H^\circ$ de $H_2O_{(l)}$ (298K) : hydrogène + oxygène d'où $H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow \underline{1} H_{2O_{(l)}}$

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(H_{2O_{(l)}}, 298K) \text{ tabulé}$$

Par définition, $\Delta_f H^\circ(\text{corps dans son état de référence}) = 0 \ \forall T$ ex : $O_{2(g)}, \dots$

III) 4) Détermination de $\Delta_r H^\circ$

Exemple :



$$\text{D'où } \Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}) - \Delta_f H^\circ(\text{HO}^-_{(\text{aq})}) - \Delta_f H^\circ(\text{H}^+_{(\text{aq})}) = -285,8 - 230 - 0 = -56 \text{ kJ/mol}$$