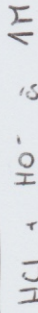


LC19: Application du 1^{er} principe de la thermo à une réaction chimique

Intro :



- on observe des effets thermiques dus aux réactions χ .
- il faut s'intéresser à la thermodynamique de la réaction.
- enthalpie de réaction molaire.

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

Enthalpie de réaction en J/mol
Grandeur intensive, indépendante des quantités de matière.

→ Transformation molaire, mouchetone :

$$dH(T, P, \xi) = \Delta_c H(T, P) d\xi$$

$$\text{Donc } \Delta_{1,2} H(T, P) = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \Delta_c H(T, P) d\xi = \Delta_c H(T, P) (\xi_2 - \xi_1)$$

Quelle signification lui donner ?
Quelle intérêt ? une variation d'enthalpie avec $\Delta_c H$ qui est l'enthalpie de réaction.

I - Enthalpie de réaction $\Delta_c H$

On travaille dans des conditions mouchetones, $P_i = P_{ext}$ et

On utilise donc l'enthalpie $H(P, T, \xi)$

1) Définition de $\Delta_c H$

$$\textcircled{1} dH(P, T, \xi) = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T, \xi} dP + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, \xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, P} d\xi$$

② Ce système est sujet d'une réaction χ , relie les quantités de matière par stœchiométrie ξ . La donnée de ξ est donc suffisante pour décrire m si on connaît m'.

③ Système $\Phi - \chi$: Ensemble des constituants χ dans des états φ données, qui peuvent évoluer par des réactions χ .

2) Signification de $\Delta_c H$

→ Réaction molaire, mouchetone :

$$\Delta_{1,2} H(T, P, \xi) = Q_{1,2} = \Delta_c H(T, P) (\xi_2 - \xi_1)$$

Dans le sens direct $\Delta \xi > 0$, le signe de $Q_{1,2}$ est le même que $\Delta_c H(T, P)$.

- $\Delta_c H > 0 \Rightarrow$ réaction endothermique ($Q_{1,2} > 0$ le système reçoit de l'énergie thermique)
- $\Delta_c H < 0 \Rightarrow$ réaction exothermique ($Q_{1,2} < 0$ le système fournit de l'énergie thermique)
- $\Delta_c H = 0 \Rightarrow$ réaction athermique ex: AgNO3 + KI -> AgI + KNO3

Le calcul de $\Delta_c H$ nous permet donc de savoir si une réaction peut fournir de l'énergie ou en consommer.

II - Détermination de $\Delta_r H$ d'une réaction

On a d'abord déterminé la norme en en du calorimètre par la méthode des relâches.

1) Mesure de l'expérimentale de $\Delta_r H$

→ Calorimètre isobare

- Très bonne isolation thermique (une de deux)
- Thermomètre
- Bouchon isolant

$$C_{cal} = N_{cal} \times c_{eau} = 50 \text{ J/g/K} \quad \text{Échelle du calorimètre.}$$

- Système réel n'est pas idéal, il y a une perte de l'énergie entre la calo et le système chimique.
- On considère qu'une partie de l'énrg T dégagée par la réaction sert à chauffer la calo + composants.
- Utilisation de picolog par les calories.

$$\Delta H_{d \rightarrow 2}(T_f, g) = C_{cal}(T_f - T_i) + m_T c_{eau}(T_f - T_i)$$

$$\Delta_r H(T_f) = - \frac{C_{cal}(T_f - T_i) + m_T c_{eau}(T_f - T_i)}{C_{xV}}$$

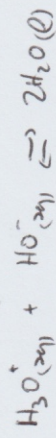
$$= \pm 26 \uparrow$$

$$\Delta_r H(T_f) = -55,8 \text{ kJ/mol} \quad \text{Student}$$

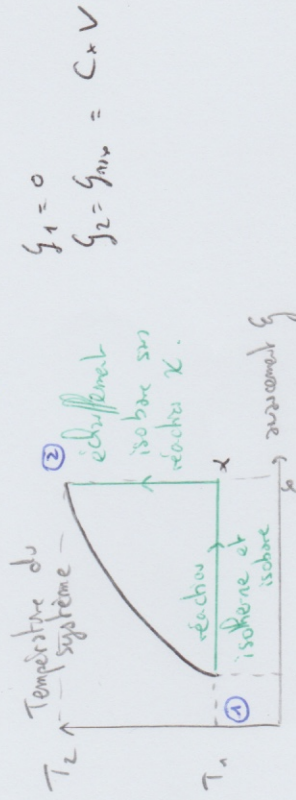
$$= -56,8 \text{ kJ/mol} \quad \pm 3,6 \text{ kJ/mol}$$

$$21,18^\circ\text{C}$$

$$23,25^\circ\text{C}$$



$\Delta_r H(T, P) = ?$ L'enthalpie est une fonction d'état donc on peut décomposer selon deux étapes.



$$\Delta H_{1 \rightarrow 2}(T_f) = \Delta H_{1 \rightarrow d}(T_f) + \Delta H(T_f)_{d \rightarrow 2} = Q = 0$$

$$\Delta H(T_f) = \Delta_r H(T_f)(g_{\text{réact}} - g_{\text{prod}})_{C_{xV}}$$

2

Réaction adaptée à la calorimétrie car :

- Totale (Quasi-totale) pour avoir l'assurance.
- Unique (effet T observé résulte de la somme des effets thermiques)
- Rapide (faibles thermiques inévitables mais l'effet négligeable)

On préfère ce n'est pas la cm, car met fin ! (AT élevée par ex) souvent

2) Calcul de $\Delta_r H$ à partir des volumes titrés.

$\Delta_r H(P, T)$, on étudie des pressions constantes, influence de la pression négligeable, ou des gaz parfaits. plus de la volume est variable

$$\Delta_r H(P, T) \approx \Delta_r H^\circ(T) \quad \text{pour une pression constante / corps pur}$$

Comme on se peut pas isoler toutes les grandeurs intéressantes à l'échelle de la température et pression, on se contente de Q. fne des certains états particuliers.

si intervalle de T considéré est étroit :

Approximation d'Ellingham

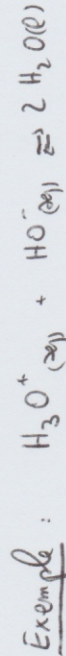
$$\Delta_c H^\circ(T) \approx \Delta_c H^\circ$$

dispo $\Delta_f H^\circ$

Loi de Hess

$$\Delta_c H^\circ = \sum V_i \# \Delta_f H^\circ$$

V_i coeff stoechiométrique logarithmique
 $\Delta_f H^\circ$ Enthalpie standard de formation de l'espèce i
à la température T.



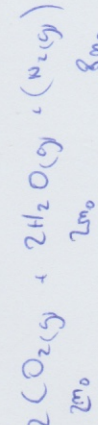
$$\Delta_c H^\circ = 2 \Delta_f H^\circ(H_2O) - 2 \Delta_f H^\circ(H_3O^+) - \Delta_f H^\circ(HO^-)$$

= -55,8 kJ/mol

1

T_1

$$\Delta H = Q = 0$$



1: Réchauffement isotherme à T_1

2: refroidissement de T_1 à T_2

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$$

$$\Delta H_1 = \sum \Delta_f H^\circ = m_o \Delta_c H^\circ$$

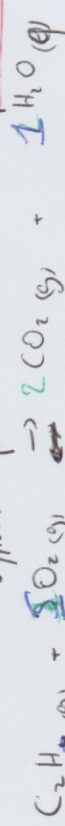
$$\Delta H_2 = m_o (2C_{p,m}(CO_2) + 2C_{p,m}(H_2O) + 8C_{p,m}(N_2)) (T_2 - T_1)$$

On a pu mesurer $\Delta_c H^\circ$ et donc $\Delta_f H^\circ$ si on connaît $\Delta_f H^\circ$ on peut calculer $\Delta_c H^\circ$ d'autre info, comme T_1 qui est différent

III - Calcul de la température de flamme

Température de flamme adiabatique est la température de réaction adiabatique d'un système qui évolue sans pertes constructives.
Temp d'explosion pour volume est (V).

Combustion de C_2H_4 avec la quantité d'air juste stoechiométrique.



Combustion complète $3m_o$ $2m_o$ $2m_o$

$$m_{O_2} = 4m_o(O_2) \quad Air = 20\% O_2 + 80\% N_2$$

= $8m_o$

$$T_F = T_1 - \frac{\Delta_c H^\circ}{2C_{p,m}(CO_2) + 2C_{p,m}(H_2O) + 8C_{p,m}(N_2)}$$

Ellingham

$$\Delta_c H^\circ = -1103,8 \text{ kJ/mol}$$

Hess

$$402 \text{ J/mol/K}$$

$$T_F = 310^3 \text{ K}$$

Temp calculée = $\Delta_c H^\circ$

Après :

→ Ellingham s'est sans doute plus vérifié $T \rightarrow$ bcp

→ C_p plus imprécis

→ Taux critique de C_p réacteur qui chauffe (ou refroidit)

→ P_{st} adiabatique.

Conclusion:

Dans cette leçon on a vu à quel point c'est compliqué,
→ caractériser si une machine est libre ou pas comme ET
→ savoir calculer 2^{n-1} et même 2^{n-1} .
→ Application de la leçon : codes de contrôle de parité
Cependant, vouloir tester d'un seul coup de tester le cas
de 2^{n-1} d'un seul coup il faut regarder les