

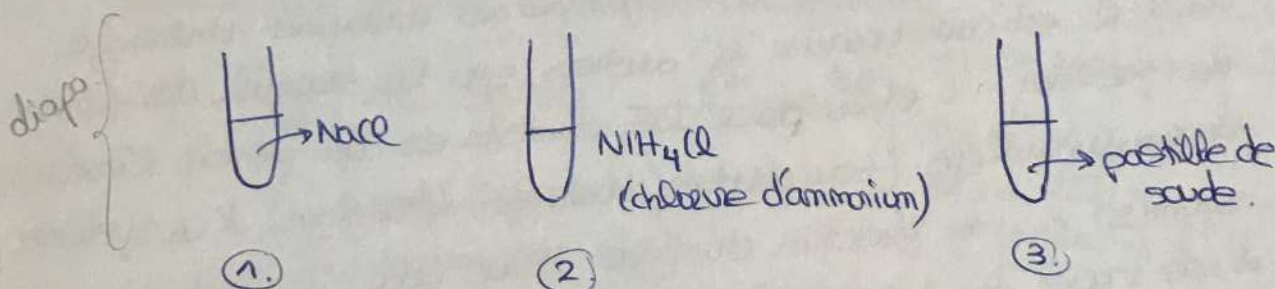
LC.19: Application du 1^{er} ppe de la thermo à la réaction chimique

Objectif: pouvoir prévoir l'effet thermique d'une réaction chimique: va-t-elle entraîner un échauffement ou un refroidissement, va-t-elle transférer de l'énergie au milieu environnant, ou lui en prélever? Importance dans l'industrie!

Pour cela nous allons avoir besoin de tables thermodynamiques, qui fournissent les valeurs numériques nécessaires, et nous étudierons les grandeurs qu'elles contiennent.

manip introductive:

3 tubes à essais avec 3 thermomètres.



① T invariante, réaction athermique

②

③ T ↑, réaction exothermique

On connaît les enthalpies standard de dissolution
liées avec varia^o de T et chaleur de la réaction.

$$\Delta_r H^\circ(\text{NaOH}) = -44,51 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^\circ(\text{NH}_4\text{Cl}) = 14,78 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^\circ(\text{NaCl}) = ? ; \text{j'ai } 3,88 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

wikipedia

ne pas dire,
c'est pare
après.

I. rappels.

* Premier ppe: $\Delta U = W + Q$

avec $W = -P_{\text{ext}} \cdot \Delta V$ si forces de pression seules

* Transformation molaire: $P_i = P_f = P_{\text{ext}}$

Cou en chimie les transformations sont effectuées à pression de.

$\Delta H = Q_p = \Delta(U + PV)$

Une réaction chimique provoque des ruptures et des formations de liaisons, donc des modifications de l'énergie interne, et de l'enthalpie. Le 1er ppe de la thermo permet de relier la variation d'enthalpie d'un système au transfert thermique reçu Q et aux travaux W' autres que le travail des forces de pression. L'enjeu pour le chimiste est de prévoir l'évolution thermodynamique (température, transfert thermique) d'un système soumis à une réaction chimique. Pour cela il faut disposer d'une base de données qui permette de calculer la variation d'enthalpie provoquée par n'importe quelle réaction chimique.

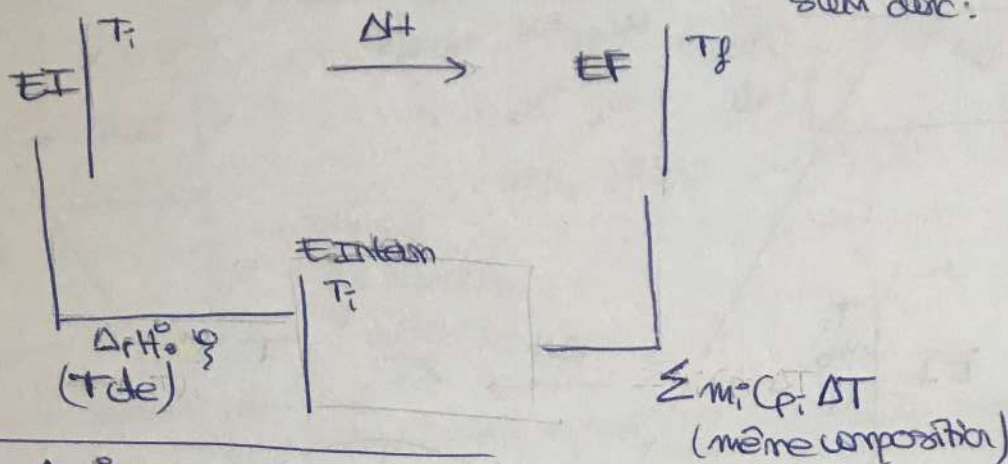
$$\Delta H = \int \Delta_r H \cdot d\xi ; \text{ on assimile } \Delta_r H \approx \Delta_r H^\circ$$

mais...

on connaît déjà l'état standard?

II. Détermination directe : Calorimétrie.

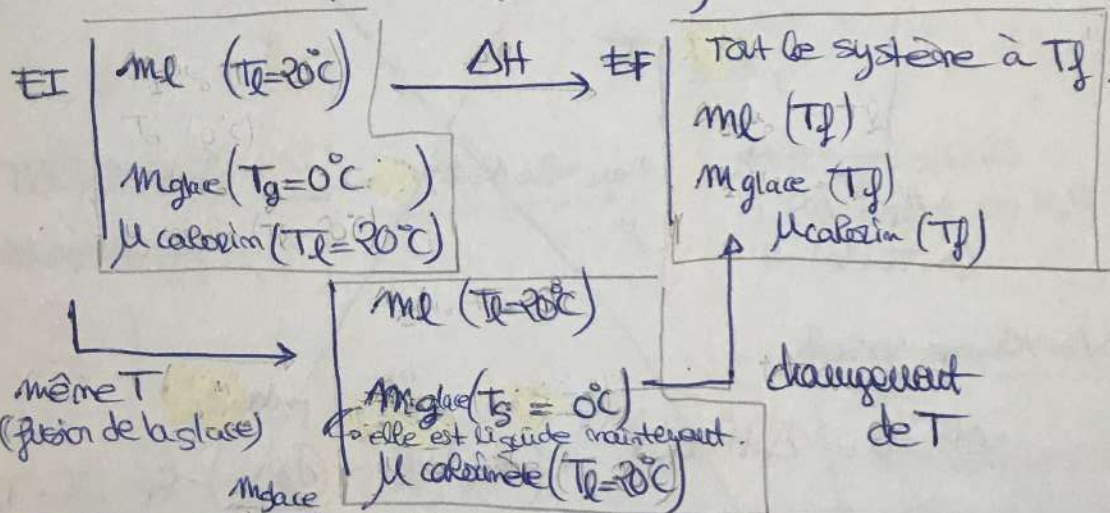
1°/ Principe: ΔH fonction d'état \rightarrow sa valeur ne dépend pas du chemin suivi donc:



$$\Delta H = \Delta_r H^\circ + \sum m_i \cdot C_{p,i} \cdot \Delta T$$

2°/ Enthalpie de changement d'état.

Dans le cas de notre expérience (calorimétrie).



$$\Delta H = \Delta_f H^\circ_{H_2O} + (m_e + \mu) \cdot (C_{p,eau}(T_f - T_e)) + m_g C_{p,eau}(T_f - T_g)$$

$Q = 0$ calorimétrie adiabatique.

En préparation on a calculé $\mu_{calor} \approx 7g$.

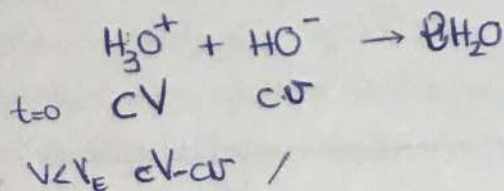
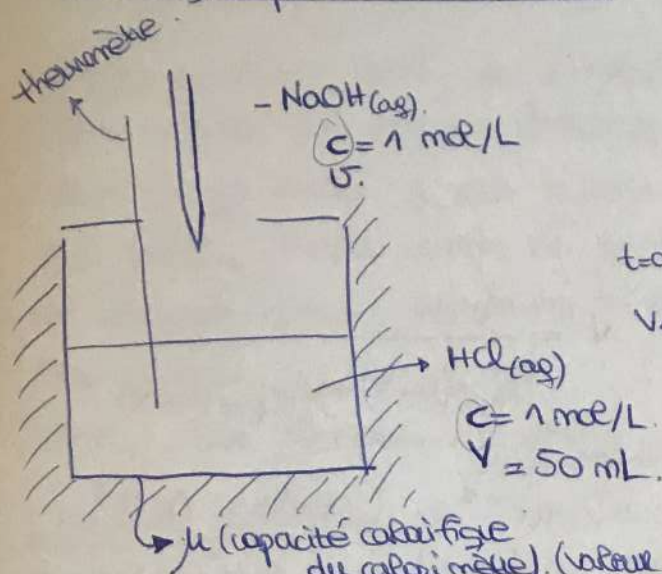
À partir de la mesure de T_f on peut trouver $\Delta_f H^\circ$ et le comparer à la valeur tabulée.

- Discuter signe de $\Delta_f H^\circ$

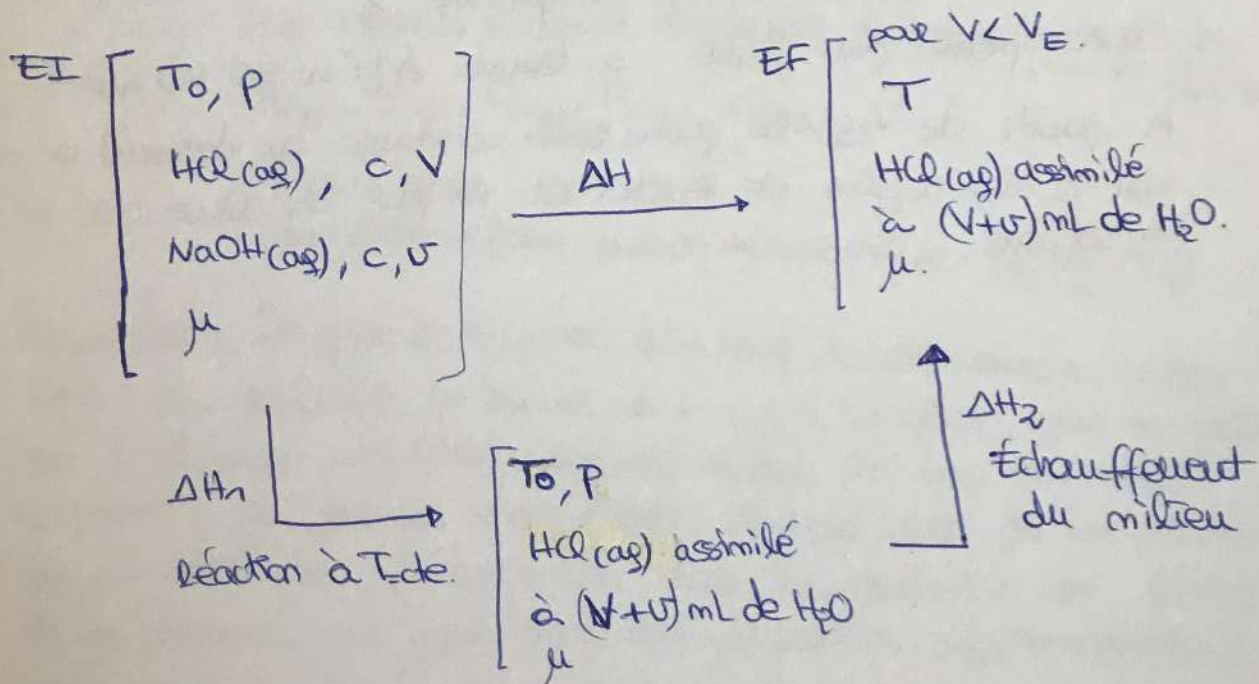
Il faut que la variation de T soit grande pour avoir de la précision.

la glace qui sert de réfrigérant est à $-8 \pm 20^\circ C$

3° / Dosage par thermométrie



système: contenu du calorimètre, adiabatique



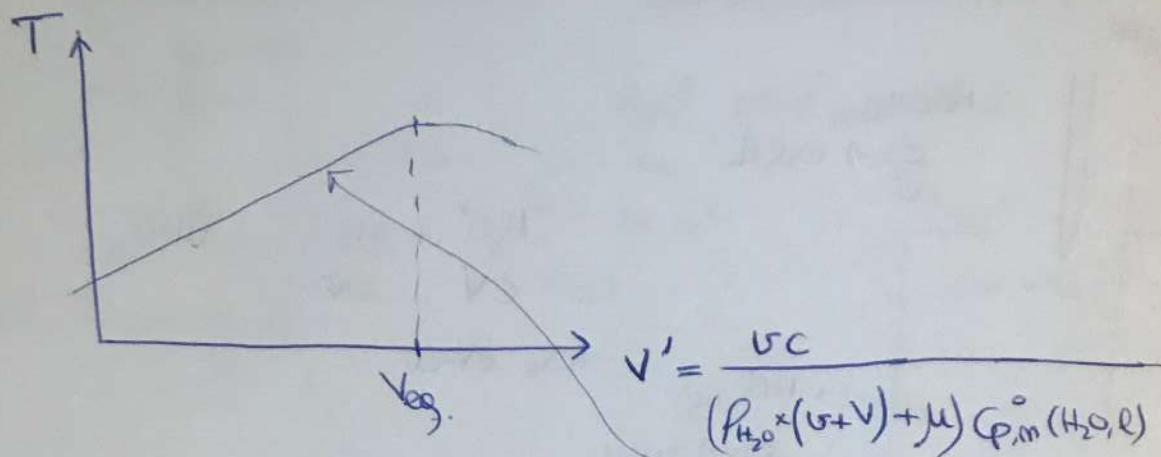
$$\Delta H = Q_p \Big|_{Q_p=0} \Rightarrow \Delta H = 0.$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 \quad \text{où} \quad \begin{cases} \Delta H_1 = \Delta_r H^\circ \times \nu = \Delta_r H^\circ \times cv \\ \Delta H_2 = \sum_i m_i \cdot c_{p,m,i}^\circ \cdot \Delta T = \left(\rho_{\text{H}_2\text{O}} \times (v+V) + \mu \right) \times c_{p,m}^\circ \times (T - T_0) \end{cases}$$

$$\Delta H = \Delta_r H^\circ \cdot cv + (\rho_{\text{H}_2\text{O}} \times (v+V) + \mu) \cdot c_{p,m}^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) (T - T_0)$$

$$\Rightarrow T = T_0 - \frac{cv}{(\rho_{\text{H}_2\text{O}} \times (v+V) + \mu) c_{p,m}^\circ(\text{H}_2\text{O}, l)} \Delta_r H^\circ$$

on représente:



on s'attend à $\Delta_r H^\circ \stackrel{\text{exothermique!!}}{=} -56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. (perte: $\Delta_r H^\circ$).

Normalement, expérimentalement on obtient un $\Delta_r H^\circ$ inférieur à celui qu'on trouve car le calorimètre n'est pas complètement adiabatique donc ^{énergie} chaleur perdue, donc le thermomètre mesure une température \downarrow . ↳ en valeur absolue

Donc perte plus faible, on trouve $\Delta_r H^\circ \approx 50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

À partir de V_{eq} , la pente reste constante au descendant un peu car il n'y a plus de réaction et en plus on dilue car on augmente le volume.

III. Détermination indirecte. Loi de Hess.

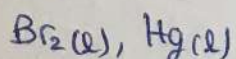
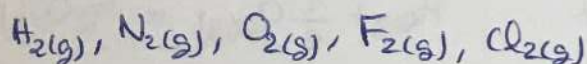
On veut connaître ΔH° de n'importe quel transformation. Pour cela \rightarrow bases des données thermodynamiques \rightarrow tables. Par contre: dans chaque réaction divers éléments chimiques sont mis en jeu, s'il fallait tenir compte de toutes les formes envisageables pour un élément donné, la table thermodynamique serait beaucoup trop grande.

Donc! Les chimistes ont défini pour chaque élément une référence.

L'état de référence: est l'état sous lequel l'élément est stable à la température considérée, cet état dépend donc de la température. Souvent les données sont tabulées à 25°C .

Exemples: Pour le carbone: graphite

Pour certains éléments c'est le gaz diatomique homonucléaire (avec les mêmes noyaux).



Gaz nobles \rightarrow forme gazeuse monoatomique $\text{He}(\text{g}), \text{Ne}(\text{g}), \text{Ar}(\text{g})$.

Cependant, le fait de disposer d'un état de référence ne suffit pas: la définition se limite aux corps simples, qui ne tiennent que l'élément considéré. Comment traiter le cas des corps composés? De plus le état stable dépend aussi de la pression, ce qui n'est pas pris en compte dans la définition de l'état de référence. Il faut donc des conventions supplémentaires.

La pression est fixée à une valeur appelée pression standard (1 bar) (il n'y a pas de temp standard!)

L'état standard d'un corp. gazeux, pur ou au sein d'un mélange est le gaz parfait à la même T et à P° .

" " phase condensée (l ou s) est le corps pur ~~au mélange~~ dans le même état physique à la même T et à P° .

la définition de l'état standard n'inclut pas la notion de stabilité : il est ainsi possible de définir l'état standard de l'eau liquide à 450°C .

Pour la suite on va combiner les deux propriétés : standard et référence pour obtenir l'état standard de référence d'un élément. Il s'agit donc de l'état standard du corps simple dans l'état le plus stable à la température considérée.

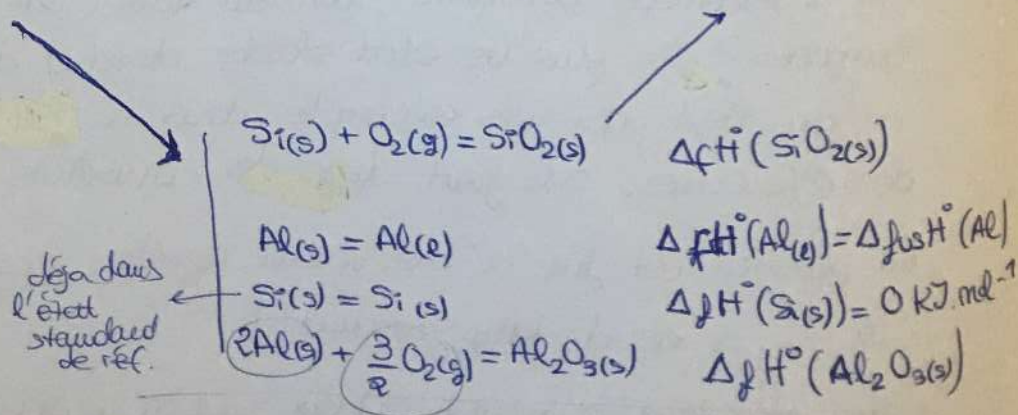
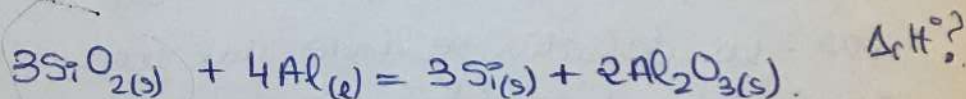
Exemple : hydrogène $\rightarrow \text{H}_2(\text{g}) (\text{Gr})$.

Normalement on a des corps composés (pas de corps simples). Ce qu'on va faire c'est décrire chaque molécule à partir de ses éléments constitutifs pris dans leurs états standard de référence.

Exemple : Eau $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Facile car déjà corps simples.

Exemple :



On en déduit $\Delta_r H^\circ = -3\Delta_f H^\circ(\text{SiO}_2(\text{s})) - 4\Delta_{\text{fusion}} H^\circ(\text{Al}) + 2\Delta_f H^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}))$

On remarque que chaque enthalpie possède un coeff égal au coeff stoech. algébrique de l'espèce mise en jeu.

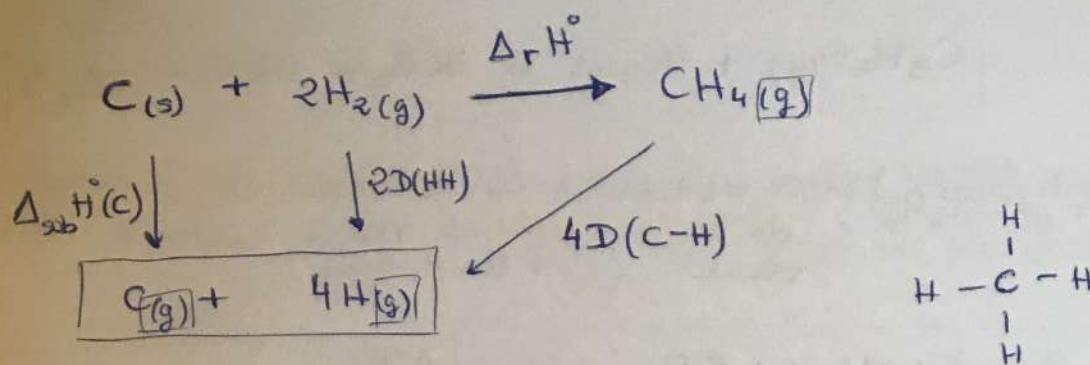
On déduit la loi de Hess:

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ$$

Si on différencie \rightarrow enthalpie ^{standard} de réaction! \rightarrow loi de Hess.
enthalpie de formation! \rightarrow décomp. en
standard. corps simple,
énergies de liaisons...

EXEMPLE AVEC ENTHALPIE DE DISSOCIATION

* $\text{H}_2(\text{g}) \xrightarrow{D(\text{H-H})} \text{H}(\text{g}) + \text{H}(\text{g})$ Dissociation.

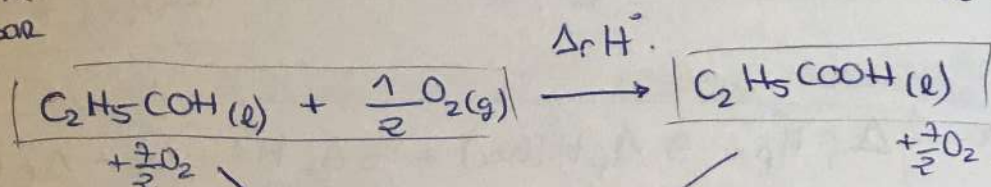


Donc $\Delta_r H^\circ = \Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{C}) + 2D(\text{H-H}) - 4D(\text{C-H})$

EXEMPLE

Comment exprimer $\Delta_r H^\circ$ en fonction des enthalpies de combustion de $\text{C}_2\text{H}_5\text{COH}$ et $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$?

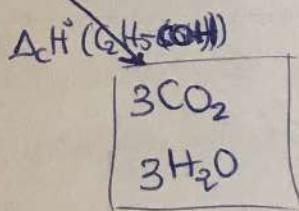
À 298 K
P° = 1 bar



On connaît

$\Delta_c H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{COH})$

$\Delta_c H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH})$

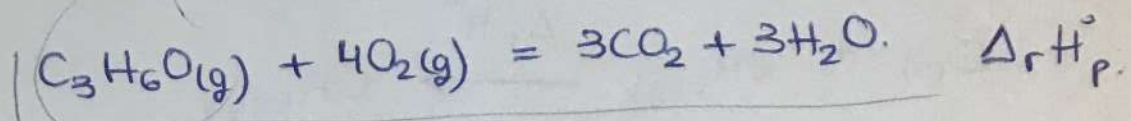


$\Delta_c H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH})$ (with an arrow pointing to the reactants box)

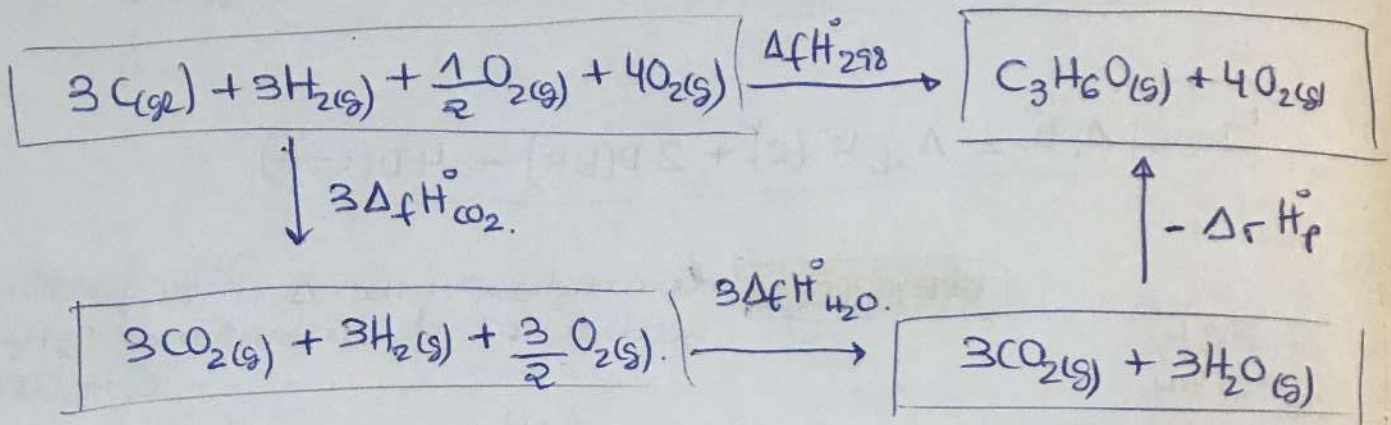
$\Delta_r H^\circ = \Delta_c H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{COH}) - \Delta_c H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH})$

EXEMPLE 1

Combustion de la propanone:



$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}(\text{g}))$? On s'intéresse à l'enthalpie de formation de la propanone et pas à l'enthalpie de la réaction. (C'est une donnée).



Donc: $\Delta_f H_p^\circ = 3 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) + 3 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H_p^\circ$

\downarrow propanone