

Utilisation du premier principe pour l'étude des réactions chimiques

I Rapports et compléments sur le premier principe de la thermodynamique

1) Paramètre d'état (macroscopiques)

Quelques grandeurs permettant de décrire l'état macroscopique

→ paramètres d'état

$$T, P, V, U, H, S, M, m, Q_{elec}, \vec{m}, \vec{p}, \vec{v}, ZG$$

- certains sont extensifs: additifs par addition de systèmes disjoints

$$A/B: V_{A+B} = V_A + V_B; M_{A+B} = M_A + M_B; U_{A+B} = U_A + U_B$$

- intensifs A, B en équilibre thermodynamique $\rightarrow T_A = T_B, P_A = P_B$

* Système fermé, sans réaction chimique, sans interactions électromagnétiques avec l'extérieur, homogène.

- Il n'y a que deux paramètres d'états indépendants

→ n fixé: tout ne dépend que de P et T

ex: $PV = nRT$ on peut fixer que deux parmi P, V, T .

2) Énergie interne

a - L'énergie interne est une fonction d'état extensive

$$\textcircled{n \text{ mol}} \quad U = n \underbrace{U_m(P, T)}_{\text{énergie interne molaire}} \rightarrow \text{donnée (implicite)}$$

U_m est toujours une donnée (implicite) du système (c'est comme la masse d'un objet en mécanique, on l'introduit s'il n'est pas défini explicitement)

pas d'interaction $\Rightarrow$ la pression ne joue pas de rôle (car U ne dépend pas de distance entre molécules)

b. Modèle du gaz parfait

Ensemble de molécules sans interaction entre elles : E_p est donc nulle
il ne reste plus que l'énergie cinétique, qui ne dépend que de T

$$U_{\text{gaz parfait}} = n U_m(T) \quad \text{en joule}$$

phase condensée
= liq ou solide

c. Modèle de la phase condensée incompressible inaltérable

Changement de pression n'implique aucun changement des distances moléculaires $\Rightarrow$ énergie potentielle constante $\Rightarrow U$ ne dépend que de T

$$U_{\text{condensée}} = n U_m(T)$$

3) Capacité thermique à volume constant C_V

a. Définition :

à V fixe $\rightarrow$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, n}$$

lorsque $U(n, T, V, \dots)$ (on considère que U est fct de ces variables)

différentielle de U : $dU = C_V dT + (\quad) dn + (\quad) dV + \dots$

b. Cas du modèle du gaz parfait.

On peut écrire :

$$C_V = n \frac{dU_m}{dT} = n C_{V,m}$$

capacité thermique à volume constant

car gaz parfait

même si V varie

on peut écrire

$$dU = C_V dT$$

quelle que soit l'évolution du gaz (si $n = \text{cte}$) $\Rightarrow$ que pour un gaz parfait

approximation: souvent utilisée: $C_V(T) \rightarrow /$

$$\Delta U = C_V (T_f - T_i)$$

c- Phases condensées incompressibles indilatables

$$C_v = n V_m$$

$$C_{v,m} = \frac{dU_m}{dT}$$

$$dU = C_v dT$$

$$C_{v,m}(T) \sim \text{constante}$$

$$\Delta U = C_v (T_f - T_i)$$

① Enthalpie capacité thermique à pression constante

a- Définition:

$$H = U + PV$$

✓ pour un système homogène

si non homogène: on prend deux bouts homogènes



$$H = H_A + H_B$$

on définit de plus:

$$C_p = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_{m,P}$$

pour C_p on privilégie T, P

$H(m, T, P, \dots)$ alors que pour $C_v: m, T, V$

différentielle de H : $dH = C_p dT + (\quad) dm + (\quad) dP + \dots$

b. Modèle du gaz parfait

$$\underline{H = U + PV = U + nRT}$$

$$\underline{H = U(m, T) + nRT}$$

$$\underline{C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{n,p} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{n,p} + nR}$$

donc $\boxed{C_p = C_v + nR}$ ou $\boxed{C_{p,m} = C_{v,m} + R}$ Meyer

C_v à peu près constant pour un gaz parfait, $n = \text{cte}$

en toute circonstance pour un
gaz parfait:

$$\boxed{\Delta H = C_p (T_f - T_i)}$$

c. Modèle de la phase condensée incompressible inaltérable

$$H_m = U_m + P(V_m) \rightarrow 1000 \text{ fois plus faible que pour un gaz}$$

on considère alors que

$$\boxed{H_m \approx U_m} \text{ pour une phase condensée}$$

$$\text{et } H \approx U \dots$$

$$\text{et } \underline{C_p \approx C_v \approx C} \text{ capacité thermique}$$

On écrit alors

$$\underline{\Delta U \approx C(T_f - T_i)}$$

$$\underline{\Delta H \approx C(T_f - T_i)}$$

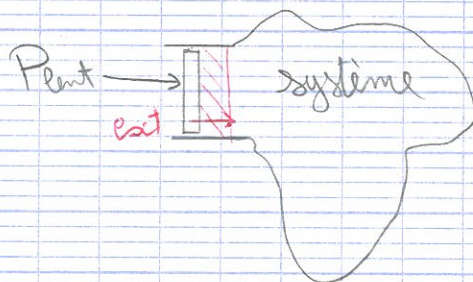


Δ : variation globale d'une fonction d'état
 δ : petite quantité

5) Premier principe

a- Travail des forces de pression

Modèle:



$$\boxed{\delta W_{\text{ext}} = P_{\text{ext}} \times \delta V_{\text{balayé}}}$$

↑
travail
élémentaire

↑
volume élémentaire
balayé

universel

* Cas souvent rencontré : la seule partie mobile est la frontière où s'exerce P_{ext} , on a alors:

$$\delta V_{\text{balayé}} = -dV$$

et donc

$$\boxed{\delta W = -P_{\text{ext}} dV}$$

(H) $P_{\text{ext}} = \text{cte}$ (dignes cubi: variation brutale)

$$\boxed{W_{\text{ext}} = -P_{\text{ext}} \underbrace{\Delta V}_{V_f - V_i}}$$

cas particulier

classique

* Si de plus $P_{\text{ext}} = P_{\text{ystème}}$:
(variation lente) $\rightarrow$ quasi-statique

$$\boxed{\delta W_{\text{ext}} = -P dV}$$

classique

b- Variantes du premier principe:

monobare: P_{ext} unique et constant: $\delta W_{\text{pression}} = -P_{\text{ext}} dV$

$$\delta W_{\text{pression}} = -P_{\text{ext}} (V_f - V_i) = -P_{\text{ext}} V_f + P_{\text{ext}} V_i = -P_f V_f + P_i V_i$$

$$\underline{U_f - U_i = -P_f V_f + P_i V_i + Q_{\text{ext}}}$$

C_v : capacité à absorber la chaleur

	Global	élémentaire
générale	$\Delta(U + E_{macro}) = W_{ext} + Q_{ext}$	$d(U + E_{macro}) = \overset{\text{contient } \delta W_{int}}{\delta W_{ext}} + \overset{\text{pression, travail élec...}}{\delta Q_{ext}}$
en l'absence de travail autre que pression et en l'absence d'énergie macroscopique ①	$\Delta U = W_{\text{pression extérieurement}} + Q_{ext}$	$dU = \delta W_{ext} + \delta Q_{ext}$ $= -P_{ext} dV + \delta Q_{ext}$
② + à volume constant	$\Delta U = Q_{ext}$ pas de travail autre que forces de pression	$dU = \delta Q$ pour système simple : pas de réaction chimique $dU = C_v dT \Rightarrow \delta Q = C_v dT$
transformation monobare où $P_f = P_i = P_{ext}$	$H_f - H_i = Q_{ext}$ $\Delta H = Q_{ext}$ pas d'autre travail que celui de P_{ext}	
transformation isobare $P = P_{ext}$	$\Delta H = Q_{ext}$ formule la plus utile en chimie	$dH = \delta Q_{ext}$ système simple sans réaction chimique: $dH = C_p dT (P = cte) = \delta Q_{ext}$

II Description thermodynamique des systèmes en réaction chimique:

1) Réacteur chimique et nombres stœchiométriques



$$0 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2 - 4\text{HCl} - 1\text{O}_2$$

ν_i : nombre stœchiométrique adimensionnel sans dimension
 $\nu_i > 0$: i = produit
 $\nu_i < 0$: i = réactif

2) Avancement d'une réaction chimique

a. Définition:

$$\frac{dn_i}{\nu_i} \text{ indépendant du choix de } i = d\xi$$

ξ : avancement de la réaction

souvent convention $\xi = 0$ pour l'état initial.

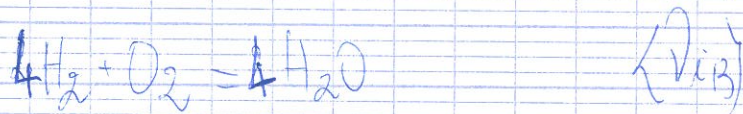
b. Usage:

$$\frac{\Delta n_i}{\nu_i} = \xi - \xi_{\text{initial}}$$

$$\frac{n_i - n_{i,\text{initial}}}{\nu_i} = \xi$$

$$n_i = n_{i,\text{initial}} + \nu_i \xi$$

c. Exemple avec deux réactions simultanées



On peut écrire $\frac{dn_i}{\nu_{iA}}$ dû à la réaction A = $d\xi_A \rightarrow dn_{i,\text{global}} = \nu_{iA} d\xi_A + \nu_{iB} d\xi_B$

tableau
des
quantité
de matière

	HCl	O ₂	H ₂ O	Cl ₂	H ₂
état initial	1	1	0	0	1
e. const	$1 - \xi_A$	$1 - \xi_A - 2\xi_B$	$2\xi_A + \xi_B$	$2\xi_A$	$1 - \xi_B$

Anglo-saxons.
ICE Table.

1-Conclusion

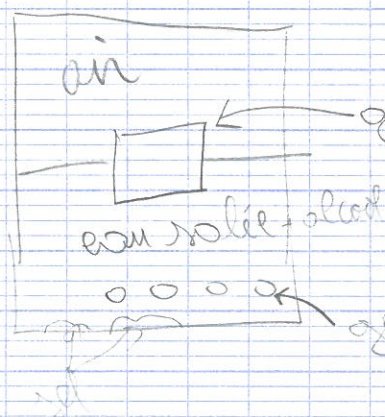
Pour définir un système en réaction chimique, on a besoin de connaître 2 + nombre de réactions indépendantes paramètres d'état.

3-Description des mélanges

a- Notion de phase

phase: domaine de l'espace où les paramètres d'état sont uniformes

ex:



1 phase solide (gl)

1 phase vapeur (air)

1 phase liquide eau salée + alcool

1 phase liquide (gouttes huile)

1 phase solide glace + eau

phase dispersée

les 2 phases liquides sont non miscibles

b- Fraction molaire d'un constituant dans une phase

définition: $x_i = \frac{n_i \text{ dans la phase}}{n_{\text{totale de la phase}}}$
 fraction de l'espèce i

$$\sum_{\substack{\text{à phase} \\ \text{ étudiée}}} x_i = 1$$

1) Mélange idéal de gaz parfait

2) Définition



Mélange gazeux

un système $\rightarrow$ (H) chaque gaz pris seul est un gaz parfait

P_i : pression partielle du constituant i dans le mélange défini par la pression qu'exercerait le constituant i tout seul dans le volume V à la température T

b - Loi de Dalton:

On constate souvent que $P_{\text{mélange}} = \sum P_i$
 qu'on dit c'est le cas on dit que le mélange est un mélange idéal de gaz parfait

modèle du mélange de gaz parfaits = ensemble de molécules sans interaction sauf au cours des chocs.

c - Conséquence immédiate de la loi de Dalton

$$P_i = n_i \frac{RT}{V} \quad : \quad P = \sum P_i = \sum n_i \frac{RT}{V} = \frac{n_{\text{tot}} RT}{V}$$

et donc $PV = n_{\text{tot}} RT$ et donc un mélange idéal de gaz parfaits est un gaz parfait.

d- Fonction d'état d'un mélange idéal de gaz parfait

U, H, S : $U_{\text{mélange}} = \sum_i U_i$

fonction d'état du gaz i pris seul
dans le volume V à la température T

$$U_i = n_i U_{im}$$

et donc $U_{\text{mélange}} = \sum_i n_i U_{im}(T)$

↓
énergie interne molaire
du corps pur i

de même $H_{\text{mélange}} = \sum_i n_i H_{im}(T)$

5) Notion de solution idéale (systèmes hétérogènes)

phase liquide : oui, ex. eau + alcool

solide : oui mais ça dépend des corps et ce n'est pas souvent le cas (Fe + C, Ni + Au) ...



← liquide pur

3 phases non miscibles

$H_{\text{globale}} = H_{\text{vapeur}} + H_{\text{liq}} + H_{S_1} + H_{S_2} + H_{S_3}$
extensif

$$H_{\text{global}} = \sum_{\substack{\text{Toutes} \\ \text{les espèces}}} m_i H_{im}(T)$$

si la phase liquide est un mélange ?

On constate que pour certaines solutions : $H_{\text{phase}} = \sum m_i H_i^{\circ}(T)$

Dans ce cas on dit que la solution est idéale

$$H_{\text{global}} = \sum_{\substack{\text{toutes} \\ \text{phases} \\ \text{constituantes}}} m_i H_i^{\circ}(T) \text{ pour}$$

- * phase vapeur idéale
- * phases condensées (solides)
- * solutions (mélanges) idéales

III Bilan enthalpique lors de réactions chimiques

1) Réactions à température constante:

→ Variation d'enthalpie au cours d'une réaction

$$dH = \sum dm_i H_i^{\circ}(T) \quad \left| \frac{dm_i}{d\xi} = \nu_i \right.$$

$$= \left(\sum_i \nu_i H_i^{\circ}(T) \right) d\xi$$

définition

$$\Delta_r H^{\circ}(T) = \sum_i \nu_i H_i^{\circ}(T)$$

enthalpie standard de la réaction étudiée

→ ξ calculable pour une réaction.

$$dH = \Delta_r H^{\circ}(T) d\xi$$

$$\Delta H = \Delta_r H^{\circ}(T) (\xi_f - \xi_{\text{initial}})$$

$$H_{\text{final}} - H_{\text{initial}} = \Delta_r H^{\circ}(T) (\xi_f - \xi_{\text{initial}})$$

on utilise toujours à pression constante

2) Transfert thermique au cours d'une réaction isotherme et monobare (telle que $P_{initiale} = P_{finale} = P_{ext}$), ou isotherme et isolare ($P = P_{ext}$ tout le temps)

on peut alors appliquer $\Delta H = Q_{\text{isolare}}$

donc
$$\Delta H = \Delta_r H^\circ (\xi_f - \xi_i)$$

isotherme

et donc
$$Q = \Delta_r H^\circ (\xi_f - \xi_i) \quad \text{①}$$

effet thermique / L'énergie reçue sous forme chimique lors d'une réaction isotherme isolare vaut $\Delta_r H^\circ$: variation d'avancement

réaction exothermique $\Leftrightarrow Q < 0 \Leftrightarrow \Delta_r H^\circ < 0$

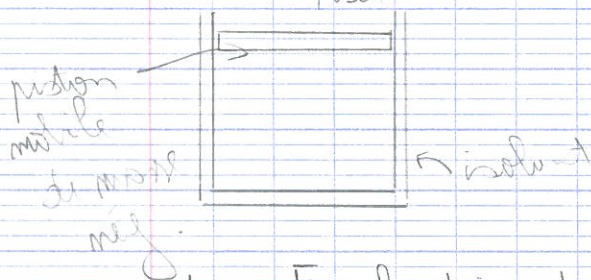
endothermique $\Leftrightarrow \Delta_r H^\circ > 0$

athermique $\Leftrightarrow \Delta_r H^\circ = 0$. (très petit)
($\ll 100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

valeurs
mm souvent
de l'ordre
de $100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

3) Réaction en réaction adiabatique isolare.

a. Méthode pratique pour respecter rigoureusement les hypothèses



b. Evaluation de la température au cours de la réaction:

c.i: $T_0, \xi = 0, P = P_{ext}$

→ réaction à lieu $P = P_{ext}$ ξ_f, T_f ?

système étudié : ensemble du milieu réactionnel

$Q=0$
 $\Delta H=Q \rightarrow \Delta H=0$ et donc $H_f = H_i$, on ne s'intéresse pas du tout
 comme H on T a évolué

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

on peut utiliser la formule valable à
 T fixé

$$\Delta H_1 = \Delta_r H^\circ(T_0) \left(\sum_j \nu_j - \sum_i \nu_i \right)$$

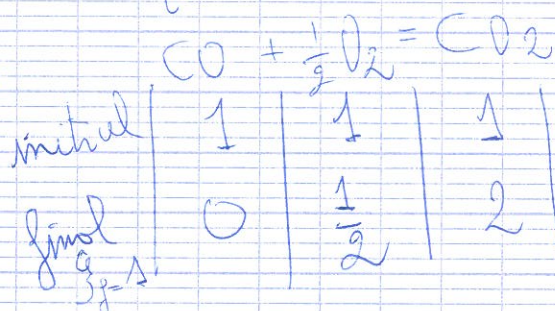
pour 2: pas de réaction : $dH = C_p dT$

$$\Delta H_2 = \int_{T_0}^{T_f} C_p(T) dT$$

et donc $\Delta_r H^\circ \sum_j \nu_j + \int_{T_0}^{T_f} C_p dT = 0$ (H)

$$C_p = \sum_i n_i C_{pim}$$

exemple:



$$C_{pfinal} = \frac{1}{2} C_{pm}(O_2) + 2 C_{pm}(CO_2)$$

approx: C_{pim} (*)

donc $\Delta_r H^\circ \sum_j \nu_j + C_{total final} (T_f - T_0) = 0$

c. C_{pim} avec la constante isothermique de la réaction
 (H) $\sum_j \nu_j > 0$

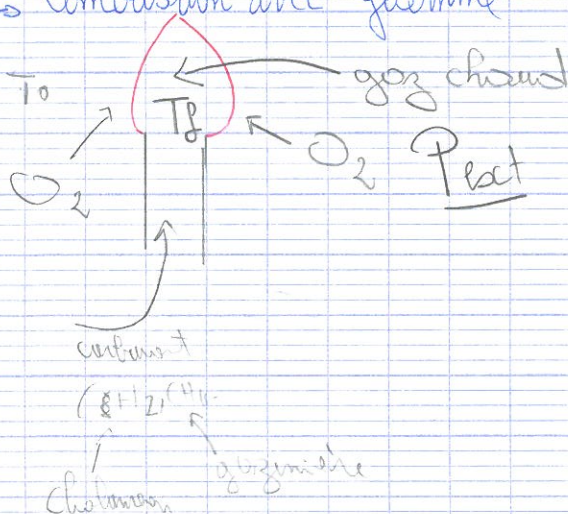
exothermique

$Q < 0$ à T fixe $\Leftrightarrow T_f > T_0$ si la réaction est adiabatique (endothermique...)

$$\Delta_r H^\circ < 0$$

d - Réalisation approchée d'une réaction adiabatique:

→ Combustion avec flamme



réaction rapide (cinétique)

Température ambiante

Champs thermiques négligeables, $P = P_{ext}$

$$\Delta_r H^\circ \xi_f + C_{p, final} (T_{flamme} - T_0) = 0$$

Temp. maximale

système fermé? on prend un peu d'hydrogène + un peu de O_2 flamme comme système.

IV. Enthalpie standard de réaction

De quoi dépend $\Delta_r H^\circ$?

$\Delta_r H^\circ(T) = \sum \nu_i H_{im}^\circ(T)$ pour un mélange idéal

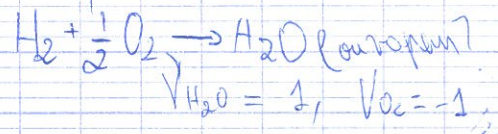
- * phase vapeur idéale
- * phases condensées
- * incompressibles, idéals

$$H = \sum_i n_i H_{im}^\circ(T)$$

enthalpie standard
molaire du corps
chimique i

* $\Delta_r H^\circ$ dépend de ν_i idéales

→ Dépend de la écriture de la réaction chimique



⚠ une fois la réaction écrite, ne jamais changer en multipliant les ν_i par une constante.

1) Bien préciser dès le départ l'état physique de chaque espèce chimique.
(liquide, vapeur, solide)

2) Dépendance par rapport à la température.
a - Définitions

$C_{pim} = \frac{dH_{im}}{dT}$ capacité thermique molaire standard du composé i

$$\frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} = \sum \nu_i C_{pim}$$

def: $\Delta_r C_p^\circ = \sum \nu_i C_{pim}^\circ$ ~ quelques dizaines de $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
capacité thermique standard de la réaction

$$\frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} = \Delta_r C_p^\circ(T)$$

b - Approximation d'Ellingham:

le plus souvent $\Delta_r C_p^\circ$ joue un rôle négligeable par exemple gaz parfait.

$(\Delta_r H^\circ)$ dépasse souvent 100 kJ mol^{-1}

$$\text{or } \Delta_r H^\circ(T_2) - \Delta_r H^\circ(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^\circ(T) dT$$

$\text{quelques } \text{kJ mol}^{-1} \rightarrow \text{négligeable devant } \Delta_r H^\circ$

Approx d'Ellingham

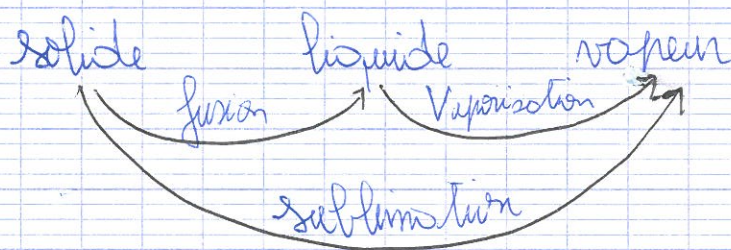
$$\Delta_r H^\circ \text{ est indépendant de } T \Leftrightarrow \Delta_r C_p^\circ = 0$$

En général la température qui sert pour donner le valeur est $T = 298 K$

$$\Delta_r H(i) = \Delta_r H_{298}^\circ$$

③ Réactions de changement d'état

a - Changements d'état usuels d'un corps pur



$$A_{\text{solide}} = A_{\text{liquide}}$$

$$H_{\text{ensemble}} = n_s H_{mAs} + n_l H_{mA_{liq}}$$

b - Echange standard de changement d'état.

* fusion $A_s = A_l$ $\Delta_r H^\circ$

$$\Delta_r H^\circ = \sum \nu_i H_{i,m}^\circ$$

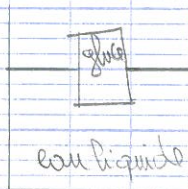
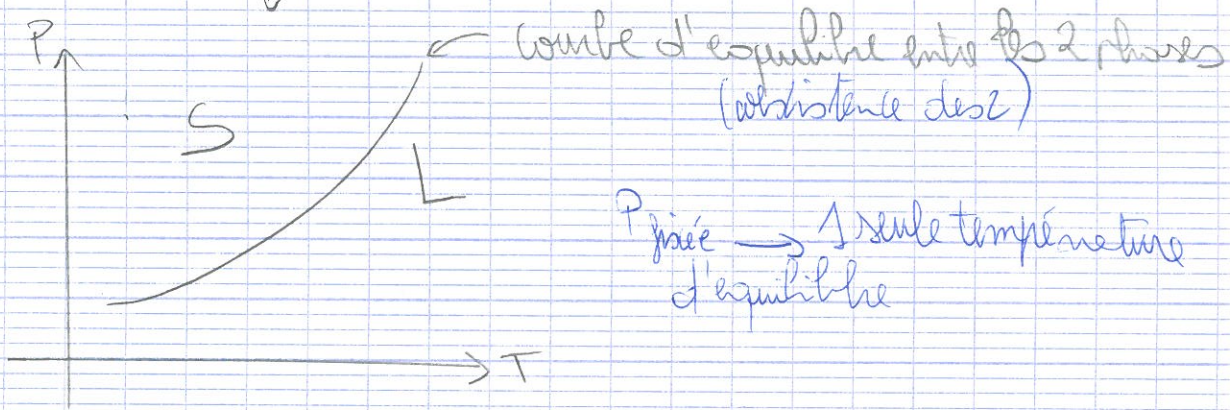
$= H_{A_{liq}}^\circ (+) - H_{A_{sol}}^\circ (+)$

enthalpie standard de fusion

Convention : on prendra $\nu_{liq} = 1$ et $\nu_{solide} = -1$

c - interprétation thermique avec chaleur latente de changement d'état:

on s'intéresse qu'à la partie solide-liquide donc réel: $\frac{V_L}{V_S}$

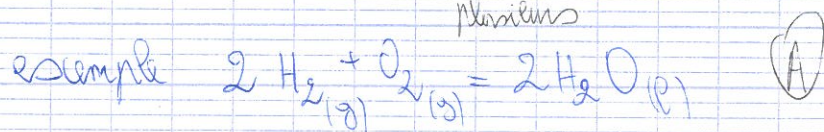


faisons à $T = cte$, $P = cte$
dans les conditions d'équilibre

$$Q = \Delta_r H^\circ (\xi_f - \xi_i)$$

l'énergie reçue sous forme thermique.

C - Conséquence sur l'enthalpie de réaction dans le cas où un réactif peut exister sous formes
↓
plusieurs

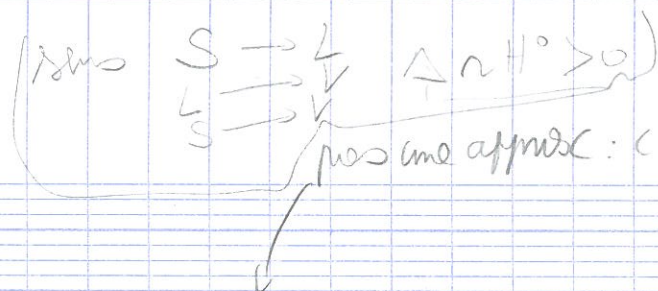


$$\Delta_r H_A^\circ = \sum \nu_i H_{im}^\circ(T)$$

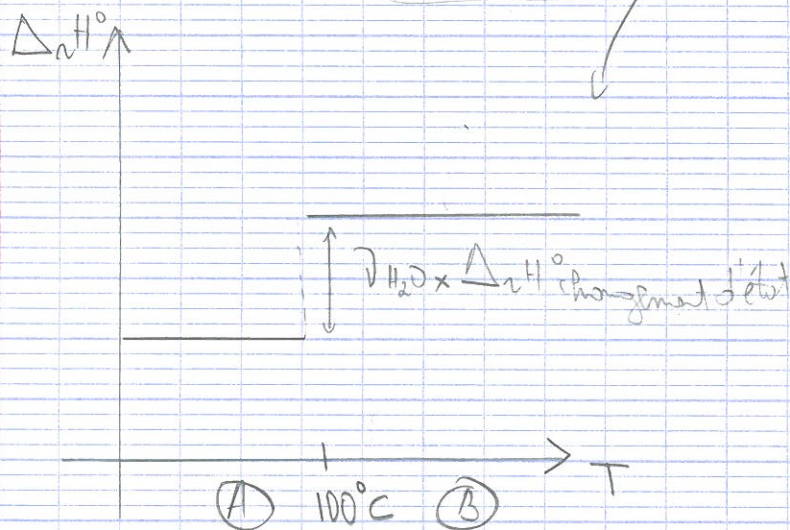
$$= 2 H_{im}^\circ(H_2O_{(l)}) - H_{im}^\circ(O_2) - H_{im}^\circ(H_2)$$

$$\Delta_r H_B^\circ = 2 H_{im}^\circ(H_2O_{(g)}) - \dots$$

$$\Delta_r H_B^\circ = \Delta_r H_A^\circ + \underbrace{2}_{\substack{\downarrow \\ \nu_{H_2O}}} \Delta_r H_{\text{vaporisation de l'eau}}^\circ$$



pas une approche : c'est une conséquence de la dégradation



4. Loi de Hess:

Lorsqu'une réaction chimique est la combinaison linéaire de deux réactions alors on retrouve la même combinaison linéaire entre les enthalpies de réaction

$$\Delta_r H^\circ = \sum \nu_i H_{i,m}(T) \quad \text{linéaire}$$



$$(A) + (B) = (2C) \quad : \quad C = \frac{(A+B)}{2}$$

$$\nu_{C_0} = \frac{\nu_{C_A} + \nu_{C_B}}{2} \rightarrow \Delta_r H^\circ_{C_0} = \frac{\Delta_r H^\circ_A + \Delta_r H^\circ_B}{2}$$

5) Réaction de formation d'un composé chimique

a. Définition: état de référence d'un élément chimique

à la température T: forme chimique la plus stable de l'élément sous forme de corps pur simple $\rightarrow$ molécules constituées par un seul élément

$\rightarrow$ élément 0

* vapleur atomique 0

* O_2 vap $\rightarrow$ état de référence seule température mesurée

* O_2 liq

* O_3 ozone vap

→ Carbone: C graphite

b - Réaction de formation d'une espèce chimique
réaction permettant de former une mole de l'espèce étudiée
à partir de ses constituants dans leur état de référence



réaction de formation de ClO_2

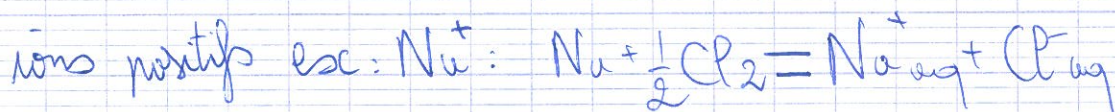
def: $\underset{\substack{\text{enthalpie} \\ \text{standard} \\ \text{de formation}}}{H_f^\circ(\text{ClO}_2)} = \Delta_r H^\circ \text{ pour cette réaction}$

c - Espèces ioniques

convention: $H_f^\circ(\text{H}^+_{aq}) = 0$ à toute température

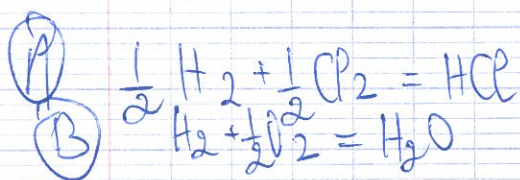


$$\Delta_r H^\circ = H_f^\circ(\text{Cl}^-_{aq})$$



$$\Delta_r H^\circ = H_f^\circ(\text{Na}^+_{aq}) + H_f^\circ(\text{Cl}^-_{aq})$$

6) Utilisation des tables de valeurs numériques:



formation de HCl $H_f^\circ(\text{HCl})$
formation de H_2O $H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})$



Loi de Hess: $\Delta_r H^\circ_{\textcircled{\text{C}}} = 2\Delta_r H^\circ_{\textcircled{\text{B}}} - 4\Delta_r H^\circ_{\textcircled{\text{A}}}$

$$= 2 H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - 4 H_f^\circ(\text{HCl}) - 1 H_f^\circ(\text{O}_2) + 2 H_f^\circ(\text{Cl}_2)$$

$$= \sum \nu_i H_{f,i}^\circ$$

mais dans le cas général: $\Delta_r H^\circ = \sum \nu_i H_{f,i}^\circ$

il suffit de connaître les enthalpies de formation des corps

chimique pour avoir $\Delta_r H^\circ$

H_f° est aussi noté $\Delta_f H^\circ_i$

élément stable: $H_{f,i}^\circ = 0$