

# Application du premier principe à la chimie

$U$  : l'énergie interne.

Transformation d'un état 1 à un état 2 :  $\Delta U_{1 \rightarrow 2} = U_2 - U_1 = W_{1 \rightarrow 2} + Q_{1 \rightarrow 2}$

Avec  $W_{1 \rightarrow 2}$  le travail échangé avec l'extérieur

Et  $Q_{1 \rightarrow 2}$  la quantité de chaleur échangée avec l'extérieur

$H$  : l'enthalpie du système :  $H = U + PV$

Le système : objet ou ensemble d'objet dont on réalise l'étude

Système isolé : Pas d'échange avec l'extérieur :  $\Delta U = 0$

Système fermé : pas d'échange de matière avec l'extérieur

Système ouvert : échange de matière avec l'extérieur

Système adiabatique : pas de transfert de chaleur :  $Q = 0$

Description du système par les paramètres d'état :  $T, P, V, n \dots$

Variables intensives : ne dépendent pas de la quantité de matière ( $T, P \dots$ )

Variable extensive : dépendent de la quantité de matière ( $n, m, V \dots$ )

Les transformations :

- **Isobare** : pression constante :  $dP = 0$
- **Isochore** : volume constant :  $dV = 0$
- **Isotherme** : température constante :  $dT = 0$
- **Adiabatique** : pas d'échange avec l'extérieur :  $Q = 0$

Quantité de chaleur mise en jeu lors d'une évolution isochore :  $Q_V = \Delta U$

Quantité de chaleur mise en jeu lors d'une évolution isobare :  $Q_P = \Delta H$

## Grandeurs molaires standard

- constituant physicochimique

**Espèce dont l'état physique est défini.**

Ex :  $H_2O_{(l)}$  et  $H_2O_{(g)}$  : 2 constituants physicochimiques différents !

- Enthalpie et énergie interne molaire standard

C'est la valeur de la grandeur molaire de ce même constituant pris à l'état standard

Toute grandeur **molaire standard** est **intensive**.

- Variation avec la température

Capacité thermique à pression constante :  $C_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$  en  $J.K^{-1}$

Capacité thermique à volume constant :  $C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$  en  $J.K^{-1}$

$U^0 = \sum n_i U_{m,i}^0$  et  $H^0 = \sum n_i H_{m,i}^0$  **MAIS**  $H \neq \sum n_i H_{m,i}$

## Grandeur standard de réaction

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

Elle présente la façon dont varie  $X$  (à  $T$  et  $P$  constantes) en fonction de l'avancement de la réaction chimique. L'écriture du  $\Delta_r X$  dépend de l'écriture de l'équation de réaction et de la température.

Expression de  $\Delta_r H^0$

Rappel : Une équation de réaction s'écrit :  $\sum_i \nu_i A_i = 0$  avec  $\nu_i > 0$  pour les produits et  $\nu_i < 0$  pour les réactifs.

$$\Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i H_{m,i}^0 \quad \text{de même pour } U^0 : \quad \Delta_r U^0 = \sum_i \nu_i U_{m,i}^0$$

Calcul de  $\Delta H_{1 \rightarrow 2}$  à partir de  $\Delta_r H^0$

$$H_2^0 - H_1^0 = \Delta_{1 \rightarrow 2}^0 = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \Delta_r H^0 d\xi$$

Variation avec la température : **Lois de Kirchhoff**

$$\frac{d\Delta_r H^0}{dT} = \sum_i \nu_i C_{p,m,i}^0 = \Delta_r C_p^0$$

et

$$\Delta_r H^0(T_2) = \Delta_r H^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^0 dT$$

Dans l'**approximation d'Ellingham**, on suppose que  $\Delta_r H^0$  est **indépendant de la température**.

Si  $\Delta_r H^0 > 0$  : Réaction endothermique

Si  $\Delta_r H^0 < 0$  : Réaction exothermique

Si  $\Delta_r H^0 = 0$  : Réaction athermique

## Détermination des enthalpies de réaction

*Par calorimétrie*

Calorimètre : réacteur adiabatique isobare ou isochore

On étalonne pour déterminer  $C_{cal}$  on mesure les températures de début et de fin de réaction.

$$\Delta H = \Delta H_{\text{réaction chimique à } T_1} + \Delta H_{\text{température passe de } T_1 \text{ à } T_2} = Q = 0$$

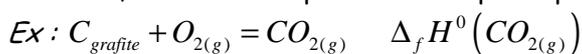
$$\Delta H = 0 = \Delta_r H^0(T_1) \xi_{\max} + (T_2 - T_1) \left( C_{cal}^0 + \sum_i n_i C_{p,m,i}^0 \right)$$

*Enthalpie standard de formation*

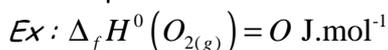
L'état standard de référence d'un élément, à la température  $T$ , est l'état standard du corps simple, dans l'état physique le plus stable, à cette température.

Ex :  $H_2, O_2 \dots$  pour H et O

La réaction standard d'un corps,  $\xi(T)$ , est la réaction au cours de laquelle une mole de ce corps, dans son état standard, est formée à partir des corps simples correspondants dans leur état standard de référence à  $T$ .



L'enthalpie standard de formation d'un corps simple dans son état physique de référence est nulle.



### Loi de Hess :

Si une équation (E) peut s'exprimer comme combinaison linéaire d'autres équations, on peut calculer son enthalpie standard de réaction par une combinaison linéaire faisant intervenir les mêmes coefficients.

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

### Enthalpie de changement d'état

On utilise la loi de Kirchhoff  $\frac{d\Delta_r H^0}{dT} = \Delta_r C_p^0$  à intégrer entre  $T_1$  et  $T_2$ .

Puis l'approximation d'Ellingham.

### Enthalpie standard de dissociation et énergie de liaison

Pour une réaction se déroulant en phase gazeuse :

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

### Enthalpie standard d'ionisation et de fixation électronique

L'enthalpie standard d'ionisation  $\Delta_{ion} H^0$  correspond à l'enthalpie standard de réaction associée à l'ionisation d'un atome gazeux X en ion positif (gazeux)

L'enthalpie standard d'attachement électronique à la température T est pratiquement confondue avec l'énergie interne standard à 0 K du processus :

