

LC 16 : Utilisation du 1^{er} principe pour la détermination de grandeurs physicochimiques.

Niveau : L2

- Prérequis :
- Thermodynamique : systèmes, 1^{er} principe, fonction d'état, transformation isobare, calorimétrie (L1)
 - Réaction chimique, tableau d'avancement (L1)
 - Grandeur molaire (L2)
 - différentielle, dérivée partielle (L1)
 - Etat standard, état standard de référence (L2)

Intro péda : → Niveau L2 car il faut du recul sur la thermo vue en physique en L1.

→ Avant : cours d'introduction à la thermochimie avec états standard, grandeurs standard et grandeur molaire.

→ Après le cours, traduction du second principe en chimie

Objectif : effectuer des bilans thermiques dans le cas de réactions chimiques.

Difficulté : les signes quand on fait des cycles de Hess

Choix : on se limite au calcul de $\Delta_r H^\circ$ via $\Delta_f H^\circ$. Les énergies de dissociation seront introduites en TD.

TD : calcul de $\Delta_r H^\circ$ via $\Delta_f H^\circ$ et E_0 et changement d'état
bilan thermique

TP : dosage calorimétrique.

Intro: → En L1, vous avez vu la thermo en physique: on ne considère pas de réaction.

→ Thermochimie: cette fois l'avancement de la réaction va compter.

→ Outils qui va permettre de déterminer des grandeurs caractéristiques des systèmes étudiés.

Objectifs: - Connaître la définition d'une grandeur de réaction
- Utiliser le 1^{er} principe pour calculer des grandeurs physico-chimiques.

1 - Variation d'enthalpie lors d'une réaction.

→ Pour un système sans réaction: $H(T, P, \{n_i\}) = \sum_i n_i H_{m,i} \approx \sum_i n_i H_{m,i}^\circ$

→ Pour une réaction: $\sum \nu_i A_i = 0$

$$H \approx \sum_i (n_{i,0} + \nu_i \xi) H_{m,i}^\circ$$

GRECIAS (violet / gris)

p. 49

→ Grandeur de réaction: $\Delta_r X = \left(\frac{\partial X}{\partial \xi} \right)_{T, P}$ avec X extensive

$$H(T, P, \xi) \Rightarrow dH = \frac{\partial H}{\partial T} dT + \frac{\partial H}{\partial P} dP + \Delta_r H d\xi$$

$$\text{Donc } \Delta H_{i \rightarrow f} = \int_i^f \Delta_r H d\xi \approx \Delta_r H^\circ (\xi_f - \xi_i)$$

→ Exemple: GRECIAS (bleu et vert) p. 97

ciment Portland: $Q_p = \Delta_r H^\circ \xi_f = 1,4 \cdot 10^6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$ endothermique

↳ énergie nécessaire à fournir pour transformer 1 tonne de CaCO_3 .

Tr: Pour calculer cette énergie, on a eu besoin de $\Delta_r H^\circ$.
comment calculer cette grandeur de réaction?

II - Détermination de $\Delta_r H^\circ$

A) Par calorimétrie

→ conditions : isobare et adiabatique $\Rightarrow \Delta H = 0$

→ Réaction : $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) = Cu(s) + Zn^{2+}(aq)$

Energie dégagée par sa réaction : $Q_{\text{réaction}} = n_{Cu^{2+}} \Delta_r H^\circ$

Energie récupérée par la solution : $Q_{\text{sol}} = -(m + \mu) c_{\text{eau}} \Delta T$

Donc $n_{Cu^{2+}} \Delta_r H^\circ = -(m + \mu) c_{\text{eau}} \Delta T$

$\Rightarrow \Delta_r H^\circ = -207 \pm 9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$ **exothermique**

CACHAU REDIOX

p. 213

valeur théorique : $\Delta_r H^\circ = -219 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

→ limite de la méthode :

- réaction unique et totale
- rapide pour limiter les pertes thermiques.

Tr: On privilégie une méthode calculatoire, qui s'applique à plus de cas.

B) Par le calcul.

→ Réaction de combustion du méthane : $CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g)$

→ Grandeur de formation : (def sur slide)

- réaction de formation : $C(\text{graphite}) + 2H_2(g) \rightarrow CH_4(g)$

- grandeurs standard de formation : $\Delta_f H^\circ$

HPrépa

p. 78

→ $CH_4(g) + 2O_2(g) \xrightarrow{\Delta_r H^\circ} CO_2(g) + 2H_2O(g)$

$-\Delta_f H^\circ(CH_4(g))$

$\uparrow 2\Delta_f H^\circ(H_2O(g)) + \Delta_f H^\circ(CO_2(g))$

$C(\text{graphite}) + 2H_2(g) + 2O_2(g)$

LOI de HESS

$\Rightarrow \Delta_r H^\circ = -\Delta_f H^\circ(CH_4(g)) + \Delta_f H^\circ(CO_2(g)) + 2\Delta_f H^\circ(H_2O(g))$

$= -802,22 \text{ kJ/mol} < 0$

WIKI

$\Delta_f H^\circ$

Tr: la connaissance de $\Delta_r H^\circ$ permet de connaître l'élévation en température dû à une réaction.

III - Température de flamme.

→ Def: T maximale atteinte par tous les constituants au cours d'une réaction adiabatique et isobare ($\Delta H = 0$)

→ Exemple sur la combustion du méthane: GRECIAS (bleu/vert)

p. 98

⚠ Ne pas oublier $N_2(g)$

$$\Delta H = 0 = \Delta H_{\text{réaction}} \underset{\text{à } T=298\text{K}}{} + \Delta H_{\text{échauffement}} \underset{298\text{K} \rightarrow T_f}{\text{(cycle)}}$$

$$\text{Donc } T_f = 2760 \text{ K}$$

Conclusion: → Grandeur de réaction pour prendre en compte l'avancement.

→ $\Delta_r H^\circ$ et signe pour rendre compte des échanges avec l'ext

Tableau bilan

→ Premier principe pour remonter à des grandeurs

Ouverture: traduction du second principe en chimie

Biblio: - GRECIAS PC/PC* (bleu/vert)

- GRECIAS PC/PC* (violet/gris)

- H Prépa thermo

- BRENON - AUDAT

- CACHAU - REDOX