

LC19 - Application du premier principe de la thermodynamique à la réaction chimique (CPGE)

Clément (DE LA SALLE + COLLÉAUX)

18 juin 2020

Niveau : CPGE

Bibliographie

- ⚡ *Chimie PC/PC* de Boeck, Ribeyre* → p.69 nickel tout propre
- ⚡ *Chimie tout-en-un PSI, Fosset* → Chap.4 C'est triste mais y a pas grand chose au programme, sinon regarder le PC mais attention...
- ⚡ Protocole ou vidéo → Un exemple de réaction endothermique. Le mec de la vidéo fait ça ultra à l'arrache, le faire soi-même ou ne pas en parler, mais ne surtout pas projeter cette vidéo!
- ⚡ Une autre → Bien meilleure vidéo
- ⚡ Vidéo → Un exemple de réaction exothermique
- ⚡ Le site de M. Vérot → Pour retrouver le poly du cours
- ⚡ *Acide-base, Cachau* → Dosage par calorimétrie
- ⚡ **JFLM1** → Autre option de mesure de $\Delta_r H^\circ$

Prérequis

- Premier principe
- Travail des forces de pression
- Transfert thermique
- Énergie interne et enthalpie
- Capacité calorifique
- États standard de référence

Expériences



Table des matières

Table des matières	1
1 Formaliser le premier principe en chimie	2
1.1 Enthalpie de réaction	2
1.2 États standard, approximation d'ELLINGHAM	3
1.3 Grandeurs tabulées et loi de HESS	5
2 Applications	8
2.1 Calcul et mesure d'une enthalpie standard de réaction	8
2.2 Réactions auto-entretenues	9

Introduction

Manip' : Exo

Montrer une réaction qui exothermique et une endothermique (cf. bilio). Pour exothermique, on peut imaginer juste acide fort / base forte et checker au thermomètre... Pas besoin de faire cramer la paillasse comme dans la vidéo.

Une autre vidéo exothermique :

<https://www.youtube.com/watch?v=rL3k8JJhci4>

Endothermique :

<https://youtu.be/IZaGmUGBdCO>

Dans la chimie qu'on a faite jusque là, rien ne décrit de tels phénomènes... On a besoin d'introduire de la thermodynamique!

1 Formaliser le premier principe en chimie

1.1 Enthalpie de réaction

↪ Ribeyre p.74

↪ Fosset PSI, p.112

Le premier principe est un principe de conservation de l'énergie qui se met sous la forme suivante :

$$\Delta(U + E_p + E_c) = Q + W$$

Mais en chimie, on ne met pas en jeu d'énergie potentielle ni cinétique... De plus on se place souvent à pression constante (pression atmosphérique ou non d'ailleurs : dans un réacteur on peut fixer la pression à 300 bars... Coucou la synthèse de l'ammoniac!). Si en plus, le travail apporté est uniquement du aux forces de pression alors on peut écrire

$$\Delta U = -P\Delta V + Q \implies \Delta H = \Delta(U + PV) = Q$$

Donc c'est l'enthalpie qui contient toute l'information des transferts thermiques... Mais quels transferts thermiques?

Pré-requis ?

Jusque là, on pourrait tout mettre en pré-requis pour gagner du temps et commencer directement par les particularités de la thermodynamique chimique.

En physique, les transferts thermiques peuvent être dus à des gradients de température principalement. Mais en chimie, Comme on vient de le voir en intro, le système peut se mettre à chauffer (ou refroidir!) à cause d'une réaction.

Définition : Enthalpie de réaction

Pour quantifier l'apport énergétique de la réaction, on utilise l'**enthalpie de réaction** $\Delta_r H$ définie telle que

$$\Delta_r H = \left. \frac{\partial H}{\partial \xi} \right|_{p,T}$$

C'est donc l'énergie apportée sous forme de chaleur au système lorsque la réaction avance de 1 mole. L'enthalpie de réaction dépend *a priori* de la pression, la température et l'avancement.

Conditions

On précise quand même qu'en chimie les évolutions sont monothermes et monobares

Notons que cette grandeur est définie algébriquement dans le sens de la réception, ce qui nous permet de distinguer deux types de réactions (ça vient directement de $\Delta_R H = Q$) :

Exothermiques Lorsque $\Delta_r H < 0$, la réaction libère de la chaleur et chauffe le milieu extérieur (acide-base fort-e).

Endothermiques Lorsque $\Delta_r H > 0$, la réaction consomme de la chaleur et donc refroidit le milieu extérieur.

LE CHÂTELIER

Je sais pas si faut en parler ici, mais on peut toujours préciser que puisqu'une réaction endothermique consomme de la chaleur, alors vaut mieux lui en donner... Pareil pour exothermique, faut refroidir.

Ainsi la variation d'enthalpie au cours d'un avancement $d\xi$ résulte de la chaleur échangée par la réaction et la chaleur captée par les constituants de capacités calorifiques à pression constante $C_{p,i}$.

$$dH = \Delta_r H d\xi + \underbrace{\left(\sum_i C_{p,i} \right)}_{C_p} dT$$

1.2 États standard, approximation d'ELLINGHAM

↪ Ribeyre p.78

↪ Vérot p.11

Que nous dit ce titre à part que "standard" est un adjectif invariable ?...

Puisque $\Delta_r H$ dépend de t , T et ξ c'est un peu le bordel et faut faire du ménage là dedans : on va donc supposer que chaque constituant est dans son état standard (pré-requis parce que fuck c'est long à définir...) Petit rappel au cas où :

Définition : État standard

L'état standard est le suivant :

Gaz C'est le gaz parfait à la même température mais à pression standard p°

Constituant dans une phase condensée C'est le corps pur dans le même état, à la même température et à pression standard p°

Soluté C'est le soluté infiniment dilué

Hypothèses et conséquences

Ne pas dire à l'oral hein ! Mais en gros ces hypothèses agissent sur la dépendance de $\Delta_r H$:

- GP + dilué = indépendant de ξ
- GP + incompressible = indépendant de p
- GP + mélanges idéaux = état standard

Alors $\Delta_r H^\circ$ s'interprète comme la quantité d'énergie reçue par le système entre tous les constituants dans leur état standard lorsque la réaction avance de 1 mole. Même remarque sur endo/exothermique

En faisant ces hypothèses sur les constituants, on est amenés à utiliser les grandeurs standard $\Delta_r H^\circ(T)$ et $C_p^\circ(T)$ de sorte que

$$dH = \Delta_r H^\circ(T) d\xi + C_p^\circ(T) dT$$

Pour écrire la variation globale de l'enthalpie, il faut donc faire une dernière approximation...

Approximation d'ELLINGHAM

En l'absence de changement de phase et pour des écarts en température pas trop grands, les grandeurs standard de réactions peuvent être considérées comme constantes : $\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ$ et $C_p^\circ(T) = C_p^\circ$

Sur cette hypothèse

On a par définition des capacités calorifiques

$$\frac{\partial H}{\partial T} = C_p \implies \frac{\partial}{\partial T} \Delta_r H^\circ = \Delta_r C_p^\circ = \sum_i \nu_i C_{p,i}^\circ$$

L'approximation est donc d'autant plus vérifiée que bien souvent, les $C_{p,i}$ sont du même ordre de grandeur et $\sum_i \nu_i \sim 0$.

Attention cependant aux changements d'états pour lesquels il y a discontinuité de l'enthalpie et donc cette approximation devient bien évidemment très fautive !

Finalement, on peut écrire avec cette dernière approximation que

$$\Delta H = \Delta_r H^\circ \xi + C_p^\circ \Delta T$$

Chemins fictifs

Cette façon de voir les choses décompose le processus en deux parties clairement distinctes : la réaction se fait ($\Delta H_{reac} = \Delta_r H^\circ \xi$) puis les constituants chauffent ou refroidissent ($\Delta H_{temp} = C_p^\circ \Delta T$). On a le droit de faire parce que H est une fonction d'état donc balek du chemin suivi.

Notons au passage que on peut très bien envisager l'autre sens : changement de température puis réaction... En pratique on choisit en fonction des données de l'énoncé (température à laquelle est donnée $\Delta_r H^\circ$, ou encore quelles capacités sont données : celles des réactifs ou celles des produits?). On remarque aussi que si $\Delta_r H^\circ$ est effectivement la même aux deux températures considérées, alors faire chauffer le mélange de réactifs ou de produits devrait revenir au même (pour avoir le même ΔH)... C'est-à-dire

$$\sum_i C_{p,i}^\circ \Big|_{\text{réactifs}} = \sum_i C_{p,i}^\circ \Big|_{\text{produits}}$$

On retombe bien sur $\Delta_r C_p^\circ = 0$!

1.3 Grandeurs tabulées et loi de HESS

♣ Ribeyre, p.78

♣ Poly de Vérot p.10-11 17-20

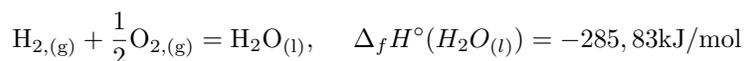
On a vu que la grandeur $\Delta_r H^\circ$ était bien utile dans l'étude thermodynamique de la réaction associée. Mais encore faut-il réussir à déterminer sa valeur! C'est le but de cette partie.

Une propriété que l'on va utiliser à foison est la nature de **fonction d'état** de l'enthalpie. En particulier, sa variation ne dépend pas du chemin suivi. On peut donc commencer par découper la *grosse* réaction en différentes réactions plus simples pour lesquelles on connaît leur $\Delta_r H^\circ$. On appelle ces réactions plus simples des **processus de référence** car on se réfère à elles pour calculer $\Delta_r H^\circ$.

Processus de référence

- Enthalpie standard de formation d'un corps à T notée $\Delta_f H^\circ$ qui correspond à l'enthalpie standard de réaction pour former une mole de ce corps à partir des corps **purs simples** qui le composent dans leurs **état standard de référence**.

Exemple : Formation de l'eau liquide



Remarques

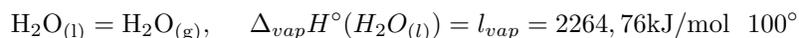
- On a précisé que $\Delta_f H^\circ$ dépendait de T donc normalement, il faut préciser la température, cependant, les données sont tabulées à 298,15 K. Donc si la température

n'est pas précisée, c'est que les données sont fournies à cette température.

- Par définition, l'enthalpie standard de formation des corps purs simples dans leur état standard est nulle.

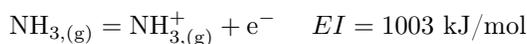
- Enthalpie standard de changement d'état à laquelle on associe une chaleur latente (cf [LP44](#))

Exemple : Vaporisation de l'eau liquide



- Énergie d'ionisation associée à la perte d'un électron e^- par un atome neutre notée EI

Exemple : ionisation de l'ammoniac

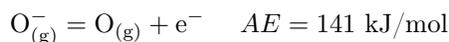


Remarque

En toute rigueur, l'énergie d'ionisation est définie comme étant l'énergie interne standard de réaction à 0K mais l'enthalpie standard de réaction à 298K est très proche de cette valeur donc on assimile en général les deux valeurs.

- Affinité électronique : associée à la perte d'un électron e^- par un atome chargé négativement notée AE

Exemple : ionisation de l'oxygène

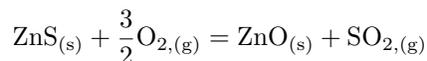


On peut aussi faire la dissociation de liaison

Cool maintenant qu'on a ça on peut en calculer des $\Delta_r H^\circ$!

Un cas très important est la loi de HESS (bien fait dans [Ribeyre, p.84](#))

Exemple du traitement de la blende. Dans la métallurgie du zinc, après une étape de flottation pour concentrer le minerai en zinc, une étape de grillage permet de passer d'un sulfure de zinc – ZnS, blende ou sphalérite – à l'oxyde en présence de dioxygène pour former du dioxyde de soufre et de l'oxyde de zinc avant un traitement électrochimique ultérieur.



Jouons un peu avec les $\Delta_f H^\circ$ des produits et réactifs en se rappelant que pour le dioxygène c'est nul :
Ce cas particulier est généralisable et donne la loi de Hess :

Loi de Hess

Pour une réaction $\sum_i \nu_i a_i = 0$, l'enthalpie standard de réaction se calcule comme

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

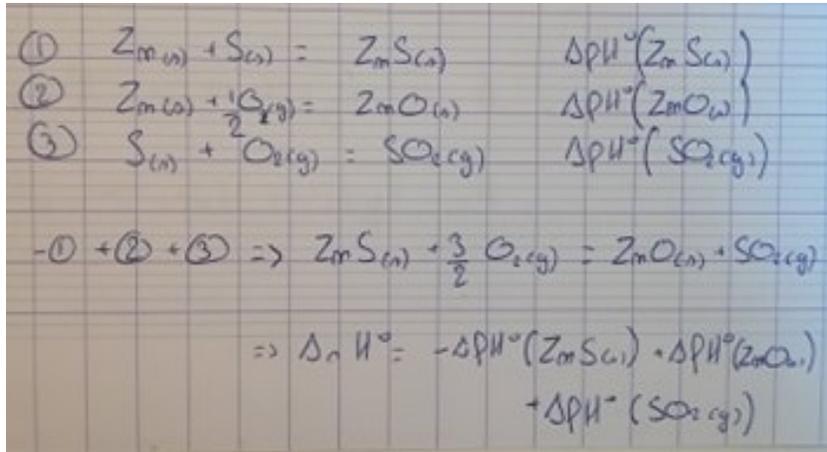


FIGURE 1.1 – Démonstration de la loi de Hess

on illustre sur un autre exemple [Ribeyre, p. 85](#)

Ça c'est quand c'est simple, quand y a aussi d'autres processus il vaut mieux écrire ces processus à la suite : on fait des **cycles de Hess** :

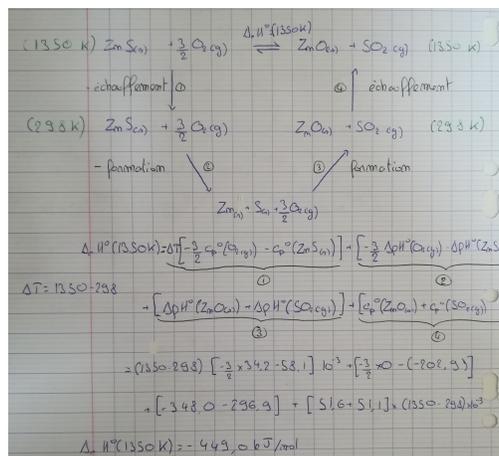


FIGURE 1.2 – Cycle de Hess pour la blende

	ZnO(s)	ZnS(s)	SO ₂ (g)	C _p ^o	ZnO(s)	ZnS(s)	SO ₂ (g)	O ₂ (g)	N ₂ (g)	SiO ₂ (s)
$\Delta_f H^\circ$	-348,0	-202,9	-296,9		51,6	58,1	51,1	34,2	30,7	72,5

FIGURE 1.3 – Valeurs

Remarque

Pour le cycle de Hess pour la blende on peut dire qu'on retrouve la loi de Kirchoff

Dernier exemple plus chiant : l'énergie réticulaire : [Ribeyre, p.84](#) et [Poly de Vérot p.20](#) avec le cycle de Born-Haber

2 Applications

2.1 Calcul et mesure d'une enthalpie standard de réaction

Choix

Soit faire la blende ↗ *Poly de Vérot p.19* pour relier à la sous-partie suivante, soit faire l'acide chlorhydrique dans la soude ↗ *JFLM1* pour l'illustrer expérimentalement (ou bien faire le encore l'acide phosphorique dans la soude pour une autre expérience ↗ *Cachau p.190*)

Principe de la calorimétrie

Avec l'équation précédemment établie grâce à la méthode des "chemins fictifs"

$$\Delta H = \Delta_r H^\circ \xi + C_p^\circ \Delta T$$

On peut remonter expérimentalement, à partir de la variation de température mesurée à l'enthalpie standard de réaction. Ou bien dans le sens inverse : connaissant $\Delta_r H^\circ$, on peut prévoir la température finale du système. Le tout est donc de connaître ΔH . Une manière simple de connaître cette valeur, c'est de se placer dans une enceinte calorifugée, on a alors :

$$\Delta H \underset{\substack{= \\ \uparrow \\ p=\text{cste}}}{=} Q \underset{\substack{= \\ \uparrow \\ \text{calorifugé}}}{=} 0$$

On dit qu'on fait l'acide chlorhydrique... Faire un schéma du montage au tableau, on note c et V les concentration et volume versé en soude. En supposant que les capacités calorifiques massiques de HO^- et H_3O^+ sont égale à celle de l'eau c_{eau} et on négligeant celles de Cl^- et Na^+ , alors

$$\Delta H = 0 = cV \Delta_r H^\circ + (m_{\text{eau}} + \rho_{\text{eau}} V + \mu) c_{\text{eau}} \Delta T$$

Avec μ la masse en eau du calorimètre... C'est pas hyper intuitif comme grandeur, donc on peut préférer garder directement la capacité calorifique du calorimètre C :

$$\Delta H = 0 = cV \Delta_r H^\circ + ((m_{\text{eau}} + \rho_{\text{eau}} V) c_{\text{eau}} + C) \Delta T$$

Expérience : Détermination de $\Delta_r H^\circ$

↗ JFLM1

⊖ 5 min

Matos — Soude à environ exactement $c = 5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans une burette
— 50 mL d'acide chlorhydrique dans un Dewar (pesé précisément à la balance)
— Thermocouple

Protocole Déterminer la masse en eau du calorimètre à l'avance ↗ *MP06 - Transition de phase sous-section 1.3* . Ajouter régulièrement (toute les 15s) 2mL de soude et relever la température après thermalisation. La tracer de ΔT en fonction de $\frac{cV}{(m_{\text{eau}} + \rho_{\text{eau}} V + \mu) c_{\text{eau}}}$ et obtenir la pente.

Traitement

Au passage le fait de retrouver une pente nous donne confiance en les hypothèses faites au début (indépendance en T et ξ)... On peut comparer à une valeur tabulée (calculée par HESS!). Normalement si la valeur est différente, elle devrait être plus faible à cause des pertes thermiques non prises en compte ($\Delta H = Q < 0$ puisque le système chauffe donc donne de l'énergie). Pour une réaction endothermique, on aurait donc eu une valeur plus élevée que la valeur tabulée.

2.2 Réactions auto-entretenues

↪ *Poly de Vérot p.19*

Dans l'industrie, toute solution permettant d'économiser de l'énergie (et donc de la THUUUUNE) est la bienvenue. Puisque nous vivons dans un monde de bisounours, on peut également dire que les entreprises cherchent à réduire leur impact sur l'environnement LOL. C'est pourquoi on peut se demander par exemple si l'énergie libérée par une réaction ne pourrait pas servir à chauffer la réaction elle-même!

Par exemple en métallurgie du zinc, après flottaison pour concentrer le minerai, une étape de grillage permet de passer de la blende ZnS à un oxyde de zinc. La réaction doit se faire à 1350 K et est exothermique... Peut-on se servir de toute l'énergie dégagée pour amener les réactifs à cette température?

Pourquoi 1350 K ?

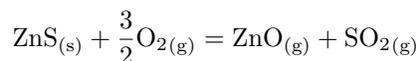
Bizarre, une réaction exothermique avance mieux à basse température... C'est à cause de la cinétique, bam petit lien vers [↪ LC 24 - Optimisation d'un procédé chimique](#)

	ZnO(s)	ZnS(s)	SO ₂ (g)		ZnO(s)	ZnS(s)	SO ₂ (g)	O ₂ (g)	N ₂ (g)	SiO ₂ (s)
$\Delta_f H^\circ$	-348,0	-202,9	-296,9	C_p°	51,6	58,1	51,1	34,2	30,7	72,5

FIGURE 2.1 – Valeurs des grandeurs tabulées, données à 298K!

Reprendre le poly de Vérot, c'est bien fait... Juste ne pas parler de la loi de KIRSCHOFF et donner directement comme données de l'énoncé (en fonction du temps qu'il reste)

- Les enthalpies standard de formation des composés à 1350K
- L'enthalpie de réaction directement à 1350K : $\Delta_r H^\circ = -449 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



Donc pour le grillage d'une mole de blende, il faut 1.5 mole de dioxygène et comme on se situe dans l'air, on ne doit pas oublier de prendre en compte les 6 moles de diazote!

Composés inertes

Le diazote n'intervient pas dans la réaction, mais est présent dans le réacteur donc il va lui aussi stocker de l'énergie via sa capacité calorifique. L'ajout de composés inertes conduit à une température finale plus faible.

$$\Delta T = \frac{-\Delta_r H^\circ}{C_p^\circ(\text{ZnS}) + 1.5C_p^\circ(\text{O}_2) + C_p^\circ(\text{N}_2)} = 1529\text{K}$$

Donc peut atteindre $298 + 1529 = 1827$ K rien qu'en se servant de la chaleur créée par la réaction... Mais en vrai, il y a d'autres composés inertes (silice) qui vient réduire cette température. On peut calculer la teneur maximale en silice pour atteindre les 1350 K égale à 65% *✚ Poly de Vérot* .

Conclusion

Ouverture deuxième principe *✚ LC22 - Évolution et équilibre chimique + LC24 - Optimisation d'un procédé chimique*

Questions

Lire *✚ Dunac & JFLM Chap. 32 - 33 Questions pour l'oral* (théorique et pratique)

Autres étapes de la métallurgie du zinc ? lixiviation, élimination des ions fer (III), cémentation et enfin électrolyse (voir Techniques de l'ingénieur M2270 V2, Métallurgie du zinc).

Grillage de la blende : sulfure de zinc en oxyde de zinc, avec production de dioxyde de soufre (utiliser pour la production de soufre), on obtient de la calcine

Lixiviation de la calcine : mise en solution du zinc par oxydation avec acide sulfurique

Electrolyse après éliminatino de toutes les autres espèces en solution : réduction des ions zinc (II) pour obtenir du zinc solide

Comment sont déterminer les enthalpies standard de formation ? Par calorimétrie et cycles thermodynamiques.

De quoi est constitué le système ? Système fermé siège d'une unique réaction chimique.

Que représente l'enthalpie standard ? Variation d'enthalpie par mole d'avancement de la réaction dans des conditions isotherme et isobare.

De quelles variables dépend l'enthalpie ? P,T, avancement

Qu'est-ce qu'une réaction de formation ? Peut-on l'utiliser pour tous les constituants ? Autres processus de référence ? Réactifs : composés dans leur états standard de référence. On ne peut l'utiliser que pour les composés neutres. Energie d'ionisation, énergie d'attachement.

Hypothèses pour la température de flamme ? Transformation isobare et adiabatique. Adiabatique car rapide et la flamme se produit dans un milieu gazeux qui est donc un bon isolant thermique.

Le dosage par calorimétrie est-il adapté pour avoir le volume équivalent ? Pas précis, ici on peut réaliser un dosage acido-basique.

Etat standard d'un constituant à la température T Ce constituant dans un état physique défini à T et soumis à la pression standard $P^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Gaz : constituant pur sous P^0 se comportant comme un GP
Etat condensé : constituant pur dans le même état à P^0
Solvant (liquide) : solvant pur à l'état liquide à P^0
Soluté : Soluté à la concentration $c^0 = 1 \text{ mol/L}$ à P^0 avec un comportement de solution infiniment diluée idéal

Etats standard de référence ? Pour un corps pur, état d'agrégation le plus stable défini à une température et une pression standard données (en général 298K et 1 bar)
Ex : Carbone à température et pression ambiante = graphite

Que ce passe-t-il en réacteur ouvert ? Grandeurs massiques, débits massiques (en régime stationnaire, débit massique entrant = débit massique sortant) : $dY = (y_s - y_e)dm$
Travail utile (ce n'est pas un travail de forces de pression) = travail mécanique dû à la présence d'une pièce mobile dans le système (ex : hélice) : δW_u
Premier principe pour un système ouvert en régime stationnaire : $\Delta h + \Delta e_c + \Delta e_{p,ext} = w_u + q$
Remarque : grandeurs massiques donc en J/kg

Qu'est-ce que la chaleur ? Energie reçue par le système qui n'est pas le travail d'une force.
Trois modes de transferts thermiques : conduction, convection, rayonnement

Comment être sûr que la réaction acido-basique est bien adiabatique ? Il faut comparer le temps de diffusion de la chaleur à travers les parois du vase Dewar avec le temps de l'expérience et vérifier que le temps de l'expérience est bien négligeable.
En réalité, la convection et le rayonnement entrent aussi en jeu, il est donc difficile d'estimer un temps théoriquement, tout ce qu'on peut dire c'est qu'on a fait un quasi-vide dans les parois pour limiter la diffusion, qu'on met un bouchon pour limiter la convection et des surfaces intérieures réfléchissantes pour limiter les pertes par rayonnement.
En revanche, on peut faire une estimation expérimentale, en estimant les pertes thermiques, après la fin du dosage.

Pourquoi est-ce qu'on peut négliger la variation d'énergie macroscopique ? Energie macro = énergie potentielle + cinétique, or système considéré isolé (pas d'interaction avec l'extérieur) et au repos (pas d'énergie cinétique).

Qu'est-ce que l'énergie interne ? C'est l'énergie microscopique du système.
Somme de l'énergie cinétique de chaque particules et de toutes les énergies potentielles d'interaction entre toutes les particules (proton, neutron, électron, atomes...).

Propriétés de l'énergie interne Fonction d'état (dépend des variables d'état T,P,n,V du système) extensive (proportionnelle à la quantité de matière pour un échantillon du système), additive

Propriétés de l'enthalpie Fonction d'état, extensive et additive

Pourquoi peut-on assimiler variation élémentaire d'enthalpie et différentielle exacte de l'enthalpie ?
Fonction d'état donc elle vérifie toutes les propriétés nécessaires pour que ça soit vrai (ce qui n'est pas le cas de Q et W).

Capacité thermique Energie qu'il faut donner à un corps pour augmenter sa température d'un kelvin.

Sécurité vis-à-vis des produits chimiques utilisés ? Hydroxyde de Baryum : corrosif, toxique par inhalation, contact avec la peau et ingestion donc gant, lunette et hotte
Chlorure d'ammonium : nocif par ingestion, irritant pour les yeux et par inhalation donc lunette et hotte
Soude à 6M : très concentrée donc gant, lunettes, hotte

Réaction auto-entretenu : la température finale dépasse de 500K la température nécessaire, qu'est-ce qu'on en fait ? Il faut refroidir le milieu réactionnel, donc on l'emmène ailleurs avec un système de circulation d'eau.

Autre méthode pour calculer une enthalpie de réaction à part avec enthalpie de formation ? Avec les enthalpies de dissociation de liaison (enthalpie de réaction à 298K pour la rupture homolytique où les composés sont en phase gaz).

Pb : valeurs moyennées sur différentes molécules représentatives donc en général calcul moins précis qu'avec des enthalpies de formation

Qu'est-ce qui donne l'évolution de l'enthalpie standard de réaction avec la température ? La loi de Kirchoff : $\left(\frac{dH^0}{dT}\right)_{P,x_i} = C_P^0$.

Donc $\frac{d\Delta_r H^0}{dT} = \Delta_r C_P^0$, en général, on ajoute l'approximation d'Ellingham qui dit que $\Delta_r C_P^0$ est indépendante de la température ou vaut $0,5 K^{-1} \cdot mol^{-1}$ en l'absence de changement d'état.

Comment s'écrit le second principe en chimie ? $dS = \delta S_e + \delta S_i$ avec $\delta S_e = \frac{Q}{T_{ext}}$ et $\delta S_i \geq 0$
Evolution monobare et monotherme : $G = U + PV - ST$ et alors $\Delta_r G d\xi \leq 0$

En pratique, on compare le quotient réactionnel et la constante d'équilibre puisque $\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i = RT \ln \left(\frac{Q}{K^0}\right)$.

On peut alors prédire l'évolution du système et optimiser les procédés.

Lien entre la variation d'enthalpie et la variation d'énergie interne ? $H = U + PV$ + loi des gaz parfaits + on néglige le travail des forces de pression pour les phases condensées.

$$\Delta_r H^0 = \Delta_r U^0 + \sum_{i,gaz} \nu_i RT$$

Autre méthode pour déterminer une chaleur de réaction ? Bombe calorimétrique, mise au point par Marcellin Berthelot en 1879 : on est à volume constant (et plus à pression constante) et alors $\Delta U = Q_V$. On peut déterminer l'enthalpie de combustion.

Détermination de la masse en eau du calorimètre ? Méthode des mélanges

On suppose la transformation adiabatique, on applique le premier principe (pas de réaction chimique) :

$$(m_{eau}^f + m_{eau}^c + \mu)c_{p,eau}(T_f - T_i) = 0$$

Ordre de grandeur énergies de liaison Liaison C-C : 350 kJ/mol

Interaction de VdW : 2 kJ/mol (Keesom, permanent-permanent ; idem pour Debye, permanent-induit), 30 kJ/mol (London, instantané-induit)

Liaison H : 1-4 kJ/mol

Dans quel types de systèmes tu prends en compte l'énergie cinétique ?

Quel autre type de travail peut intervenir ?

Travail électrique.

Quelles autres grandeurs de réaction en chimie ?

Entropie, énergie libre.

Lien enthalpie libre et enthalpie de réaction ?

Hypothèse derrière la non dépendance de $\Delta_r H$ avec la pression ?

Fluides incompressibles.

À quelle grandeur physique on relie l'approximation d'ELLINGHAM ?

Capacité calorifique de réaction nulle.

Lien entre $\Delta_r H$ et enthalpie molaire ? Quelles enthalpies molaires, celles des corps purs ou celles dans le système considéré ?

On utilise l'état standard de référence pour identifier les deux.

État standard d'un soluté ?

Infiniment dilué (mais à concentration standard!) dans un solvant pur et à pression standard.