

## Applications du premier principe à la chimie

Ce chapitre contient un grand nombre de rappels vus en cours de physique. Il est important car contient une grande partie des concepts utilisés par la suite en thermodynamique (le reste de ces bases étant contenu dans le chapitre sur le second principe).

### Rappels de physique

Pour tout système, il existe une énergie qui lui est propre appelée **énergie interne**, notée  $U$ .

D'après le premier principe, toute variation d'énergie interne d'un système fermé lors d'une transformation physique se calcule par :  $\Delta U = W + Q$   
 $W$  : travail subit par le système,  $Q$  : quantité de chaleur échangée

Remarque : dans le cas d'un système isolé,  $\Delta U = 0$

L'accès aux grandeurs thermodynamiques peut se faire grâce à la calorimétrie car on a :

- dans le cas d'une transformation isochore,  $\Delta U = Q_v$
- dans le cas d'une transformation isobare,  $\Delta H = Q_p$ , avec  $H$  l'enthalpie libre ( $H = U + PV$ )

Cette dernière étant plus intéressante pour le chimiste qui travaille le plus souvent à  $P$  constante.  $H$  et  $U$  étant des grandeurs extensives, on définit leur équivalent intensif par  $U_m$  et  $H_m$ , respectivement **l'énergie interne molaire** et **l'enthalpie interne molaire** pour un corps pur monphasé. Ces deux grandeurs dépendent de  $T$ , et la mesure de cette dépendance se fait grâce aux **capacités calorifiques molaires** :

$$\left. \frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_v = C_{v,m}(T) \text{ et } \left. \frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p = C_{p,m}(T)$$

### Savoir

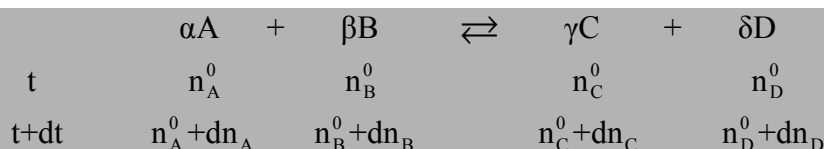
Il faut connaître ce qu'est l'état standard :

C'est l'état d'un **corps pur** pris à la pression standard  $P^\circ = 1 \text{ bar}$ . Cet état dépend de la température : il en existe donc une infinité, certains ne correspondant pas nécessairement à une réalité physique.

- pour un gaz à une température  $T$ , l'état standard est le gaz parfait correspondant à cette même température et à  $P = P^\circ$
- pour une phase condensée, c'est l'état de ce même composé, à la même température, à  $P = P^\circ$

*Les notions qui suivent sont utilisées dans le cas où le système ne subit plus seulement une transformation physique, mais dans lequel il se produit aussi des réactions chimiques.*

Définition de l'avancement :



Les variations du nombre de moles de chaque constituant sont liées par la relation qui permet de définir l'avancement d'une réaction :

$-\frac{dn_A}{\alpha} = -\frac{dn_B}{\beta} = \frac{dn_C}{\gamma} = \frac{dn_D}{\delta} = d\xi$ , soit  $d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$  pour l'espèce  $i$ , avec  $\nu_i$  le nombre stoechiométrique (algébrique).

Grandeur standard de réaction

Si l'on considère une grandeur extensive  $X$ , on définit la grandeur de réaction notée  $\Delta_r X$  par :

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

- les grandeurs de réaction dépendent de l'état physique des constituants
- elles dépendent également de l'écriture de la réaction considérée
- la grandeur standard de réaction est la grandeur de réaction pour  $P = P^\circ$ .

Grandeur molaire partielle

$$X_{m,i} = \left. \frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

Les grandeurs molaires partielles (standard) permettent de calculer des grandeurs (standard) de réaction :

$$\Delta_r X(T, P, \xi) = \sum_i \nu_i \cdot X_{m,i}$$

Réaction standard de formation

C'est la réaction de formation d'une mole de composé dans son état standard, à une température et à un état physique donnés, dans les conditions standard, à partir des corps purs simples correspondant aux éléments qui le constituent pris dans leur état standard à cette température.

Cette définition peut paraître longue et redondante, mais chaque terme utilisé a une grande importance.

Enthalpie standard de réaction

C'est l'enthalpie standard liée à la réaction standard de formation d'un composé. On la note :

$$\Delta_f H^0$$

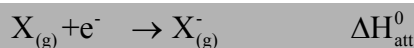
*Dans les différents exercices de thermodynamique, il y a souvent beaucoup de données, notamment d'enthalpie libre de réaction. Il faut donc savoir à quelle réaction correspond chacune de ces grandeurs. On confond en général "énergie interne de réaction" et "enthalpie de réaction" car elles sont relativement proches pour les réactions sans variation du nombre de moles de constituants gazeux.*

## Energie d'ionisation



C'est l'énergie à fournir pour arracher un électron en phase gaz à 0 K.

## Energie d'attachement électronique



Cette énergie étant très souvent négative, on définit alors l'énergie d'affinité électronique :



Elle correspond en fait à l'énergie dégagée lors de la première réaction, donc mesure la capacité qu'a X à capter un électron en phase gaz à 0 K.

Attention à ne pas confondre ces deux grandeurs, spécialement lors de la construction de cycles de Born-Haber.

## Energie de liaison

- pour une molécule diatomique :



On définit en fait l'énergie de dissociation homolytique à 0 K comme l'énergie interne de cette réaction :

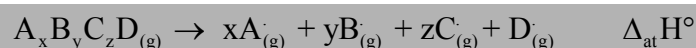
$D_{A-B} = \Delta U_{\text{diss},0K}^0$ . Par approximation, on a  $\Delta H_{\text{diss},T}^0 = D_{A-B}$  qui correspond à l'énergie de la liaison A-B.

- pour une molécule polyatomique :



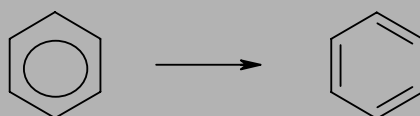
On mesure  $\Delta H_{\text{diss},T}^0$  pour chacune des ruptures de liaison et on fait la moyenne.

## Energie d'atomisation



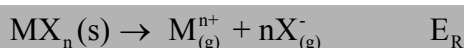
C'est l'énergie à fournir pour casser toutes les liaisons d'une espèce chimique gazeuse à 0 K en ses atomes constitutifs à l'état gazeux à 0 K.

## Energie de résonance



L'énergie de résonance est l'enthalpie standard de la réaction du passage d'un édifice réel à liaisons délocalisées (comme un composé aromatique) à un édifice théorique à liaisons localisées. Cette énergie est toujours positive car la délocalisation des doubles liaisons entraîne une stabilisation des molécules.

## Energie réticulaire



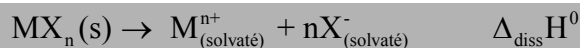
C'est l'énergie standard de réaction du passage d'une mole de solide cristallisé aux entités constitutives à l'état gazeux. Celle-ci se calcule généralement à l'aide d'un cycle de Born-Haber.

## Energie de solvation



Lors de la solvation, la molécule s'entoure de molécules de solvant, il n'y a pas de rupture de liaison (dissolution de Cl<sub>2</sub>, d'HCl...).

## Energie de dissolution



## **Savoir-faire :**

### - Utilisation de la loi de Hess

Elle permet de calculer l'enthalpie (standard) d'une réaction connaissant les enthalpies standard de formation des composés participant à la réaction.

$$\text{On a : } \Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0$$

Remarque : l'enthalpie standard de formation d'un corps pur simple est toujours nulle.

### - Utilisation de la loi de Kirchhoff

Elle permet de calculer l'enthalpie (standard) de réaction pour n'importe quelle température si on la connaît pour une température donnée (en général 298 K, température utilisée dans les tables) :

$$\Delta_r H_{T_2}^0 = \Delta_r H_{T_1}^0 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_{p,m}^0(T) \cdot dT \quad \text{avec } \Delta_r C_{p,m}^0 = \sum_i \nu_i \cdot C_{p,m,i}^0$$

Remarque : le même calcul peut être utilisé pour l'énergie interne si on utilise les capacités calorifiques molaires à volume constant  $C_{v,m,i}^0$

### - Température de flamme (ou d'explosion)

Si une réaction se fait de manière très rapide, la chaleur dégagée par cette réaction n'a pas le temps d'être évacuée par le système : elle va donc servir à chauffer les constituants du système présents après la réaction. La température maximale que peut atteindre le système dans ce cas est appelée température de flamme si la transformation se fait à pression constante, et elle se calcule par :

$$\Delta_r H_{T_1}^0 + \int_{T_1}^{T_f} \left( \sum_i n_i \cdot C_{p,m,i}^0(T) \right) \cdot dT = 0$$

Remarque : la **température d'explosion** se calcule de la même manière en utilisant les  $C_{v,m,i}^0$ .

### - Elaboration d'un cycle de Born-Haber

De tels cycles permettent de calculer (en général) l'énergie réticulaire d'un cristal en utilisant d'autres données thermodynamiques.