

# MENON 1<sup>er</sup> Principe

## **CQFS** (Ce Qu'il Faut Savoir)

### **Applications du premier principe aux transformations physico-chimiques**

#### **Etats standard:**

$$P = P^{\circ} \quad \forall T$$

- l'état standard d'un gaz parfait dans un mélange, à la température T, est l'état de ce gaz parfait, pris pur, sous  $P^{\circ} = 1$  bar, à T.
- l'état standard d'un solide (pur ou dans un mélange solide) à T, est l'état de ce solide, pris pur, sous  $P^{\circ} = 1$  bar, à T.
- l'état standard d'un liquide (pur ou dans un mélange liquide) à T, est l'état de ce liquide, pris pur, sous  $P^{\circ} = 1$  bar, à T.

#### **Etat standard de référence d'un élément à la température T:**

- cas général: c'est l'état standard du **corps simple** le plus stable, dans l'état physique stable à la température T.
- cas particuliers:
  - $\rightarrow \exists!$  élément  
ex:  $O_2$ , C(graphite)
  - pour les éléments (autres que les gaz nobles) dont le corps simple a une  $\theta_{eb}$  sous 1 bar inférieure à  $25^{\circ}C$ , l'état standard de référence est le gaz parfait diatomique pur sous 1 bar, quelle que soit la température. (cas de  $H_{2(g)}$ ,  $N_{2(g)}$ ,  $O_{2(g)}$ ,  $F_{2(g)}$  et  $Cl_{2(g)}$ )
  - pour l'élément carbone, l'état standard de référence est le graphite pur sous 1 bar, quelle que soit la température.

Pour un mélange de gaz parfaits et de phases condensées pures:

$$\begin{aligned}
 U(T, V, n_i) &\approx \sum_i n_i U_{im}(T) \approx \sum_i n_i U_{im}^{\circ}(T) \approx U^{\circ}(T, n_i) \\
 H(T, P, n_i) &\approx \sum_i n_i H_{im}(T) \approx \sum_i n_i H_{im}^{\circ}(T) \approx H^{\circ}(T, n_i)
 \end{aligned}$$

#### **Etude d'un système fermé siège d'une transformation physico-chimique notée:**

$$0 = \sum_i \nu_i B_i$$

$n_i = n_{i0} + \nu_i \xi$ , donc à T fixée, les courbes U et H en fonction de l'avancement  $\xi$  sont des droites.

énergie interne de réaction:  $\Delta_r U = \left( \frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,P} \approx \sum_i \nu_i U_{im}(T)$  (en  $J \cdot mol^{-1}$ )

énergie interne **standard** de réaction:  $\Delta_r U^{\circ} = \left( \frac{\partial U^{\circ}}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i \nu_i U_{im}^{\circ}(T) \approx \Delta_r U$

enthalpie de réaction:  $\Delta_r H = \left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} \approx \sum_i \nu_i H_{im}(T)$  (en  $J \cdot mol^{-1}$ )

enthalpie **standard** de réaction:  $\Delta_r H^{\circ} = \left( \frac{\partial H^{\circ}}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i \nu_i H_{im}^{\circ}(T) \approx \Delta_r H$

#### **Calcul de variation d'énergie interne et d'enthalpie du système lors d'une transform. physico-chimique faisant passer d'un état initial ( $\xi = 0$ ) à un état final ( $\xi = \xi_f$ ):**

- transformation isotherme et isochore:  $\Delta U = U_f - U_i = Q_v \approx \int_0^{\xi_f} \Delta_r U d\xi \approx \xi_f \cdot \Delta_r U^{\circ}$

- transformation isotherme et monobare:  $\Delta H = H_f - H_i = Q \approx \int_0^{\xi_f} \Delta_r H d\xi \approx \xi_f \cdot \Delta_r H^{\circ}$

formule de Kirchhoff	$\frac{d\Delta_r U^\circ}{dT} = \Delta_r C_p^\circ = \sum_i \nu_i C_{p,i}^\circ$	donc: $\Delta_r U^\circ(T) = \Delta_r U^\circ(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta_r C_p^\circ dT$	Rq: $C_{p,i}^\circ \approx C_{v,i}$
formule de Kirchhoff	$\frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} = \Delta_r C_p^\circ = \sum_i \nu_i C_{p,i}^\circ$	donc: $\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta_r C_p^\circ dT$	Rq: $C_{p,i}^\circ \approx C_{p,i}$
relation entre $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r U^\circ$	$\Delta_r H^\circ(T) \approx \Delta_r U^\circ(T) + \left(\sum_{i \text{ gaz}} \nu_i\right) RT$		

**Loi de Hess:** si une transformation physico-chimique (R) est combinaison linéaire d'autres transformations (R<sub>i</sub>):  $(R) = \sum_i \lambda_i (R_i)$ , alors  $\Delta_r H^\circ_R(T) = \sum_i \lambda_i \Delta_r H_i^\circ(T)$  (idem pour  $\Delta_r U^\circ$ )

**Réaction de formation d'un constituant physico-chimique à T:** c'est la réaction dont le seul produit est ce constituant physico-chimique affecté d'un coefficient stoechiométrique 1, et dont les réactifs sont les états standard de référence à T de tous les éléments composant ce corps.

**Enthalpie standard de formation  $\Delta_f H^\circ_i$  d'un constituant physico-chimique B<sub>i</sub> à T:** c'est l'enthalpie standard de la réaction de formation de ce corps à T. (idem pour  $\Delta_f U^\circ_i$ )

Cq: pour un corps simple pris dans son état standard de référence,  $\Delta_f H^\circ_i = 0$  (et  $\Delta_f U^\circ_i = 0$ ).

Cq: pour la transformation physico-chimique  $0 = \sum_i \nu_i B_i$ ,  $\Delta_r H^\circ(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ(T)$

Triangle de Hess.

**Chaleur latente molaire de changement d'état d'un corps pur** (ou enthalpie de changement d'état): le changement d'état d'un corps pur à P fixée se fait à température constante (la température de changement d'état sous la pression P). Dans ces conditions, la chaleur latente molaire de changement d'état est égale à la variation d'enthalpie du système lorsque 1 mol du corps pur passe de la phase 1 à la phase 2:  $L_{1 \rightarrow 2} = H_{2m} - H_{1m} = Q_P$

Rq: sous  $P^\circ = 1 \text{ bar}$ ,  $L_{1 \rightarrow 2} = \Delta_r H^\circ$  de la transformation physique:  $1 \rightleftharpoons 2$

**Energie de première ionisation d'un atome:**

$A_{(g)} \rightleftharpoons A^+_{(g)} + e^-$   $E_{I1} = \Delta_r U^\circ(0 \text{ K}) \approx \Delta_r H^\circ(298 \text{ K})$  (enthalpie standard d'ionisation)

**Affinité électronique d'un atome:**

$A_{(g)} + e^- \rightleftharpoons A^-_{(g)}$   $AE = -\Delta_r U^\circ(0 \text{ K}) \approx -\Delta_r H^\circ(298 \text{ K})$  (opposé de l'enthalpie standard d'attachement électronique)

☛ unités: ces deux grandeurs sont parfois données en eV (c'est une unité atomique: il faut comprendre eV/atome).  $1 \text{ eV} = e \cdot \mathcal{Z} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 1,6 \cdot 10^{19} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

**Energie réticulaire d'un cristal ionique:**

$\gamma C^{Z+}_{(g)} + \alpha A^{Z-}_{(g)} \rightleftharpoons C_\gamma A_\alpha_{(s)}$   $E_r = \Delta_r U^\circ(0 \text{ K}) \approx \Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) < 0$  (enthalpie réticulaire)

☛ dans certains problèmes,  $E_r$  est  $> 0$ . Elle est donc définie pour la réaction écrite en sens inverse.

Savoir calculer l'énergie réticulaire d'un cristal ionique à l'aide d'un cycle de Born-Haber.

**Energie de liaison (ou énergie de dissociation):** (rupture homolytique de la liaison)

$A-B_{(g)} \rightleftharpoons A^\bullet_{(g)} + B^\bullet_{(g)}$   $D_{A-B}$  (ou  $E_{lA-B} = \Delta_r U^\circ(0 \text{ K}) \approx \Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) > 0$  (enthalpie standard de dissociation))

☛ dans certains problèmes, les énergies de liaison sont négatives, c'est qu'elles sont définies pour les réactions écrites en sens inverse (sens de la formation).

**Calcul du  $\Delta_r H^\circ$  d'une réaction ne faisant intervenir que des gaz** en fonction des énergies de liaison:  $\Delta_r H^\circ = \Sigma \text{ énergies des liaisons rompues} - \Sigma \text{ énergies des liaisons formées}$

Savoir faire les exercices de calorimétrie, de calcul de température de flamme et de température d'explosion (savoir les définir).

IMPORTANT:

\*  $\Delta_r H^\circ > 0 \Rightarrow L_e \text{ négat}$  ex: ionisat°, rupture de liaison  
 \*  $\Delta_r H^\circ < 0 \Rightarrow L_e \text{ pos}$  ex: format° liaison