

Révision Thermochimie

1^{er} principe de la T.H.C

Fonction énergie interne: U

$$dU = \delta Q + \delta W$$

$$dU = \delta Q - P_{ext} dV$$

Transformation (V = de)

$$dU = \delta Q + dU = Q_r$$

Réaction Chimique

$$\Delta U = \frac{\Delta U}{\xi} = \frac{Q_r}{\xi}$$

Δ: avancement de la réaction

Fonction Enthalpie

$$H = U + PV$$

$$dH = dU + P dV + V dP$$

$$= \delta Q - P dV + P dV + V dP$$

$$dH = \delta Q + V dP$$

Transformation (P = de)

$$\Delta H^0 = Q_r$$

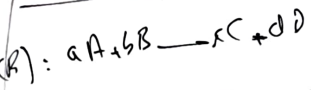
Réaction Chimique

$$\Delta_r H^0 = \frac{\Delta H^0}{\xi} = \frac{Q_r}{\xi}$$

$$\Delta_r H^0 = \Delta_r U^0 + RT \Delta_r V_g$$

$$\Delta_r U_g = \sum V_L(g) - \sum V_R(g)$$

Loi Hess



$$\Delta_r H^0 = \sum V_L \Delta_f H^0_L - \sum V_R \Delta_f H^0_R$$

Def: Enthalpie standard de formation de corps purs:

$$\Delta_f H^0$$

C'est l'enthalpie de la réaction de formation d'1 mole d'un corps

composé à partir de corps simples

pas dans leur état standard de référence sous P = P^0

$$\Delta_f H^0(\text{corps simple})_{ref} = 0$$

$$\Delta_f H^0_{ref}$$

Elément

1 H

12 C

14 N

16 O

Néon

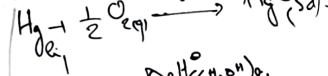
Mercure (Hg)

19 F

17 Cl

35 Br

53 I



Etat standard

de ref

H_{2(g)}

C_(gr)

N_{2(g)}

O_{2(g)}

Ne(g)

Hg_(l)

Energie de liaison: E_L(A-B):

Enthalpie de dissociation d'1 mole (A-B)_g en A_g + B_g

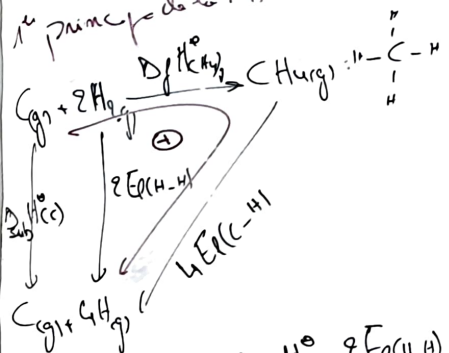
$$A-B \xrightarrow{E_{L(A-B)}} A + B$$

$$\Delta_{diss} H^0(A-B)$$

Calculer Δ_f H⁰(CH₄)_g

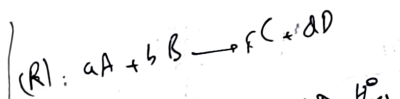
Révision Thermochimie

1^{er} principe de la T.H.C



$$\Delta_f H^\circ(CH_4) + 4E_p(C-H) = \Delta_{comb} H^\circ(C) + 2E_p(H-H)$$

$$E_p(H-H) = \Delta_{diss} H^\circ(H-H)$$



$$\Delta_n H^\circ(T) = \sum \nu_R \Delta_f H^\circ(T) - \sum \nu_P \Delta_f H^\circ(T)$$

Loi de Kirchhoff
(Influence de T sur $\Delta_n H^\circ(T)$)

$$\Delta_n H^\circ(T_2) = \Delta_n H^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

$$\Delta C_p = \sum \nu_R C_p(R) - \sum \nu_P C_p(P)$$

(T₁, T₂): convention d'état pour les (R) et les (P)

$$\delta Q_L = n C_p dT \quad A_{(x)} \rightarrow A_{(y)} \quad T_L \rightarrow T_e$$

$$\delta Q_v = n C_v dT \quad T_L \rightarrow T_e$$

Fonction Entropie: $S(T)$
(2^{ème} principe de la T.H.C)

$$dS = \delta Q_r / T + \delta S_{irr}$$

Transf. rev.: $\delta S_{irr} = 0$

Transf. irr.: $\delta S_{irr} > 0$

$$\delta S_e = \frac{\delta Q}{T} \quad m=1 \quad \frac{dS^\circ}{dT} = \frac{C_p}{T}$$

App. (1): $(T_L = 298) P = J_e(m) T_2$

$$dS^\circ = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_{e2}}{T} = \int_{T_1=298}^T C_p(A_{(x)}) \frac{dT}{T}$$

On suppose $C_p(A_{(x)})$ indépendante de T

$$dS^\circ = C_p(A_{(x)}) \ln \frac{T}{298}$$

$$\Delta S^\circ = S^\circ_{A_{(x)}}(T) - S^\circ_{A_{(x)}}(298)$$

$$S^\circ_{A_{(x)}}(T) = S^\circ_{A_{(x)}}(298) + C_p(A_{(x)}) \ln \frac{T}{298}$$

$$S^\circ_{A_{(x)}}(T) = S^\circ_{A_{(x)}}(298) - C_p(A_{(x)}) \ln 298 + C_p \ln T$$

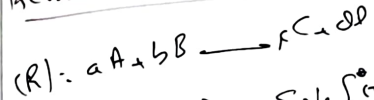
$$\frac{dN_{A_{(x)}}^{*,x}}{dT} = - \int_n^* (T)$$

$$\int_{N_{A_{(x)}}^{*,x}(T)}^{N_{A_{(x)}}^{*,x}(T_2)} \frac{dN_{A_{(x)}}^{*,x}}{dT} = - \int_n^* C_p(T) dT$$

$$\ln \left(\frac{N_{A_{(x)}}^{*,x}(T)}{N_{A_{(x)}}^{*,x}(298)} \right) = - \int_{298}^T C_p(T) dT$$

$$\ln \left(\frac{N_{A_{(x)}}^{*,x}(T)}{N_{A_{(x)}}^{*,x}(298)} \right) = - \int_{298}^T C_p(T) dT$$

Revisión Termodinámica



$$\Delta_n S^\circ = \sum \nu_i S^\circ_{P,i} - \sum \nu_i S^\circ_{R,i}$$

(T_2, T_1) : conversion de l'état physique de (R) à de (P)

$$\Delta_n S^\circ(T_2) = \Delta_n S^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

$$\Delta V_{gij} = \sum \nu_i V_{g,i} - \sum \nu_j V_{g,j}$$

• $\sum \Delta V_{gij} > 0$: au cours de la réaction $\Delta_n S^\circ(T) > 0$ dès lors $\uparrow$ (i.e. $\Delta_n S^\circ_{sys} > 0$)

• S. $\Delta V_{gij} < 0$: au cours de la réaction $\Delta_n S^\circ(T) < 0$ dès lors $\downarrow$ (i.e. $\Delta_n S^\circ_{sys} < 0$)

Fonction d'enthalpie libre: G

$$G = H - TS$$

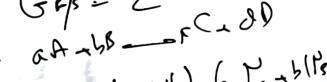
$$dG = VdP - SdT - TdS_i$$

Enthalpie libre standard de la réaction $\Delta_n G^\circ(T)$

$$\Delta_n G^\circ(T) = \left\{ \begin{array}{l} \Delta_n H^\circ(T) - T \Delta_n S^\circ(T) \\ \sum \nu_i \Delta_f G^\circ_{i,T} - \sum \nu_j \Delta_f G^\circ_{j,T} \\ \sum \nu_i \mu^\circ_{i,T} - \sum \nu_j \mu^\circ_{j,T} \\ - RT \ln K^\circ(T) \end{array} \right.$$

$$X_{sys} = \sum n_i X_i$$

$$G_{sys} = \sum n_i G_i = \sum n_i \mu_i$$



$$\Delta_n G(T) = (c\mu_C + d\mu_D) - (a\mu_A + b\mu_B)$$

$$\mu_i(P, T) = \mu^\circ_{i,T} + RT \ln a_i$$

$$\Delta_n G(T) = \Delta_n G^\circ(T) + RT \ln Q(T)$$

$$Q(T) = \frac{\prod (a_i)^{\nu_i}}{\prod (a_j)^{\nu_j}}$$

Condition d'équilibre

$$\Delta_n G(T) = 0 \Rightarrow \left(\frac{Q(T)}{K^\circ(T)} \right)_{eq} = 1 \Rightarrow K^\circ(T)$$

$$\Delta_n G^\circ(T) + RT \ln K^\circ(T) = 0$$

$$\Delta_n G^\circ(T) = -RT \ln K^\circ(T)$$

$$K^\circ(T) = \exp \left(- \frac{\Delta_n G^\circ(T)}{RT} \right)$$

La réaction de l'eau

$$K^\circ(T) = \frac{\prod (a_i)^{\nu_i}_{prod}}{\prod (a_j)^{\nu_j}_{react}}$$

$$\left(\frac{a_i}{a_j} \right)_{eq} : a_i = \frac{P_i}{P^\circ}$$

$$K^\circ(T) = \frac{(P_{H_2O})_{eq}}{(P_{H_2})_{eq}}$$

$$K^\circ(T) = \frac{(P_{H_2O})_{eq}}{(P_{H_2})_{eq}} = \frac{1}{P^\circ}$$

Révision Thermochimie

Loi de Van't Hoff :

Influence de T sur $K^{\circ}(T)$

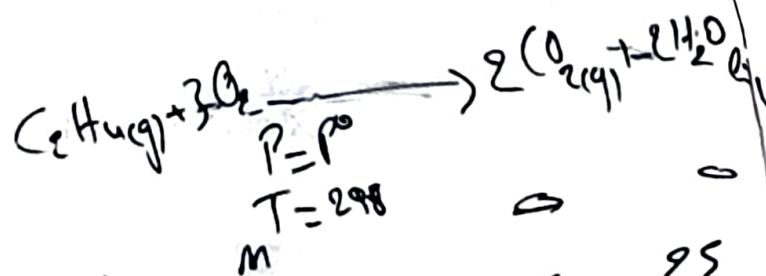
$$\frac{d \ln K^{\circ}(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^{\circ}(T)}{RT^2}$$

On suppose que $\Delta_r H^{\circ}$ indépendante de T

$$d \ln K^{\circ}(T) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H^{\circ}}{RT^2} dT$$

$$\ln \frac{K^{\circ}(T_2)}{K^{\circ}(T_1)} = \frac{\Delta_r H^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$K^{\circ}(T_2) = K^{\circ}(T_1) \exp \frac{\Delta_r H^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$



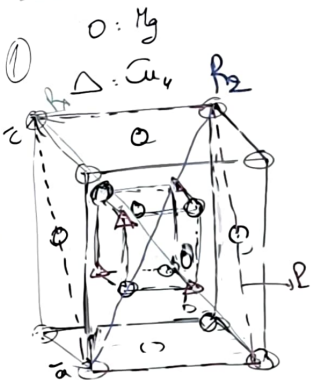
$$\Delta T = n_0 - \xi$$

Réaction totale : brisée
Limitant (C_2H_6) réagit totalement :

$$n_0 - \xi = 0 \text{ car } \xi = n_0$$

$$\xi = \frac{(n_{\text{CO}_2})_f}{2} = \frac{V_{\text{CO}_2}}{V_m}$$

MP2022



Hg: structure diamant: CFC
Cu₄: moitié ST alterné

② A₃: grande diagonale

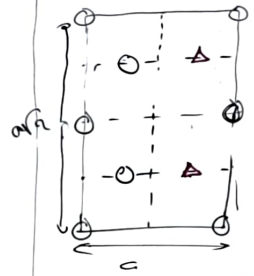
③ a) R₁: [1 1 1]
R₂: [1 1 1]
R₁ = -a - b + c
R₂ = -a + b + c

b) P contient R₁ et R₂

Proupe (0x) en a, h=1
parallèle à (0y): b=0
coupe (0z) en c: l=1

P: (101)

c) trace des atomes sur le plan P (101)



○: Hg ; △: Cu₄

④ Z(Hg) = 8 × 1/8 + 6 × 1/2 + 4 × 1/4 = 8
Z(Cu₄) = 4 × 4 = 16

par maille Hg Cu₄ 16

⑤ par maille: 8 HgCu₂

n(g.f) = 8 g.f: HgCu₂

⑥ Loi de Bragg nλ = 2d_{hkl} sin(θ)
diffraction de 1^{er} ordre: n=1

2d_{hkl} sin θ = λ

d_{hkl} = a / √(h² + b² + c²)

d₁₁₁ = a / √(1² + 1² + 1²) = a / √3

λ = 2d₁₁₁ sin(θ) = (2a / √3) sin(θ)

AN: λ = 1,54 Å

b) mode F: h k l point de n° pair

n(g.f) · M_{g.f}

⑦ ρ = (8 × (M_{Hg} + 2M_{Cu}) / N_A · a³)

ρ = (8 × (200,59 + 2 × 63,55) / (6,02 × 10²³ × (4,03 × 10⁻¹⁰)³))

ρ = 4,95 g · cm⁻³

MP2022:

⑥ pour $\frac{1}{8}$ de la maille $(\frac{a}{2})$ pour la maille (a)

$$Z_{\text{I}^{3+}} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \quad Z_{\text{I}^{3+}} = 4 \times 8 = 32$$

$$Z_{\text{O}^{2-}} = 6 \quad Z_{\text{O}^{2-}} = 8 \times 6 = 48$$

$$(4\text{I}^{3+}, 6\text{O}^{2-}) \quad (32\text{I}^{3+}, 48\text{O}^{2-})$$

$$\Rightarrow \text{par maille (a)} \quad \text{I}_{32} \text{O}_{48}$$

$$\Rightarrow 8 (4\text{I}^{3+}, 6\text{O}^{2-}) \quad \text{par maille:} \quad (32\text{I}^{3+}, 48\text{O}^{2-})$$

$$(32\text{I}^{3+}, 48\text{O}^{2-}) \quad 16 (2\text{I}^{3+}, 3\text{O}^{2-})$$

$$\Rightarrow \text{I}_{32} \text{O}_{48} \quad \Rightarrow 16 \text{I}_2 \text{O}_3 : M(g.f.) = 16$$

⑧ ^(1,1,1) les plans qui
diffèrent de q

$$h + h + l = 2n$$

Condition de diffraction
du mode I

⑨ O^{2-} occupent les S.T
du réseau I^{3+}
 $N_{\text{C}}(\text{O}^{2-}) = 4$

chaque I^{3+} est entouré par 6 O^{2-}
 $N_{\text{C}}(\text{I}^{3+}) = 6$

⑩ $r_{\text{I}^{3+}} + r_{\text{O}^{2-}} = \frac{a\sqrt{3}}{2} \frac{1}{4}$

⑪

$$r_{\text{I}^{3+}} = \frac{a\sqrt{3}}{2} \frac{1}{4} - r_{\text{O}^{2-}} \\ = \frac{1012\sqrt{3}}{8} - 140 \\ = 79,1 \text{ pm}$$

⑫ pour $\frac{1}{8}$ de la maille $(\frac{a}{2})$ pour la maille d'unité

$$C = \frac{Z_{\text{I}^{3+}} V_{\text{I}^{3+}} + Z_{\text{O}^{2-}} V_{\text{O}^{2-}}}{\left(\frac{a}{2}\right)^3} = \frac{\frac{4}{3}\pi [32 r_{\text{I}^{3+}}^3 + 48 r_{\text{O}^{2-}}^3]}{\left(\frac{a}{2}\right)^3} \\ = \frac{\frac{4}{3}\pi [4(79,1)^3 + 6(140)^3]}{\left(\frac{a}{2}\right)^3} = 0,6$$

Rq

oxy de: $(2\text{I}^{3+}, 3\text{O}^{2-})$

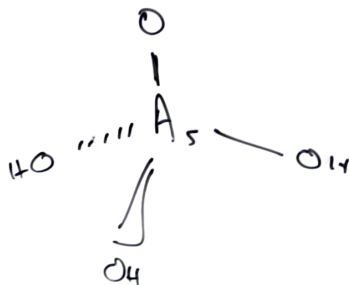
$$2 N_{\text{C}}(\text{I}^{3+}) = 3 N_{\text{C}}(\text{O}^{2-})$$

$$N_{\text{C}}(\text{I}^{3+}) = \frac{3}{2} N_{\text{C}}(\text{O}^{2-}) = 6$$

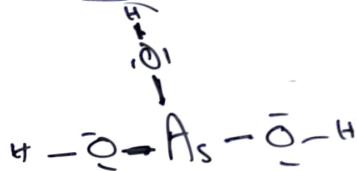
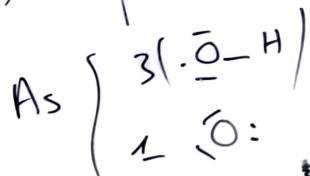
MP2022

⑥
$$\rho = \frac{m(g.b) \cdot N}{V_A \cdot V}$$

$$= 7,13 \text{ g cm}^{-3}$$



u/Couperc : H_3AsO_4



$M + M = 4$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{F.R. tétraèdre} \\ \text{Géom. tétraèdre} \end{array} \right.$

⑧ Les plans ^(1, 2, 3) qui
diffèrent t_q

$h + h + l = 2m :$

Condition de diffraction
du mode I

⑨ O^{2-} coupe les S.T
du réseau I_m^{3+}

$N_C(\text{O}^{2-}) = 4$

aque I_m^{3+} est entouré par O^{2-}

$N_C(\text{I}_m^{3+}) = 6$

⑩ $n_{\text{I}_m^{3+}} + n_{\text{O}^{2-}} = \frac{9 \sqrt{3}}{2 \cdot 4}$