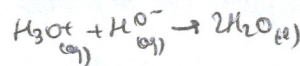


préquis : 1^{er} ppe de la thermo, calorimétrie (volume en eau d'un calorimètre), R⁺ acido-basique, capacité calorifique

exp. qualitative : caractériser exothermique d'une R⁺ acido-basique.



50 ml d'HCl à 1 mol.L⁻¹
50 ml NaOH à 1 mol.L⁻¹
mesure de température
agitation

→ section de T

sol dilués $\times 10 \Rightarrow$ m^o obs.

→ on observe des effs thermiques dus aux R⁺ chimiques, i.e. dégagement de chaleur (bruyage positif), relatif aux q^o de moles.

Nécessité d'un instrument thermodynamique de la R⁺ chimique.

On s'intéresse plus particulièrement à calorimétrie, adaptée aux évolutions membranaires

I - Description thermodynamique d'une R⁺ chimique.

1) Le premier ppe

Σ fermé

$$H = U + PV \quad dH = dU + PdV + VdP = \delta Q - (p_{ext} - p)dV + VdP$$

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

- p_{ext} dV

isobare $\Rightarrow dH = \delta Q$

On choisit l'enthalpie pour cette façon car on veut suivre la chaleur consommée ou dégagée lors d'une R⁺ chimique à p = p_{ext}.

2) Etat standard et grandeurs de réaction.

état standard = état physique hypothétique du Σ .

- * pour un gaz : p = p^o = 1 bar et gaz parfait
- * pour une phase condensée pure ou un mélange avec un solvant : état pur en p^o liquide ou solide à cette T, sous p^o
- * pour un soluté : état de ce constituant à la concentration C^o = 1 mol.L⁻¹, sous p^o et ayant le m^o correspondant qu'on solution infinitésimale diluée. (état hypothétique).

On peut associer à un Σ chimique $H = \sum_i n_i H_{mi}$ enthalpie molaire.

$$\Delta H = H_f - H_i = \sum (n_i^o + \nu_i \xi) H_{mi} - \sum n_i^o H_{mi} = \sum \nu_i H_{mi}^o \quad \Delta_r H \text{ enthalpie de réaction.}$$

$$\Delta_r H^o = \sum \nu_i H_{mi}^o \quad \text{enthalpie standard de } R^+$$

si état standard : $\Delta_r H \approx \Delta_r H^o$ et $\Delta H = Q = \sum \Delta_r H^o$.

3) Grandeur * grandeur standard de formation : molar $\Delta_f H^o$ dans le cas de l'enthalpie

corps simple : $\Delta_f H^o = 0$, ex : $H_2(g)$, $C(s)$, $N_2(g)$ à T = 298 K (plus stable)

II - Calcul des enthalpies standard.

2) ~~Par ppe de conservation de l'énergie~~ mesure par calorimétrie : température de flamme.

exp préliminaire : détermination de sa masse en eau.

mélange de m₁ d'eau à T₁
m₂ d'eau à T₂ > T₁ (chauffée)

et mesurer T_{finale}.

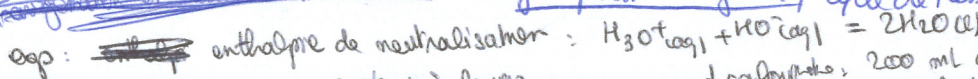
1^{er} ppe au Σ { solution + paroi du vase } : $\Delta H = Q = 0$ si bien calorifuge

$$\Delta H = m_{eau} C_{eau} (T_f - T_1) + m_2 C_{eau} (T_f - T_2) + C_{vase} (T_f - T_1) = 0$$

évaluer Δ adiabatique (ppe du calorimètre).

avec $\Delta H = m_{eau} C_{eau} (T_f - T_1) + m_2 C_{eau} (T_f - T_2) + C_{vase} (T_f - T_1) = 0$

~~transferts de chaleur~~ Def température de flamme, cycle de Hess qui se bien

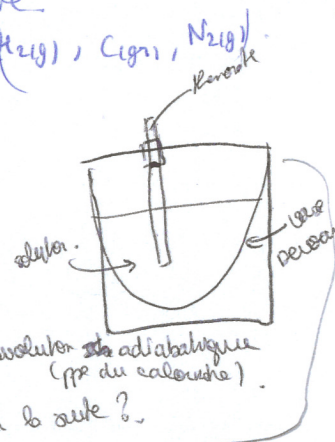


Δ des vases calor : ΔH^o défini à l'avance.

grand calorimètre : 200 ml d'eau
50 ml HCl à 2 mol.L⁻¹
50 ml NaOH "

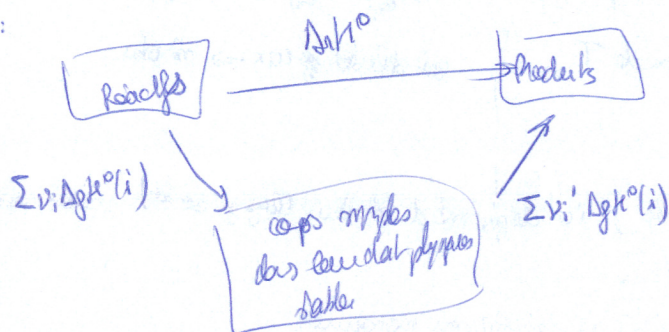
c'est un calcul de température de flamme.

$$\Delta H = (m_{eau} + m_{vase}) C_{eau} (T_f - T_i) + \sum \Delta_r H^o = 0$$



2) Loi de Hess

construction d'un cycle thermodynamique adéquat
décomposition des "participants" en corps simples, dans leur état physique stable, en utilisant les réactions de formation :



3) Calorimétrie: détermination d'une ΔH°

Cycle de Hess qu'on va voir.

exp: détermination de l'enthalpie d'hydratation du carbonate de sodium Na_2CO_3

petit calorimètre

proba: dissolution du sel anhydre et détermination de ΔH° par apeserat thermique.

$$\Delta T = -\Delta H^\circ_{\text{dissolution}} \times \frac{m_s}{\sum m_i c_{p,i}}$$

$$\Rightarrow \Delta H^\circ = m_s \Delta H^\circ_{\text{dissol}} \quad \text{où } m_s \text{ en g.mol}^{-1} \text{ et } \Delta H^\circ_{\text{dissol}} \text{ en J.g}^{-1}$$

→ bien agiter pour assurer dissol du sel.

→ pur: dissolution du sel décahydrate (puce d'1 seul pt), 14 subg.

$$\Delta_{\text{hydrat}} H^\circ = \Delta H^\circ_1 - \Delta H^\circ_2$$

(ex de \vec{R}_{andall})

cel: bien détaillé mais cycle dissolution?
pour sans violation, déplacement d'équilibre

le 2nd ppe

→ fait passer avec entropies standard de \vec{R}

→ puis enthalpie libre standard.

