

Chimie 2

Calorimétrie



Calorimètre

Système
adiabatique

$$\Rightarrow \Sigma Q = 0$$

Capacité
thermique :

$$C \text{ (J/K)}$$

$$C = \mu \cdot c_{\text{eau}}$$

Valeur en eau

Quantité de chaleur Q

$$Q \text{ (J ; kJ ; cal)}$$

$$Q_{\text{cal}} = C (T_e - T_i)$$

$$Q = m L \text{ (si il y a un changement de phase)}$$

chaleur latente

$$Q = n C_p (T_e - T_i)$$

(si il y a un changement de T)

- Pour déterminer T_e :

1) on suppose que :

$$T_e = 0^\circ\text{C} / 273\text{K} \text{ (Fusion)}$$

$$T_e = 100^\circ\text{C} / 373\text{K} \text{ (Sublimation / Vaporisation)}$$

2) on compare Q_{chaude} , Q_{froide}

$$\text{Si } Q_{\text{chaude}} < Q_{\text{froide}} \Rightarrow \text{Fusion partielle} \Rightarrow T_e = 0^\circ\text{C} / 273\text{K}$$

$$\text{Si } Q_{\text{chaude}} > Q_{\text{froide}} \Rightarrow \text{Fusion totale} \Rightarrow \Sigma Q = 0 \text{ et en déduire } T_e$$

Le premier principe de la Thermodynamique : \Rightarrow Conservation de l'énergie

Le premier principe de la thermodynamique s'annonce comme suit :

« Au cours d'une transformation quelconque d'un système non isolé,
la variation de son énergie interne est égale à la quantité d'énergie
échangée avec le milieu extérieur, par transfert thermique (chaleur)
et transfert mécanique (travail) » $\Delta U = W + Q$

Les transformations

- \rightarrow réversible $P_{ext} = P_{gaz}$ (latente / calme)
- \rightarrow irréversible (brutal) $P_{ext} = P_f$
 Brusque / rapide / Naturel / spontané

<u>Transformation</u>	<u>W</u>	<u>Q</u>	<u>ΔU</u>	<u>ΔH</u>	
<u>Adiabatique réversible</u>	<u>ΔU</u>	<u>0</u>	<u>$n_{cv}(T_f - T_i)$</u>	<u>$n_{cp}(T_f - T_i)$</u>	<u>RÉVERSIBLE</u>
<u>Isotherme réversible</u>	<u>$-nRT_f \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$</u>	<u>-W</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	
<u>Isobare réversible</u>	<u>$-P_f(V_f - V_i)$</u>	<u>ΔH</u>	<u>$n_{cv}(T_f - T_i)$</u>	<u>$n_{cp}(T_f - T_i)$</u>	
<u>Isochore réversible</u>	<u>0</u>	<u>ΔU</u>	<u>$n_{cv}(T_f - T_i)$</u>	<u>$n_{cp}(T_f - T_i)$</u>	
<u>Adiabatique irréversible</u>	$\begin{cases} -P_f(V_f - V_i) \\ \Delta U \end{cases}$	<u>0</u>	<u>$n_{cv}(T_f - T_i)$</u>	<u>$n_{cp}(T_f - T_i)$</u>	<u>IRRÉVERSIBLE</u>
<u>Isotherme irréversible</u>	<u>$-P_f(V_f - V_i)$</u>	<u>-W</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	
<u>Isobare irréversible</u>	<u>$-P_f(V_f - V_i)$</u>	<u>ΔH</u>	<u>$n_{cv}(T_f - T_i)$</u>	<u>$n_{cp}(T_f - T_i)$</u>	
<u>Isochore irréversible</u>	<u>0</u>	<u>ΔU</u>	<u>$n_{cv}(T_f - T_i)$</u>	<u>$n_{cp}(T_f - T_i)$</u>	



- La loi des gaz parfait: $PV = nRT$
- dans la transformation Isotherme $T = \text{cte} \Rightarrow PV = \text{cte} \Rightarrow P_1 V_1 = P_2 V_2$
- dans la transformation Isobare $P = \text{cte} \Rightarrow \frac{T}{V} = \text{cte} \Rightarrow \frac{T_1}{V_1} = \frac{T_2}{V_2}$
- dans la transformation Isochore $V = \text{cte} \Rightarrow \frac{T}{P} = \text{cte} \Rightarrow \frac{T_1}{P_1} = \frac{T_2}{P_2}$
- pour la transformation Adiabatique on a:

$$\boxed{PV^\gamma = \text{cte} \quad | \quad TV^{\gamma-1} = \text{cte} \quad | \quad T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{cte}}$$

Loi de la
place

Relation de MAYER

$$C_p - C_v = R \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

$$\begin{cases} \gamma = \frac{C_p}{C_v} \\ C_p - C_v = R \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} C_p = \gamma C_v \\ \gamma C_v - C_v = R \end{cases} \Rightarrow C_v = \frac{R}{\gamma - 1} \quad C_p = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$$

la Constante R

$$\begin{aligned} R &= 8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \\ R &= 2 \text{ cal/mol} \cdot \text{K} \\ R &= 0,082 \text{ atm L/mol} \cdot \text{K} \end{aligned}$$

- Pour le cycle:
- $W_{\text{cycle}} = - Q_{\text{cycle}}$
- $\Delta H_{\text{cycle}} = \Delta U_{\text{cycle}} = 0$ (Fonction d'état)

$$\begin{cases} \text{Si } W_{\text{cycle}} > 0 \Rightarrow \text{La nature de cycle : } \text{récepteur} \\ \text{Si } W_{\text{cycle}} < 0 \Rightarrow \text{Cycle moteur.} \end{cases}$$

Les transformations

$$1 \text{ atm} = 101,32 \text{ J}$$

$$1 \text{ atm} = 24,24 \text{ cal}$$

$$1 \text{ atm} = 1,0132 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$$

Thermochimie :

Chaleur de la réaction chimique :

$$\Delta U = Q_v$$

$$\Delta H = Q_p$$

- Réaction en phase liquide ou solide : ($\Delta V \approx 0$)

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \Rightarrow \Delta H = \Delta U$$

- Réaction en phase gaz ($\Delta V \neq 0$)

$$\Delta H = \Delta U + RT\Delta n$$

Alors :

$$Q_p = Q_v + RT\Delta n$$

tel que : $\Delta n = \sum n_{g \text{ produits}} - \sum n_{g \text{ réactifs}}$

L'état standard $\Rightarrow P = 1 \text{ atm}$ $T = 25^\circ \text{C} / 298^\circ \text{K}$

Lois de thermochimie :

- - à l'état standard :

Remarque : $\Delta H_f^\circ (\text{élép-simple}) = 0$

Ex: ($\text{O}_2, \text{H}_2, \text{H}_2, \dots$)

- Loi de Hess : $\Delta H_R^\circ (298) = \sum \gamma_i \Delta H_f^\circ \text{ produits} - \sum \gamma_i \Delta H_f^\circ \text{ réactifs}$

- - à différentes température :

- pas de changement physique entre T_1 et T_2

on utilise : Loi de Kirchhof : $\Delta H(T_2) = \Delta H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} d\Delta C_p dt$

$\Delta C_p = \sum n C_{p \text{ produits}} - \sum n C_{p \text{ réactifs}}$ tel que $\Delta H(T_2) = \Delta H(T_1) + \Delta C_p (T_2 - T_1)$

- un ou plusieurs changements d'états physique entre T_1 et T_2 : cycle

- Energie de Liaison en l'état standard à condition système atomique

état gazeux

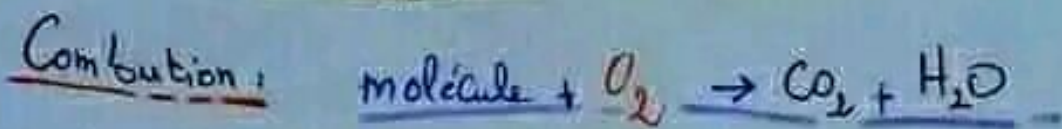
$$\Delta H_L = -\Delta H_d$$

$$\Delta H_L < 0 \quad / \quad \Delta H_d > 0$$

Si $\Delta H_R < 0 \Rightarrow$ réaction exotherm

Si $\Delta H_R > 0 \Rightarrow$ réaction endothermique

Σ 4



Température de flamme:

$$\underline{\Delta H_R^\circ(T_0)} + \int_{T_0}^{T_f} \underline{\sum \gamma C_p \Delta T} = 0.$$

$$\Rightarrow \underline{\Delta H_R^\circ(T_0)} + \underline{\gamma C_p (T_f - T_0)} = 0$$

$$\Rightarrow \underline{T_f = T_{\text{flamme}} = T_0 - \frac{\Delta H_R^\circ(T_0)}{\gamma C_p}}$$

- Bon Courage -