

LC20 - Application du Premier Principe de la Thermodynamique à la réaction chimique

Intérêt d'étudier les transferts de chaleur.

Définition de la thermochimie

I - Rappels

* Premier Principe: $\Delta U = W + Q$
avec $W = -P_{\text{ext}} \Delta V$ si forces de pression seules.

* Pour transformation monobare: $P_i = P_f = P_{\text{ext}}$
 $\Delta H = Q_p = \Delta(U + PV)$

* Si Q_p fournie par une réaction chimique.

$$\Delta H = \int \Delta_r H d\xi$$

* On assimile $\Delta_r H \approx \Delta_r H^\circ$

Manip: 3 tubes à essais, 3 thermomètres, noter température initiale

- même masse
1. sel de table (NaCl) dans l'eau: T invariante, r° athermique
 2. chlorure d'ammonium dans l'eau: $T \downarrow$, r° endothermique
 3. pastille de soude: $T \uparrow$, r° exothermique.

On connaît les enthalpies standard de dissolution.

Lien avec varia^o de T et chaleur de réaction.

II - Détermination directe calorimétrie

1/ Principe

ΔH : variation de T ou de composition.

$$\Delta H = \sum m_i c_{pi} \Delta T, \text{ cas 1}$$

$$\Delta H = \Delta H^\circ \Delta \xi, \text{ cas 2}$$

$$Q = \Delta H^\circ \Delta \xi + \sum m_i c_{pi} \Delta T$$

\rightarrow y compris celles qui ne réagissent pas

2/ Enthalpie de changement d'état

Expliquer le cycle thermo avant

Fusion de l'eau.

Calorimètre. $m_{\text{eau}} = 75,8 \text{ g}$ à $20,5^\circ \text{C} = T_L$

$m_{\text{GLACE}} = 19,2 \text{ g}$

Calorimètre adiabatique: $Q = 0$

$$0 = \frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ}{M_{\text{H}_2\text{O}}} m_g + (m_L + \mu) c_{p,\text{eau}}^{(L)} (T_f - T_L) + m_g c_{p,\text{eau}}^{(L)} (T_f - T_{\text{fus}})$$

μ : masse en eau du calorimètre, mesurée en préparation

$$\hookrightarrow \mu = 7,3 \text{ g}$$

$$T_f = 6,3^\circ \text{C}$$

Quelques enthalpies standard. Commentaires (grandeurs tabulées)

3/ Dosage par thermométrie

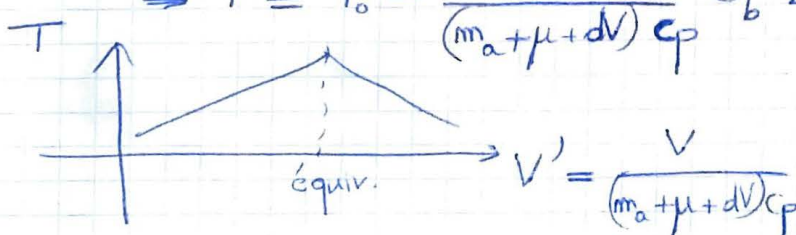
Sur Le Maréchal

$$0 = \Delta H^\circ \Delta \xi + (m_a + \mu + dV) c_p (T - T_0)$$

Avant équiv:

$$\Delta \xi = c_b V$$

$$\Rightarrow T = T_0 - \frac{V}{(m_a + \mu + dV) c_p} c_b \Delta H^\circ$$



\Rightarrow Régressi donne $c_b \Delta H^\circ$

$\hookrightarrow \Delta H^\circ$ mesurée
Comparer avec valeur tabulée.

III - Détermination indirecte : loi de Hess

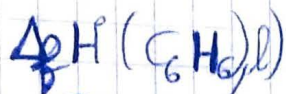
H : fonction d'état. Sa variation ne dépend pas de la transformation suivie mais des états initiaux et finaux.

⇒ On peut imaginer n'importe quelle tr° pour calculer ΔH .

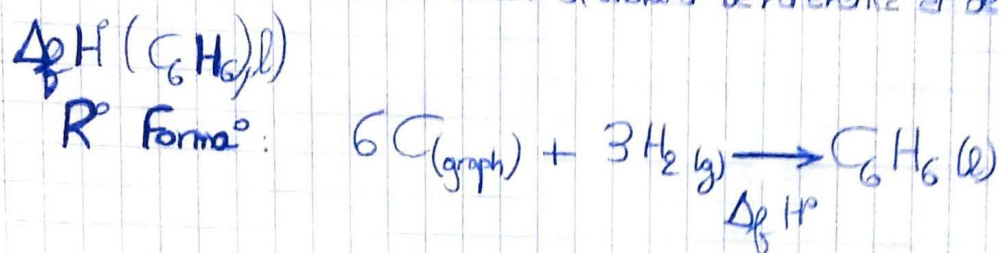
⇒ Jeu d'H de formation.

1° Enthalpies standard de Formation

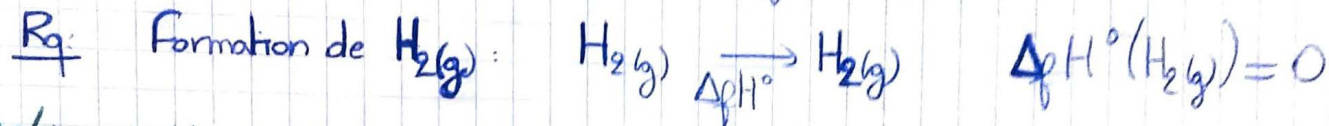
DEF de l'état standard de référence et de la réaction de formation



R° Forme° :



Rq: Formation de $H_{2(g)}$:



2° Loi de Hess

Exemples de cycles.

Questions :

- Définition de l'enthalpie de réaction

$$\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, p}$$