

LC 1d = Application du 1^{er} principe de la thermo à la react chimique

Nur = CPGE

Prerequis : 1^{er} principe
Calorimetrie
React acide base

Bibli : Duplehy Chimie Khepa APSI 2003

Alcalge Hermann 2002

Site 1 du site

Annex du site

Imbu

Δ Namip : caractères exothermique react acide/base $H_3O^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \rightarrow 2H_2O(l)$

Becher isotherm contenant 50 ml acide chlorhydrique 1 mol.L^{-1} avec mesure de T°

On verse 50 ml de base $1 \text{ mol.L}^{-1} \rightarrow T \uparrow$

faire pareil avec des solut^s dilués $\times 10$

On observe des effets thermiques du à la react chimique

\rightarrow ici un "deplacement de chaleur" lié aux quantités de matière mises en jeu

Il faut donc traiter thermodynamiquement la react chimique

On s'intéressera plus particulièrement à l'enthalpie adoptée aux exolut^s monobases.

\rightarrow quelle relation Kirchhoff wikipedia
van't Hoff

I) Descript° thermodynamique d'une react° chimique

i) Grandeurs de react°

On considère un syst. physico-chimique : ensemble de constituants chimiques dans des états physiques donnés, susceptibles d'évoluer par des react° chimiques.

Le syst est régi d'une react° chimique, qui relie les qités de matière par l'avancement ξ . La donnée de ξ est donc suffisante pour décrire les qités de matière si on connaît les qités initiales. Dans de la react°, on a donc $H(T, P, \xi)$ et on peut écrire,

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, \xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T, \xi} dP + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{P, T} d\xi$$

enthalpie de la react° $\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{P, T}$

Rq : on peut justifier le passage ξ en écrivant $H(T, P, n_i)$ puis $dn_i = \nu_i d\xi$

→ Ces grandeurs dépendent de la react° et aussi des condit° physiques. Afin d'avoir des valeurs tabulées, on va définir des états particuliers, et on étudiera l'évolut° d'un syst. par comparaison avec le syst. fictif associé dans cet état particulier dit "état standard".

2) Etat standard et enthalpie standard de react°

Les voir p130 des Osmolyth

- Def de l'état standard = p standard $p^0 = 1 \text{ bar}$
dépendent de la T°

- Exemple de l'eau ⇒ 3 phases (p130) 50°C et 1 bar

- On associe au syst. réel un syst standard, avec les m constituants p mais sous leur état standard

- On a donc une enthalpie standard de react° $\Delta_r H^0(T)$ (kJ.mol⁻¹) : elle ne dépend que de T car on fixe $p = p^0$ et les composés sont tous dans leur état standard. On a de m une capacité thermique standard à press° conste $c_p(T)$

- On admet que pour les constituants étudiés ici (gaz parfait, phases condensées), on a

⚠ Eau → défini° $\Delta_r H \approx \Delta_r H^0(T)$ p130 Osmolyth

Eq: La dépendance en T^0 uniquement de ΔH^0 est subtile. En effet, il dépend de T , p et q donc H^0 dépend de T et q . En fait de dépendance linéaire, on

$$H^0(T, m_i) = \sum_i m_i H_{m,i}^0(T) \quad \text{où } m_i = m_i^{(0)} + q v_i$$

On a donc bien ΔH^0 indépendant de q

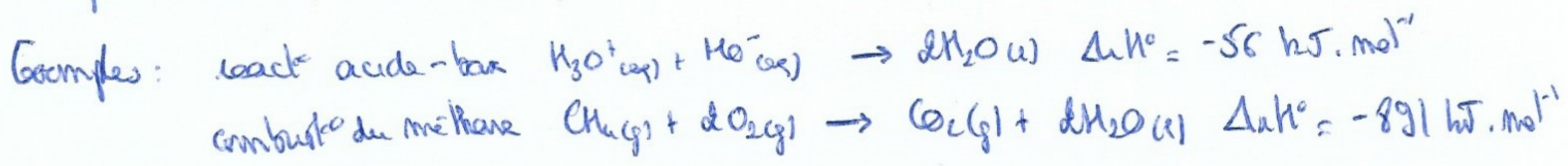
→ Comment décrire quantitativement les effets thermiques associés aux react° chimiques ?

II) Effets thermiques pour une transp° isochore

1) Transp° en reacteur isobare et isotherme

Pour une transp° isobare on a $dH = \delta Q$ puis $Q = q \Delta H^0$

Transp° endothermique et exothermique



Comment mesurer les enthalpies de react° ? On tire profit des effets thermiques.

2) Détermination d'une enthalpie standard de react° par calorimétrie

Δ Comip Des expériences de la famille Acide-Base (605) p129 + art 1

Déterminat° d'une enthalpie standard de react°

Attention ΔH^0 est défini à l'équilibre

Déterminer la valeur en eau du calorimètre en préparat°, montrer qu'elle est bien négligeable

Pour cela voir Flouffe p98

Comip = 50 ml d'eau et 50 ml de HCl à 2 mol.L⁻¹ puis 50 ml HO⁻ 2 mol.L⁻¹

Pour le dosage de la base, l'acide oxalique réagit avec 2 équivalences de HO⁻.

L'enthalpie est une fct° d'état : on peut choisir un chemin fictif pour calculer sa variat°.

Notion le plus recherché de décomposit° en 2 étapes p des Gumphey

On se place en calorimètre de façon à avoir une évolut° adiabatique : $\Delta H = 0$

→ Comment faire pour les manipulats° que l'on ne peut pas réaliser dans un calorimètre ?

III) Calcul d'enthalpie de react° de react° et loi de Hess

1) Enthalpie standard de format°

- Etat standard de reference: état standard du corps simple, dans l'état physique le plus stable, à cette T° . Cas particuliers O_2, H_2, Fe, Al, N_2 et $C_{(gr)}$ \rightarrow voir annuphy
- React° de format° d'une espèce à T° donnée dans un état physique donné.
- Enthalpie standard de format° = enthalpie de la react° de format°
- Ex de la format° de H_2O : $H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) = H_2O(l)$
préciser que les enthalpies de formation des composés dans leur E.S.R sont nulles
 $\Delta_f H^\circ(O_2(g)) = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$

Loi de Hess introduite sur la react° acide base déjà vue $H^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)} = H_2O(l)$

sachant $\Delta_f H^\circ(H^+_{(aq)}) = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$ $\Delta_f H^\circ(HO^-_{(aq)}) = -230 \text{ kJ mol}^{-1}$

et $\Delta_f H^\circ(H_2O(l)) = -285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ \rightarrow cf Handbook
p 133 sous le titre

⚠ Exon: exemples d'état standard de reference et cas particuliers

2) Déterminat° de $\Delta_r H^\circ$ par loi de Hess

⚠ Nomip p 97 florilège

Déterminat° de l'enthalpie d'hydrat° du carbonate de sodium

- Utiliser un petit calorimètre (comme il faut plus de solide et dissout plus long)
- Faire calcul incertitude
- En préparat° mesurer $\Delta_r H^\circ$ via l'équilibre linéaire

$$\Delta T = \frac{-\Delta_r H^\circ}{n_s} \times \frac{m_s}{\sum m_i c_{p,i}}$$

- Durant le jeu perdre un pt au cas de dissolut° du sel dehydrat° $Na_2CO_3 \cdot nH_2O$
Ce choix est plus intéressant car il permet d'observer une react° endothermique
- Obtenir l'enthalpie standard d'hydrat° par $\Delta_{hydr} H^\circ = \Delta_r H^\circ - \Delta_f H^\circ$

On peut réaliser le cycle de Hess généralisé pour n'importe quelle suite de réaction faites.

Exemple de l'enthalpie de dissociation de liaisons.

↳ Définir

et calcul dans le cas de l'ammoniac ou autre p136 Dumas sur le site

⚠ (pas faire à moins de temps)

Conclusion

On a seulement fait des bilans d'énergie = pour aller plus loin et voir quel est le sens spontané d'évolution d'une réaction chimique, et faut appliquer le 2nd principe

Cela nous amène à définir les entropies standard de react° et à étudier l'objet central en thermochimie = l'enthalpie libre standard

Rq = être très soigneux sur les notations au tableau

questions voir site 1 → 2nd principe
la de Kirchhoff