

# LC.4 1er principe de la thermodynamique

Naia

**Elément imposé** – Détermination expérimentale d'une enthalpie standard de réaction

**Niveau** : L2

**Pré-requis** :

- Thermodynamique physique (principes, systèmes (fermé, isolé), notion de fonction d'état (extensive intensive), Système calorifugé, transformation adiabatique)

L1

**Difficultés** :

- Comprendre les différences entre enthalpie et enthalpie de réaction
- Comprendre qu'il y a différentes sortes d'enthalpies standards de réaction
- Méthode du cycle de Hess

**Activité** :

- TD : Cycle de Hess
- TD : Calcul d'une température de flamme
- TP : Dosage de l'acide phosphorique par la soude

**Biblio** :

—

## Plan proposé

1	Un principe de conservation . . . . .	2
1.1	L'énergie à différentes échelles . . . . .	2
1.2	Nécessité d'une nouvelle fonction d'état . . . . .	2
2	Détermination de la variation d'enthalpie du système . . . . .	2
2.1	État standard de référence . . . . .	2
2.2	La variation d'enthalpie du système . . . . .	3

## Intro pédagogique

Wooclap introductif sur "où est ce que les élèves en sont"

Nombreux cycles de Hess en TD

Palier aux difficultés en étant clair dessus. Il faudra des entrainements sur Hess

## Leçon

### Intro

Calorimètre, déjà connu.  $m_{HCl} = 0.125$  kg à  $T_i = 23.3^\circ\text{C}$ . Ajout d'une masse  $m_{Mg(s)} = 0.400$ kg. T augmente.

Objectif : déterminer la différence d'énergie au sein d'un système, et comprendre les variations d'énergie que cela va engendrer.

## 1 Un principe de conservation

### 1.1 L'énergie à différentes échelles

Balle en polystyrène. On pense d'abord aux énergies macroscopique (potentielles + cinétiques = mécanique). Mais balle = système non ponctuel.

$E_{tot} = E_c + E_p + e_c + e_p$  avec  $e_c$  énergie d'agitation thermique des particules et  $e_p$  interactions entre particules.

$E_{tot} = E_m + U$  avec U énergie interne (J)

1er principe :  $\Delta E = Q + W$ . Pour un système isolé, l'énergie se conserve

En chimie : système au repos :  $E_m = 0$

Seul travail pris en compte : travail des forces de pression  $W = W_p = -P_{ext}\Delta V$

$\Delta U = Q - P_{ext}\Delta V$

### 1.2 Nécessité d'une nouvelle fonction d'état

$$H = U + PV$$

$$dH = \delta Q + VdP$$

Donc à pression constante  $dH = \delta Q$

## 2 Détermination de la variation d'enthalpie du système

### 2.1 État standard de référence

Définition d'état de référence pour éviter trop de données pour tous les états

**État standard** : Pression standard  $P^\circ = 1$  bar. Def pour constituant gazeux, condensé, solution (infiniment diluée à 1 mol/L)

**État standard de référence** : L'état standard de référence d'un élément est l'état standard de son état d'agrégation le plus stable thermodynamiquement à la température considérée et à  $P^\circ = 1$  bar.

**Enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H^\circ$**  : Variation d'enthalpie liée à la formation d'une mole de constituant.

Différentes enthalpies standards : de formation de dissociation, d'ionisation, de fusion, etc.

Pour déterminer enthalpie de réaction, on va passer par des états fictifs pour utiliser les enthalpies de formation.

Dans l'exemple :  $\Delta_r H^\circ = -663.8$  kJ/mol



*Combien de temps j'attends pour la mesure*

---

## Debrief

Partir directement de H  
En seconde on voit les chaleurs de combustion  
Trois types de transformation physique (T, P), physico-chimique et chimique (différent de réactions)  
Prérequis; coefficients stoechiométriques, H ?  
Démontrer  $\Delta H = \Delta_r H^\circ \times \Delta \xi$   
Valeurs tabulées > bases de données  
Manip peu visibles  
Faire démo isobare  
rajouter exothermique et endothermique  
qd T commence à diminuer, pertes deviennent plus fortes  
lons minoritaires dans l'eau  
ionisation à 0 K (au repos)  
Autre formulation de  $\Delta_r H^\circ$  ??  
H = fonction d'état

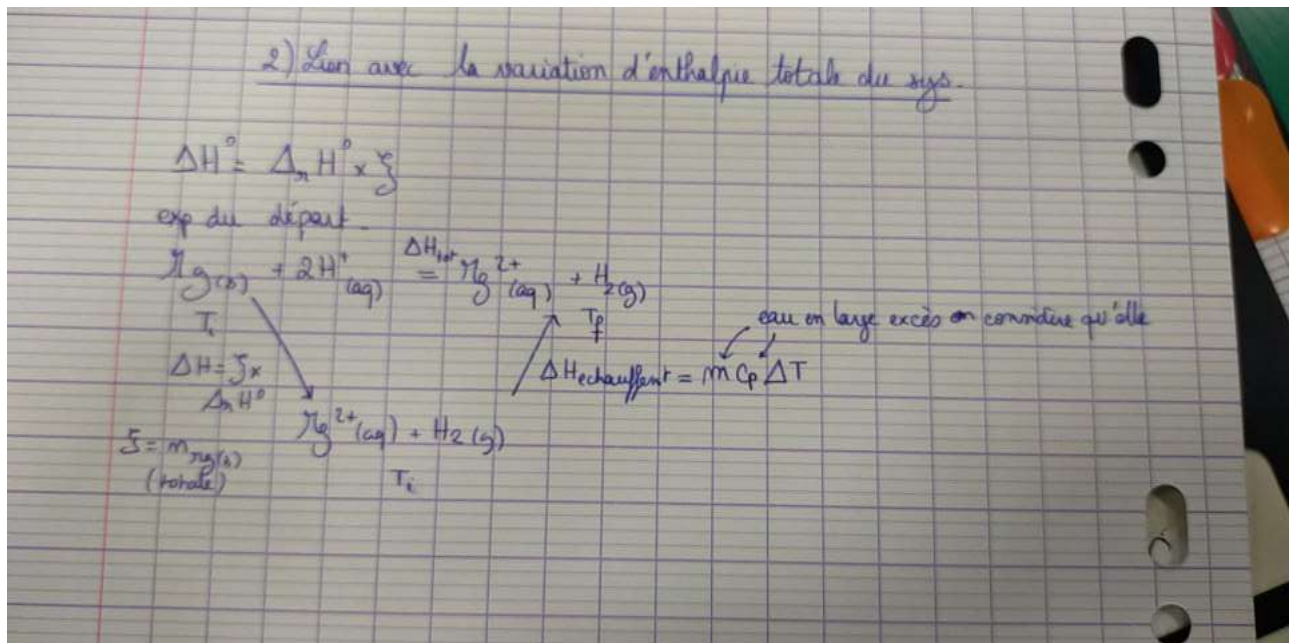


Figure 2 – Température