

# LC4 : Premier principe de la thermodynamique

Leçon par Naia

**Element imposé :** Détermination expérimentale d'une enthalpie standard de réaction.

Autres possibles : grandeur de réaction, premier principe, enthalpie libre de réaction, température de flamme, énergie de liaison, calorimétrie, réactions autoentretenues, énergie réticulaire (Fosset p118)

**Niveau :** L2

**Prérequis :**

- Thermodynamique physique (Principes de la thermodynamique, définition d'un système, fonction d'état (extensive, intensive), système calorifugé, transformation adiabatique)
- Calorimétrie (L1)
- Dérivés partielles (L1)
- Avancement d'une réaction (L1) : variable de De Donder

Pour évaluer, premier diagnostique par wooclap

**Difficultés :**

- Comprendre la différence entre enthalpie et enthalpie de réaction
- Comprendre qu'il y a différentes sortes d'enthalpies standard de réaction
- Méthode du cycle de Hess

Pour pallier aux difficultés, insistance sur les notions et Exercices

**Séquence pédagogique**

- TD Cycle de Hess, calcul d'une température de flamme
- TP Dosage de l'acide phosphorique par de la soude (Cachau A/B p190)

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

Biblio : B-A, Gréacias violet, Cachau Redox p216, Fosset PC

## Contents

<b>1 Conservation de l'énergie et fonctions d'états</b>	<b>2</b>
1.1 Un principe de conservation . . . . .	2
1.2 Grandeurs d'état . . . . .	2
<b>2 Grandeurs de réactions</b>	<b>3</b>
2.1 Définition . . . . .	3
2.2 Etat standard de référence . . . . .	3
2.3 Variation avec la température . . . . .	3
<b>3 Calcul des grandeurs standards de réactions</b>	<b>3</b>
3.1 Loi de Hess . . . . .	3
3.2 Variation d'enthalpie du système . . . . .	3
3.3 Température de flamme . . . . .	3

## Introduction

On a déjà parlé des réactions endothermiques et exothermiques en cours, vous savez par exemple que la combustion du propane fournit de la chaleur.

Je vais ici vous présenter une réaction exothermique.

Dans un calorimètre contenant 0,125 kg de HCl à 1 molaire initialement à 23,3°C, on introduit 0,400 kg de magnésium solide. On observe une augmentation de la température.

De la même manière, la plupart des réactions chimiques délivrent de l'énergie ou en consomment. Mais comment peut-on quantifier ces énergies ? C'est ce que l'on va voir ici.

## 1 Conservation de l'énergie et fonctions d'états

(b-a chap2)

### 1.1 Un principe de conservation

Balle en polystyrène : énergie potentielle en haut, convertie en énergie cinétique quand on la lâche mais il s'agit d'une énergie macro : introduction de l'énergie micro.

On a alors l'énergie totale de notre système décrite par :

$$E_{tot} = E_c + E_p + e_c + e_p$$

avec  $e_c$  et  $e_p$  les énergies des particules dans la balle.

Le premier principe nous dit qu'il existe une forme d'énergie propre au système, appelée énergie interne  $U$ , **fonction d'état extensive** tel que :

$$E_{tot} = E_m + U$$

avec  $U$  l'énergie interne en Joules

On a également une égalité sur les variations d'énergie de notre système :

$$\Delta E = Q + W$$

Donc l'énergie d'un système isolé se conserve : c'est un principe de **conservation**.

En chimie, le système est au repos :  $E_m = 0$  on ne considère que le travail des forces de pression :  $W = W_P = -P_{ext}\Delta V$ . Discussion sur le signe du travail.

On écrit alors

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

Mais en chimie, rarement à volume constant et difficile d'accéder à la variation de volume donc on introduit :

### 1.2 Grandeurs d'état

(grécias chap 1)

On introduit en plus de l'énergie interne  $U$  la fonction d'état extensive **enthalpie**  $H$

$$H = U + PV$$

Elle permet une meilleure traduction du premier principe dans les transformations *monobares* de systèmes *au repos* ne subissant que les forces de pression. on a alors

$$\Delta H = Q$$

Ce qui nous permet de définir le caractère exo ou endothermique de la réaction

Pour mieux traduire les transformations chimiques, on introduit également la fonction d'état extensive **enthalpie libre**

$$G = H - TS$$

On verra plus tard que  $G$  est le **potentiel thermodynamique** pour une évolution monotherme et monobare.

## 2 Grandeurs de réactions

### 2.1 Définition

Grécias p71, b-a p81

### 2.2 Etat standard de référence

(b-a p90) (projeté) : Etat standard est défini à  $P^0$  Mais ne prend pas en compte la stabilité donc l'état standard de référence est l'état standard de son état d'agrégation le plus stable thermodynamiquement à T et  $P^0$

**Enthalpie standard de réaction**  $\Delta_r H^0$  Variation d'enthalpie libre liée à la formation d'une mole de produit dans les conditions standards. Elle n'est fonction que de la température.

On en a une infinité car on en a une pour chaque état de chacune des molécules de l'infinité de réactions possibles.

Pour simplifier la constitution des tables on choisit des réaction de formation des substance à partir d'éléments dans leur état de référence.

- Enthalpie standard de formation : Variation d'enthalpie à partir des éléments constitutifs pris dans leur états standards de référence
- enthalpie standard de dissociation (b-a p100)
- ionisation
- Fusion

Les autres sont vues en TP.

Exemple :  $3\text{SiO}_{2(s)} + 4\text{Al}_{(l)} = 3\text{Si}_{(s)} + 2\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$  On a besoin de  $\Delta_f H^0(\text{SiO}_2) = -911 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta_{fus} H^0(\text{Al}) = 10,7 \text{ kJ mol}^{-1}$  et  $\Delta_f H^0(\text{Al}_2\text{O}_3) = -1677 \text{ kJ mol}^{-1}$

### 2.3 Variation avec la température

Loi de Kirchhoff, approximation d'ellingham (Fosset p101, grécias p82)

## 3 Calcul des grandeurs standards de réactions

### 3.1 Loi de Hess

Grécias p81

### 3.2 Variation d'enthalpie du système

$$\Delta H = \Delta_r H^0 \Delta \xi$$

retour sur la réaction :  $\text{Mg}_s + 2\text{H}_{\text{aq}}^+ = \text{Mg}_{\text{aq}}^{2+} + \text{H}_{2g}$  Avec variation de température donc on découpe en deux en mettant une enthalpie liée à la réaction chimique  $\Delta H_{\text{reaction}}$  et la deuxième liée à l'échauffement  $\Delta H_{\text{echauff}}$ .

On ne prend que la capacité calorifique de l'eau pour l'échauffement et comme avancement la qté de matière de Mg (réactif limitant).

Dans le calorimètre, système adiabatique donc  $\Delta H = 0$  Donc  $\Delta_r H^0 = \frac{-m_{\text{eau}} C_p^{\text{eau}} (T_f - T_i)}{m_{\text{Mg}}/M_{\text{Mg}}}$

### 3.3 Température de flamme

Fosset p106 : application à un chalumeau oxihydrique

## Questions

- Que signifie calorifugé ? Que veut dire l'équilibre thermodynamique ? Système qui n'évolue plus dans le temps donc à l'équilibre avec l'extérieur donne une variation de température nulle. On prend donc la température au maximum pour un système non parfaitement calorifugé.
- l'équilibre est-il atteint au même moment si on met le double de Magnésium
- Réaction athermane : estherification