LC 19 – Application du premier principe de la thermodynamique à la réaction chimique

11 juin 2021
Antoine Chauchat & Valentin Dorel

Niveau : CPGE

Bibliographie

✍ , ⟶

Prérequis

- Thermodynamique physique (transformations, premier principe)
- Équation bilan
- Titrage acide base

Expériences

☕ Enthalpie de réaction d'une réaction acido-basique

Table des matières

1 Notions de thermodynamique **2**
1.1 Premier principe . . . 2
1.2 Enthalpie de réaction . . . 3
1.3 États standards . . . 4

2 Détermination des enthalpies standards de réaction **4**
2.1 Méthode théorique : Loi de Hess . . . 4
2.2 Méthode expérimentale : calorimétrie . . . 5

3 Questions et commentaires **6**
3.1 Questions . . . 6
3.2 Commentaires . . . 6

Introduction

Quand on modélise une transformation chimique, on la décrit par l'équation bilan. Cette description est partielle, tout d'abord d'un point de vue cinétique, qu'elle ne décrit pas. Plus important pour aujourd'hui, elle ne renseigne pas immédiatement sur les échanges d'énergie mis en jeu par cette réaction, c'est ce qu'on va étudier aujourd'hui

Réaction exothermique : chalumeau oxyacétylénique

https ://www.youtube.com/watch ?v=knD5r2o9xV8&t=149s

Dans un chalumeau oxyacétylénique, on dispose d'une bouteille d'acétylène (éthyne) et une bouteille de dioxygène. En activant la réaction à l'aide d'une étincelle, ils réagissent entre eux :

$$C_2H_2(g) + O_2 = H_2(g) + 2\,CO(g) \tag{0.1}$$

Cette réaction a lieu dans le « dard » de la flamme, porté à 3000 K ce qui permet de couper l'acier. Cette réaction est exothermique, elle tend à réchauffer le milieu.

Réaction endothermique

https ://www.youtube.com/watch ?v=IZaGmUGBdC0&t=9s. À projeter en $\times 2$.

L'hydroxyde de baryum et le chlorure d'ammonium réagissent selon

$Ba(OH)_{28}H_2O(s) + 2\,NH_4Cl(s) = 2\,NH_3(g) + 10\,H_2O(l) + BaCl_2(s)$

La réaction a pris de la chaleur à l'eau liquide et la solidifié en glace. Cette réaction est endothermique.

Dans cette leçon on va décrire ces échanges d'énergie.

1 Notions de thermodynamique

1.1 Premier principe

Énoncé :

Lors d'une transformation d'un système thermodynamique il existe une grandeur extensive U appelée énergie interne dont la variation est due à l'échange d'énergie avec l'extérieur du système. Soit Q la quantité de chaleur (ou transfert thermique) et W le travail échangés avec le milieu extérieur. On écrit :

$$\Delta U = W + Q \tag{1.1}$$

SI le système est isolé alors l'énergie interne est constante.

Dans cette leçon nous nous intéressons à des réactions chimiques dans une enceinte à pression constante et sans ajout ou retrait de composants. Les transformations considérées seront isobares.

On utilise alors l'enthalpie $H = U + PV$ car on peut écrire :

$$\delta W = -P\mathrm{d}V \implies \mathrm{d}U = -P\mathrm{d}V + \delta Q \tag{1.2}$$

Ainsi :

$$\mathrm{d}H = -P\mathrm{d}V + \delta Q + P\mathrm{d}V + V\mathrm{d}P \tag{1.3}$$

Or la transformation étant isobare on a $\mathrm{d}P = 0$.

Ainsi on a :

$$\boxed{\Delta H = Q} \tag{1.4}$$

En effet en l'absence de force autre que celles de pression, la variation d'enthalpie correspond a la chaleur échangée et donc à l'énergie libérée ou consommée par les réactions chimiques.

> *Comment décrire les transferts thermiques lors de réactions chimiques ? On va voir que le mélange se thermalise mais que la réaction chimique en elle-même libère ou consomme de l'énergie thermique.*

1.2 Enthalpie de réaction

Considérons une grandeur extensive $X(T,P,\xi)$. On peut alors écrire :

$$\mathrm{d}X(T,P,\xi) = \left.\frac{\partial X}{\partial P}\right|_{T,\xi} \mathrm{d}P + \left.\frac{\partial X}{\partial T}\right|_{P,\xi} \mathrm{d}T + \left.\frac{\partial X}{\partial \xi}\right|_{T,P} \mathrm{d}\xi \tag{1.5}$$

On ne considère que des transformations isobares et on définit la capacité calorifique molaire à pressions constante la grandeur :

$$C_{\mathrm{m}P}(T) = \frac{1}{n} C_P(T) = \frac{1}{n} \left.\frac{\partial H}{\partial T}\right|_{P,n} \tag{1.6}$$

que l'on exprime en joule par Kelvin par mole. On supposera très souvent cette grandeur indépendante de la température. Elle représente l'énergie à fournir pour augmenter la température de une mole de constituants de 1 K à pression constante.

On appelle grandeur molaire partielle associée au constituant i la grandeur :

$$X_{m,i} = \left.\frac{\partial X}{\partial n_i}\right|_{T,P,n_j \neq n_i} \tag{1.7}$$

Et finalement on définit la grandeur de réaction comme :

$$\Delta_{\mathrm{r}} X = \left.\frac{\partial X}{\partial \xi}\right|_{T,P} = \sum_i \nu_i X_{m,i} \tag{1.8}$$

Dans notre cas on étudiera donc l'enthalpie de réaction :

$$\Delta_{\mathrm{r}} H = \left.\frac{\partial H}{\partial \xi}\right|_{T,P} = \sum_i \nu_i H_{m,i} \tag{1.9}$$

On l'exprime généralement en $\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$. On supposera $\Delta_{\mathrm{r}} H$ indépendante de l'avancement de la réaction.

De plus dans cette leçon nous nous placerons dans *l'approximation d'Ellingham* c'est à dire que l'on considérera l'enthalpie de réaction également indépendante de la température.

La variation d'enthalpie pour une transformation isobare est donc :

$$\Delta H(T,P,\xi) = \sum_i n_i C_{mP,i} \Delta T + \Delta_{\mathrm{r}} H(P) \Delta\xi \tag{1.10}$$

Le premier principe appliqué est donc :

$$\boxed{Q = \sum_i n_i C_{mP,i} \Delta T + \Delta_{\mathrm{r}} H(P) \Delta\xi} \tag{1.11}$$

Transformation isotherme : dans le cas particulier d'une transformation isotherme on a donc $Q = \Delta_{\mathrm{r}} H(P) \Delta\xi$. On considère le sens direct de la réaction ainsi $\Delta\xi > 0$. Voyons ce que le signe de l'enthalpie de réaction implique :

- $\Delta_{\mathrm{r}} H > 0 \equiv Q > 0$: le système reçoit de l'énergie thermique au cours de la réaction : réaction **endothermique**.
- $\Delta_{\mathrm{r}} H < 0 \equiv Q < 0$: le système fournit de l'énergie thermique au cours de la réaction : réaction **exothermique**.

> *Les valeurs des capacités calorifiques sont tabulées, mais les valeurs des enthalpies de réaction ne peuvent pas l'être pour toutes les espèces chimiques dans leurs différents états et à différentes pressions. D'où la nécessité de définir un état standard.*

1.3 États standards

On définit l'état standard de référence d'un composé chimique :

- Phase gazeuse : gaz parfait du corps pur à la **pression standard** $P^0 = 1\,\text{bar}$.
- Phase condensée pure : état du corps pur dans la phase liquide ou solide à la pression P^0.
- Pour un soluté : comportement infiniment dilué à la pression standard, à la **concentration standard** $c^0 = 1\,\text{mol}\,\text{l}^{-1}$

Pour une certaine température (choisie arbitrairement) on définit *l'état standard de référence* d'un élément chimique comme l'état standard le plus stable de cet élément à cette température la.

Exemple :

Carbone : carbone graphite pour toute température.

Pour une réaction chimique ou tous les constituants sont dans leur état standard de référence alors l'enthalpie de réaction sera l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$. On suppose souvent nos systèmes gazeux ou condensés idéaux et on a alors en bonne approximation :

$$\Delta_r H \simeq \Delta_r H^\circ \tag{1.12}$$

On s'est ainsi affranchis des dépendances en pression !

Pour pouvoir utiliser cette grandeur il faut pouvoir la mesurer, c'est ce que nous allons voir dans cette prochaine partie.

2 Détermination des enthalpies standards de réaction

2.1 Méthode théorique : Loi de Hess

Par exemple pour former une mole de dioxyde de carbone gazeux on écrit, en partant des corps purs simples dans leur état standard de référence :

$$\text{C}_{\text{graphite}} + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) \tag{2.1}$$

L'enthalpie standard de réaction est ici appelée *enthalpie standard de formation* du $\text{CO}_2(\text{g})$ et est notée $\Delta_f H^0(\text{CO}_2(\text{g})) = -393.1\,\text{kJ/mol}$.

Ainsi par définition l'enthalpie standard d'un corps pure simple dans sont état standard de référence est nulle : $\Delta_f H^0(\text{C}_{\text{graphite}}) = 0$ alors que $\Delta_f H^0(\text{C}_{\text{diamant}}) = 1.92\,\text{kJ/mol}$.

Ces grandeurs sont généralement tabulées pour plusieurs constituants. Ainsi pour n'importe quelle réaction il serait pratique de pouvoir calculer l'enthalpie de réaction à partir de l'enthalpie de formation des espèces en jeu. Et justement, il existe la *Loi de Hess :*

Loi de Hess

L'enthalpie est une fonction d'état ne dépendant que de l'état initial et final du système. Ainsi l'enthalpie de réaction est égale à la somme des enthalpies de formation des produits diminuée de la somme des enthalpies de formation des réactifs en tenant compte de la stoechiométrie.

Si on écrit une réaction :

$$0 = \sum_i \nu_i A_i \tag{2.2}$$

On peut exprimer la loi de Hess mathématiquement par :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0 \tag{2.3}$$

Globalement ce que nous dit la loi de Hess c'est que $\Delta_r H^\circ$ est une grandeur *linéaire*. Si l'équation bilan de notre réaction est combinaison linéaire d'autres équations bilans, on peut calculer notre enthalpie standard de réaction à partir de la même combinaison linéaire.

Exemple : On cherche à calculer l'enthalpie standard de réaction de la réaction suivante :

$$\mathrm{Mg(s)} + \frac{1}{2}\,\mathrm{O_2(g)} = \mathrm{MgO(s)} \tag{2.4}$$

En pratique cette réaction est trop lente et on passe par trois autres réactions :

$$\mathrm{Mg(s)} + 2\,\mathrm{H^+} = \mathrm{Mg^{2+}} + \mathrm{H_2(g)} \tag{2.5}$$

$$\mathrm{Mg^{2+}} + \mathrm{H_2O(l)} = \mathrm{MgO(s)} + 2\,\mathrm{H^+} \tag{2.6}$$

$$\mathrm{H_2(g)} + \frac{1}{2}\,\mathrm{O_2(g)} = \mathrm{H_2O(l)} \tag{2.7}$$

Et ainsi on a :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r H^\circ{}_1 + \Delta_r H^\circ{}_2 + \Delta_r H^\circ{}_3 = -601.6\,\mathrm{kJ/mol} \tag{2.8}$$

On aurait pu passer par les enthalpies de formation :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^0(\mathrm{MgO(s)}) - \Delta_f H^0(\mathrm{Mg(s)}) - \frac{1}{2}\Delta_f H^0(\mathrm{O_2(g)}) = -601.6\,\mathrm{kJ/mol} \tag{2.9}$$

Finalement, on peut également calculer l'enthalpie standard de réaction à l'aide d'un bilan sur les liaisons formées et rompues lors de la réaction. En notant D l'énergie molaire correspondant à un type de liaison on a :

$$\Delta_r H^\circ = \sum D_{\text{formées}} - D_{\text{rompues}} \tag{2.10}$$

↓ *Tout ceci reste très théorique : comment en pratique on a accès à la valeur d'une enthalpie standard de réaction ?*

2.2 Méthode expérimentale : calorimétrie

Une méthode expérimentale très utile est la calorimétrie. À partir de l'élévation (ou de la baisse) de température du milieu réactionnel au cours de la réaction on déduit l'enthalpie standard de réaction.

Pour cela on travaille dans un *calorimètre* qui est calorifugée pour n'avoir pas d'échange thermique avec l'extérieur. Ainsi, le premier principe nous assure $\Delta H = 0$.

On aura donc :

$$0 = \left(C_{\text{calorimètre}} + \sum_i m_i C_{m,i}\right)\Delta T + \Delta_r H^\circ \Delta\xi \tag{2.11}$$

La capacité du calorimètre peut être déduite expérimentalement. Ainsi si l'on connaît les capacités des réactifs mis en jeu, on en déduit l'enthalpie standard de réaction !

Détermination de l'enthalpie standard de la réaction base forte-acide fort

On prends des solutions de soude et d'acide chlorhydrique à $6\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$ (si il y en a de faites c'est cool sinon on fait la soude par dissolution et on titre l'acide). On met $V_0 = 50\,\mathrm{mL}$ de soude dans le calorimètre. On mesure la température tous les 5 mL d'acide rajouté à la burette. On a :

$$\Delta T = \frac{\Delta_r H^0 C_{\text{acide}} V}{C_{\text{calo}} + \rho_{\text{eau}} c_{\text{eau}}(V + V_0)} \tag{2.12}$$

On détermine la capacité du calorimètre en ajoutant une masse d'eau à T_1 puis la même masse à T_2 puis en homogénéisant la température est T_f et on a :

$$C_{\text{calo}} = \frac{mc_{\text{eau}}(T_1 + T_2 - 2T_f)}{T_f - T_1} \tag{2.13}$$

Conclusion

3 Questions et commentaires

3.1 Questions

-

3.2 Commentaires

-