

LC19 APPLICATION DU PREMIER PRINCIPE À LA TRANSFORMATION CHIMIQUE

15 juin 2020

MONNET Benjamin &

Niveau : L3

Commentaires du jury

Bibliographie

✦ http://agregationchimie.free.fr/fichiers/cours_thermodynamique.pdf, Vérot¹

→ Pour la théorie

✦ *Expérience red-ox*, Cachau

→ Expérience à la fin

Prérequis

➤ Thermodynamique physique

Expériences



Table des matières

1	Le premier principe en chimie	2
1.1	Enthalpie standard de réaction	2
1.2	Grandeur standard	2
1.3	Application du premier principe	3
2	Détermination d'enthalpie standard	3
2.1	Cycle de Hess	3
2.2	Enthalpie standard de dissociation des liaisons	3
2.3	Température de flamme	4
3	Application : Calorimétrie	4
3.1	Aspects théoriques	5
3.2	Exploitation des résultats	5
4	Conclusion	5

Introduction

Nous connaissons tous une réaction chimique qui génère de la chaleur : la combustion. On consomme un carburant afin de libérer de l'énergie. On va essayer de voir de donner le fond théorique de tout ça.

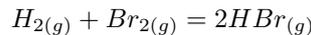
1 Le premier principe en chimie

1.1 Enthalpie standard de réaction

Rappelons tout d'abord que pour étudier une réaction, on introduit l'avancement :

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$$

avec ν_i le coefficient stœchiométrique. Pour la réaction



on a donc :

$$\xi(t) = \frac{H_2(t) - H_2(0)}{-1} = \frac{HBr(t) - HBr(0)}{2}$$

On rappelle aussi que dans le cadre de la chimie, la pression étant souvent fixée, on s'intéressera en particulier à la fonction thermodynamique appelée enthalpie de variation naturelle $P, S, \{n_i\}$:

$$H = U + PV$$

On définit donc ce qu'on appelle l'enthalpie standard de réaction, qui permet de quantifier la variation d'enthalpie lors de l'avancement de la réaction :

$$\Delta_r H = \left(\frac{dH}{d\xi} \right)_{T,P} = \sum_i \nu_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,P, n_j \neq n_i}$$

Cette grandeur donne d'importantes informations sur la réaction chimique en cours :

- $\Delta_r H < 0$: la réaction libère de l'énergie et la réaction est dite exothermique
- $\Delta_r H > 0$: la réaction draine de l'énergie et la réaction est dite endothermique



Exothermie de la dissolution du l'hydroxyde de sodium

<https://www.youtube.com/watch?v=yRvG1-pTJ5c>

On met du NaOH dans de l'eau, on mesure la température avant et après... et ça a chauffé! C'est une réaction exothermique.

1.2 Grandeur standard

Les données thermodynamiques sont souvent tabulées. Il faut donc un état de référence pour lequel les tabuler afin d'avoir une liste finie de grandeur. On définit pour ça l'**état standard de référence** : il correspond, pour un corps pur, à l'état le plus stable thermodynamiquement à une température et une pression standard donnée. Par exemple, le graphite est l'état standard du carbone.

État	État standard correspondant
Gaz	État de la substance pure pour $P=P^\circ$ avec un comportement idéal (GP)
Phase pure, solvant, solide	État à la pression $P=P^\circ$
Soluté	Soluté en solution idéale à $P=P^\circ$ et $c=c^\circ$

On définit ensuite l'**enthalpie standard de formation** qui correspond à l'enthalpie standard de réaction pour former une mole de ce composé à partir des corps purs simple. Donc, par conséquent, l'**enthalpie standard de formation des corps purs simple dans leur état standard est nulle**.

Remarque : on se placera toujours dans le cas où les solutions sont infiniment diluées et idéales et où tous les composés sont dans leur état standard. Ainsi, on pourra utiliser l'enthalpie standard de formation $\Delta_r H^\circ$.

1.3 Application du premier principe

On considère un système fermé à pression constante auquel on applique le premier principe de la thermodynamique :

$$\Delta H = \Sigma \int \Delta_r H_i^\circ d\xi + \Sigma_i n_i \int C_p^\circ dT + W_{autre} + Q$$

- Le premier terme correspond à l'énergie libérée par la réaction chimique
- Le second terme correspond à l'énergie nécessaire pour modifier la température des composés chimiques présents
- Le troisième terme correspond aux autres travaux possibles, que l'on considèrera comme nul dans notre cas
- On supposera que l'on travaille dans des cas calorifugés donc $Q = 0$.

Ecris plus simplement, le premier principe devient :

$$0 = \xi_{max} \Delta_r H^\circ + \Sigma_i C_p^\circ(i) \Delta T$$

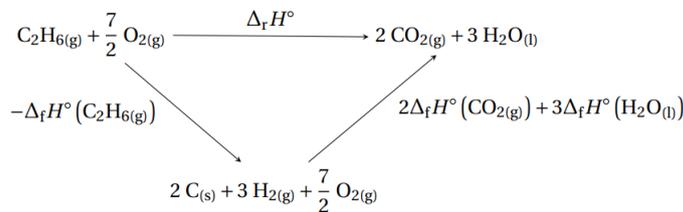
On a donc facilement la variation de température à partir des grandeurs standards !

↓ Mais au fait ces grandeurs standards, comment on les obtient ?

2 Détermination d'enthalpie standard

2.1 Cycle de Hess

Une première méthode consiste à décrire la réaction qui nous intéresse comme la somme de plusieurs réactions. Ensuite, en utilisant le fait que l'enthalpie standard d'une somme de réactions est la somme des enthalpies standards, on peut trouver ce que l'on souhaite. Par exemple, imaginons le cas suivant :



On a les données suivantes :

Composé	$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)	-83.7	-393.5	-285.8

On trouve donc l'enthalpie standard de la réaction :

$$\Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) + 3\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})) = -1560,7 \text{ kJ/mol}$$

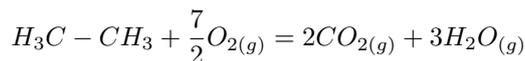
2.2 Enthalpie standard de dissociation des liaisons

On peut aussi considérer que l'enthalpie standard de réaction est lié à la rupture puis formation de certaines liaisons. Ainsi, avec les valeurs tabulées de l'énergie **moyenne** de certaines liaisons, on peut avoir une bonne estimation de l'enthalpie standard de réaction !

Exemple :

- $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{g}) + \text{O}(\text{g})$ de sorte que $\Delta_r H^\circ = 2D(\text{O}-\text{H})$. Cela donne $D(\text{O}-\text{H})=492 \text{ kJ/mol}$ à 298.15 K
- $\text{HO}(\text{g}) \rightarrow \text{H}(\text{g}) + \text{O}(\text{g})$ donne $D(\text{O}-\text{H})=428 \text{ kJ/mol}$ à 298.15 K
- On utilise donc une enthalpie moyenne $D(\text{O}-\text{H})=463 \text{ kJ/mol}$ à 298.15 K

Ainsi, pour revenir sur la combustion dont on a parlé en introduction, regardons la combustion de l'éthane :



On peut ramener cette réaction à :

- Briser les liaisons suivantes : 6 C-H, 1 C-C et $\frac{7}{2}$ O=O
- Former 4 C=O et 6 H-O

On trouve alors $\Delta_r H^\circ(298K) = -1367$ kJ/mol. Avec les enthalpies de formation, on trouve -1516 kJ/mol

Remarques :

- On trouve un résultat approché à cause de l'effet de moyenne sur toutes les liaisons
- Dessiner la structure de Lewis permet de mieux s'y retrouver
- $D(C=O) \neq 2 D(C-O)$

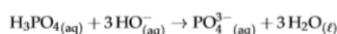
2.3 Température de flamme

http://agregationchimie.free.fr/fichiers/cours_thermodynamique.pdf page 17

Bien parler des chemins fictifs.

3 Application : Calorimétrie

☞ Cachau p.190



A. Produits et matériels

- | | |
|--------------------------|----------------------------------------------------------------|
| ☞ vase DEWAR ; | ☞ pipette graduée de 25 mL ; |
| ☞ sonde de température ; | ☞ solution d'hydroxyde de sodium à 7,5 mol · L ⁻¹ ; |
| ☞ burette de 50 mL ; | ☞ solution d'acide phosphorique à 7,5 mol · L ⁻¹ ; |
| ☞ bécher de 250 mL ; | ☞ solution d'acide chlorhydrique à 1,0 mol · L ⁻¹ . |
| ☞ erlenmeyer de 100 mL ; | |

B. Mode opératoire

Diluer la solution d'hydroxyde de sodium à 7,5 mol · L⁻¹ pour atteindre un concentration d'environ 1,0 mol · L⁻¹. Titrer par voie colorimétrique la solution diluée d'hydroxyde de sodium à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique à 1,0 mol · L⁻¹.

Dans un vase DEWAR, introduire 90 mL d'eau distillée et 10 mL de solution d'acide phosphorique à 7,5 mol · L⁻¹. Attendre que la température se stabilise, puis ajouter, à l'aide de la burette, la solution titrante d'hydroxyde de sodium à 7,5 mol · L⁻¹ par fraction de 1 mL. Après chaque addition, noter la température lorsqu'elle s'est stabilisée. Déterminer également la masse en eau du calorimètre.

ADAPTATIONS EXPÉRIMENTALES

- ☞ Pour obtenir des résultats satisfaisants, il est absolument nécessaire d'opérer avec une grande régularité, sans changer de rythme et sans s'arrêter jusqu'à la fin du titrage. Si les variations de température dues aux pertes thermiques sont inévitables, il faut faire en sorte que leur contribution soit constante entre chaque lecture tout au long du titrage. On ajoute, par exemple, la base forte à raison de 0,5 mL toutes les 30 s exactement : il s'agit à peu près du temps minimum nécessaire à l'établissement de l'équilibre en température entre le thermomètre et la solution.



Dosage calorimétrique de l'acide phosphorique



☉ Cachau p.190

Tout se fait sous la hotte!! Dans le DEWAR, On verse 90 mL d'eau distillée (pipette jaugée) et 10 mL d'acide phosphorique. On ferme avec un bouchon à deux trous. On insère dans l'un des orifices la sonde thermométrique. L'autre est en dessous d'une burette de 25 mL dans laquelle on a versé la soude concentrée. Toutes les 30 s, on verse par 1 mL la soude. On attend 20 s après ajout pour lire la température. C'est important d'être régulier.

3.1 Aspects théoriques

On considère que le système (DEWAR + soude à verser). Comme on l'a vu précédemment :

$$-d\xi \Delta_r H^\circ = \left(\sum_i C_{p_i} n_i \right) dT = C_{p_{tot}} dT \quad (12)$$

Si on suppose que $\Delta_r H^\circ$ ne dépend pas de l'avancement ξ , entre deux points consécutifs (v, T) où il se produit la même réaction, cette relation reste vraie :

$$\Delta_r H^\circ = - \frac{C_{p_{tot}}}{\Delta \xi} \Delta T \quad (13)$$

La pente des différentes droites observées donne donc accès à l'enthalpie de réaction.

Une rupture de pente correspond à un changement de réaction prépondérante : **"équivalence"** et changement de l'acidité qui réagit.

La grosse incertitude est sur l'estimation de $C_{p_{tot}}$. Ici, on suppose :

- une seule réaction se produit à la fois. (1)
- $C_{p_{tot}}$ reste constant lors du dosage. (2)

(1) est Okay car les pka sont très distants. Ainsi, on observe bien des ruptures nettes de pentes à trois reprises et régulièrement espacées : une par changement d'acidité espacées de V_{eq} .

(2) est valable tant que l'on peut négliger le volume ajouté lors du titrage devant le volume total dans le vase. On assimile toutes les solutions à de l'eau pure :

$$C_{p_{tot}} = \left(\sum_i C_{p_i} n_i \right) \approx C_p(H_2O_{(l)}) \times \frac{V\rho}{M(H_2O)} \quad (14)$$

Où pour rappel :

$V = 100\text{mL}$ et $C_p(H_2O_{(l)}) = 59.7\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\rho = 1.0\text{g/mL}$ et $M(H_2O) = 18.0\text{g/mol}$.

Soit : $C_{p_{tot}} = 0.326\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

De plus, $\Delta \xi = C_b \times \Delta v$ où $C_b \approx 7.5\text{mol/L}$ est la concentration en soude déterminée en préparation et $\Delta v \approx 1\text{mL}$ (pas de prise des mesures).

On s'attend donc à trouver :

- $\Delta_f H_1^\circ \approx 57\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $\Delta_f H_2^\circ \approx 49\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $\Delta_f H^\circ_{O_3} \approx 18\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

On a fait beaucoup d'hypothèses alors la valeur de $\Delta_f H_1^\circ$ est très incertaine.

3.2 Exploitation des résultats

4 Conclusion

On peut parler du fait que l'on peut remonter à des $\Delta_r H^\circ$ avec la formule vu en I.3 étant donné qu'il n'y a sûrement pas le temps de traiter la troisième partie.

Questions

Autres étapes de la métallurgie du zinc ? lixiviation, élimination des ions fer (III), cémentation et enfin électrolyse (voir Techniques de l'ingénieur M2270 V2, Métallurgie du zinc).

Grillage de la blende : sulfure de zinc en oxyde de zinc, avec production de dioxyde de soufre (utiliser pour la production de soufre), on obtient de la calcine

Lixiviation de la calcine : mise en solution du zinc par oxydation avec acide sulfurique

Electrolyse après élimination de toutes les autres espèces en solution : réduction des ions zinc (II) pour obtenir du zinc solide

Comment sont déterminer les enthalpies standard de formation ? Par calorimétrie et cycles thermodynamiques.

De quoi est constitué le système ? Système fermé siège d'une unique réaction chimique.

Que représente l'enthalpie standard ? Variation d'enthalpie par mole d'avancement de la réaction dans des conditions isotherme et isobare.

De quelles variables dépend l'enthalpie ? P,T, avancement

Qu'est-ce qu'une réaction de formation ? Peut-on l'utiliser pour tous les constituants ? Autres processus de référence ? Réactifs : composés dans leur états standard de référence. On ne peut l'utiliser que pour les composés neutres. Energie d'ionisation, énergie d'attachement.

Hypothèses pour la température de flamme ? Transformation isobare et adiabatique. Adiabatique car rapide et la flamme se produit dans un milieu gazeux qui est donc un bon isolant thermique.

Le dosage par calorimétrie est-il adapté pour avoir le volume équivalent ? Pas précis, ici on peut réaliser un dosage acido-basique.

Etat standard d'un constituant à la température T Ce constituant dans un état physique défini à T et soumis à la pression standard $P^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

Gaz : constituant pur sous P^0 se comportant comme un GP

Etat condensé : constituant pur dans le même état à P^0

Solvant (liquide) : solvant pur à l'état liquide à P^0

Soluté : Soluté à la concentration $c^0 = 1 \text{ mol/L}$ à P^0 avec un comportement de solution infiniment diluée idéal

Etats standard de référence ? Pour un corps pur, état d'agrégation le plus stable défini à une température et une pression standard données (en général 298K et 1 bar)

Ex : Carbone à température et pression ambiante = graphite

Que ce passe-t-il en réacteur ouvert ? Grandeurs massiques, débits massiques (en régime stationnaire, débit massique entrant = débit massique sortant) : $dY = (y_s - y_e)dm$

Travail utile (ce n'est pas un travail de forces de pression) = travail mécanique dû à la présence d'une pièce mobile dans le système (ex : hélice) : δW_u

Premier principe pour un système ouvert en régime stationnaire : $\Delta h + \Delta e_c + \Delta e_{p,ext} = w_u + q$

Remarque : grandeurs massiques donc en J/kg

Qu'est-ce que la chaleur ? Energie reçue par le système qui n'est pas le travail d'une force.

Trois modes de transferts thermiques : conduction, convection, rayonnement

Comment être sûr que la réaction acido-basique est bien adiabatique ? Il faut comparer le temps de diffusion de la chaleur à travers les parois du vase Dewar avec le temps de l'expérience et vérifier que le temps de l'expérience est bien négligeable.

En réalité, la convection et le rayonnement entrent aussi en jeu, il est donc difficile d'estimer un temps théoriquement, tout ce qu'on peut dire c'est qu'on a fait un quasi-vide dans les parois pour limiter la diffusion, qu'on met un bouchon pour limiter la convection et des surfaces intérieures réfléchissantes pour limiter les pertes par rayonnement.

En revanche, on peut faire une estimation expérimentale, en estimant les pertes thermiques, après la fin du dosage.

Pourquoi est-ce qu'on peut négliger la variation d'énergie macroscopique ? Energie macro = énergie potentielle + cinétique, or système considéré isolé (pas d'interaction avec l'extérieur) et au repos (pas d'énergie cinétique).

Qu'est-ce que l'énergie interne ? C'est l'énergie microscopique du système.

Somme de l'énergie cinétique de chaque particules et de toutes les énergies potentielles d'interaction entre toutes les particules (proton, neutron, électron, atomes...).

Propriétés de l'énergie interne Fonction d'état (dépend des variables d'état T,P,n,V du système) extensive (proportionnelle à la quantité de matière pour un échantillon du système), additive

Propriétés de l'enthalpie Fonction d'état, extensive et additive

Pourquoi peut-on assimiler variation élémentaire d'enthalpie et différentielle exacte de l'enthalpie ? Fonction d'état donc elle vérifie toutes les propriétés nécessaires pour que ça soit vrai (ce qui n'est pas le cas de Q et W).

Capacité thermique Energie qu'il faut donner à un corps pour augmenter sa température d'un kelvin.

Sécurité vis-à-vis des produits chimiques utilisés ? Hydroxyde de Baryum : corrosif, toxique par inhalation, contact avec la peau et ingestion donc gant, lunette et hotte

Chlorure d'ammonium : nocif par ingestion, irritant pour les yeux et par inhalation donc lunette et hotte

Soude à 6M : très concentrée donc gant, lunettes, hotte

Réaction auto-entretenu : la température finale dépasse de 500K la température nécessaire, qu'est-ce qu'on en fait ? Il faut refroidir le milieu réactionnel, donc on l'emmène ailleurs avec un système de circulation d'eau.

Autre méthode pour calculer une enthalpie de réaction à part avec enthalpie de formation ? Avec les enthalpies de dissociation de liaison (enthalpie de réaction à 298K pour la rupture homolytique où les composés sont en phase gaz).

Pb : valeurs moyennées sur différentes molécules représentatives donc en général calcul moins précis qu'avec des enthalpies de formation

Qu'est-ce qui donne l'évolution de l'enthalpie standard de réaction avec la température ? La loi de Kirchoff : $\left(\frac{dH^0}{dT}\right)_{P,x_i} = C_P^0$.

Donc $\frac{d\Delta_r H^0}{dT} = \Delta_r C_P^0$, en général, on ajoute l'approximation d'Ellingham qui dit que $\Delta_r C_P^0$ est indépendante de la température ou vaut $0,5 K^{-1} \cdot mol^{-1}$ en l'absence de changement d'état.

Comment s'écrit le second principe en chimie ? $dS = \delta S_e + \delta S_i$ avec $\delta S_e = \frac{Q}{T_{ext}}$ et $\delta S_i \geq 0$

Evolution monobare et monotherme : $G = U + PV - ST$ et alors $\Delta_r G d\xi \leq 0$

En pratique, on compare le quotient réactionnel et la constante d'équilibre puisque $\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i = RT \ln \left(\frac{Q}{K^0}\right)$.

On peut alors prédire l'évolution du système et optimiser les procédés.

Lien entre la variation d'enthalpie et la variation d'énergie interne ? $H = U + PV$ + loi des gaz parfaits + on néglige le travail des forces de pression pour les phases condensées.

$$\Delta_r H^0 = \Delta_r U^0 + \sum_{i,gaz} \nu_i RT$$

Autre méthode pour déterminer une chaleur de réaction ? Bombe calorimétrique, mise au point par Marcellin Berthelot en 1879 : on est à volume constant (et plus à pression constante) et alors $\Delta U = Q_V$. On peut déterminer l'enthalpie de combustion.

Détermination de la masse en eau du calorimètre ? Méthode des mélanges

On suppose la transformation adiabatique, on applique le premier principe (pas de réaction chimique) :

$$(m_{eau}^f + m_{eau}^c + \mu)c_{p,eau}(T_f - T_i) = 0$$

Ordre de grandeur énergies de liaison Liaison C-C : 350 kJ/mol

Interaction de VdW : 2 kJ/mol (Keesom, permanent-permanent ; idem pour Debye, permanent-induit), 30 kJ/mol (London, instantané-induit)

Liaison H : 1-4 kJ/mol

Remarques

-