

LC19 – Application du premier principe de la thermodynamique

3 juin 2021

Clément Gidel & Pascal Wang

Niveau :MP ou PSI

(enthalpie standard de dissociation de liaison n'est pas au prog de MP)

Commentaires du jury

Bibliographie

- ✍ Cours de Martin Vérot, <http://agregationchimie.free.fr/cours.php> →
- ✍ Usuel de chimie générale et minérale, Bernard, Busnot → Valeurs des énergies
- ✍ Chimie générale, p257, JFLM → Calorimétrie acide-base
- ✍ Des expériences de la famille acide base p 366, Cachau Herreillat → manip
- ✍ Travaux pratiques de chimie générale, minérale et organique p.222, Souil, Brune → Manip
- ✍ <https://edu.rsc.org/resources/endothemic-solid-solid-reactions/739.article> → manip introductive
- ✍ Chalumeau → chalumeau, explications

Prérequis

Expériences

- Etat standard mais pas état standard de référence d'un élément, qu'on introduit ✎ Réaction endothermique et exothermique entre deux solide
- Thermodynamique physique (transformations, premier principe) ✎ Dosage calorimétrique de l'acide phosphorique par la soude
- Équation Bilan
- Titrage acide/base

Table des matières

1	Le premier principe de la thermodynamique en chimie	4
1.1	Enoncé du premier principe en thermodynamique	4
1.2	Enthalpie de réaction	5
1.3	Enthalpie standard de formation, cycle de Hess	6
2	Application : température de flamme	8
2.1	Position du problème	9
2.2	Modélisation et approximations	9
2.3	Résolution avec un cycle de Hess	9
3	Détermination expérimentale d'une enthalpie de réaction	11

Préparation

Ressources : cours M. Vérot, Handbook http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/chimie/03/CHIM310B/pdf/chim310b_table1.pdf

Préparation :

Plan :

Manip :

Passage :

Questions : acétylène (cf. [wiki](#), non mentionné : énergies de liaison, réticulaire ; bases de la thermochimie (cf. fiche), 2e principe en chimie

Plan : Clément

Je pense suivre au mot le plan de Pascal. Le fil directeur de la combustion est vraiment bien exploité + une réaction endothermique c'est cool aussi (on peut tenter de la faire en live : voir le lien de Pascal, en gros on mélange les deux solides et hop).

C'est une leçon plutôt théorique, bien être rigoureux sur ce qu'on définit, pourquoi on le fait. Voir la leçon de Francis pour des commentaires dessus.

L'expérience est pas au coeur du truc donc pas besoin de faire l'acide phosphorique à mon avis. Si on fait la manip propre c'est cool.

Introduction

Insuffisance de l'équation-bilan Une des modélisations les plus basiques d'une réaction chimique se fait à travers son équation bilan. Cependant, cette description est incomplète car elle ne renseigne pas sur la cinétique de la réaction. De plus, elle ne renseigne pas sur les échanges d'énergie mis en jeu, qui sont l'objet de cette leçon.

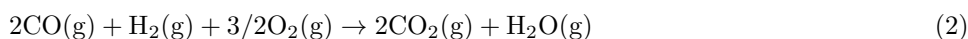
Réaction exothermique : chalumeau oxyacétylénique

🔗 [Vidéo de fonctionnement](#), [Vidéo 2](#)

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



Cette réaction a lieu dans le "dard" de la flamme, portée à environ 3000 K, ce qui permet de couper l'acier. *Le monoxyde de carbone et l'hydrogène sont des gaz réducteurs, ce qui en fait des réactifs appréciés en soudure de l'acier pour réduire les oxydes de fer issus de la réaction entre le fer et l'oxygène à haute température, permettant ainsi une meilleure homogénéisation de la soudure et donc une meilleure qualité de cette dernière.* On appelle cette réaction exothermique, qui a tendance à chauffer le milieu extérieur. On va définir ce terme plus précisément. On peut l'utiliser à plus basse température pour le soudage. Dans la partie extérieure de la flamme, le dihydrogène, le monoxyde de carbone et le dioxygène de l'atmosphère réagissent selon :

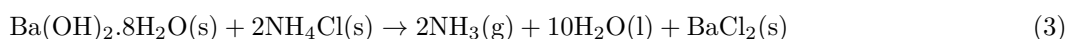


Bonus : utilisations de l'acétylène L'acétylène permet de souder des métaux, de les chauffer, de les former ou de procéder à divers traitements. Il permet également de couper l'acier. Sa haute chaleur de combustion permet une utilisation en soudage découpage brasage de métaux. *C'est le combustible de la flamme en spectrométrie d'absorption atomique (SAA)*

Réaction endothermique : Hydroxyde de baryum et chlorure d'ammonium

🔗 [Table de données](#), [Vidéo à projeter en vitesse x2](#), [sauter à 0:30](#)

On mélange deux solides : l'hydroxyde de baryum et du chlorure d'ammonium.



On dispose de l'eau sous le bécher. Au contraire de la réaction précédente, cette réaction a refroidit l'environnement, comme on peut le voir en constatant que l'eau sous le bécher s'est solidifiée. Cette réaction est endothermique.

Bonus : Sécurité L'hydroxyde de barium est corrosif. Le chlorure d'ammonium est irritant. Il faut utiliser blouse et gants.

Obsolète : Réaction exothermique HCl+NaOH

🔗 <https://youtu.be/7W00AnpBORI?t=83> A mettre en vitesse x2 à partir de 1 :23. Finalement on présente le chalumeau à la place

Présentation On illustre l'aspect énergétique des réactions chimiques par la réaction entre un acide fort et une base forte. L'expérimentateur mélange une solution équimolaire de d'acide chlorhydrique HCl et de soude NaOH. On remarque une élévation de température. Cette réaction est exothermique : on définira ce terme plus tard.

Interprétation Les réactions acide-base sont généralement exothermiques car on forme plus de liaisons (généralement OH) qu'on en casse.

Thermodynamique Le cadre qu'on adopte pour décrire les échanges d'énergie dans les réactions chimiques est celui de la thermodynamique. L'outil fondamental pour décrire les échanges d'énergie est le premier principe de la thermodynamique, qui pour rappel, est un principe de conservation de l'énergie

Objectif L'objectif de cette leçon est de donner une formulation du premier principe de la thermodynamique adaptée à la chimie. Cette formulation aura pour but de prendre en compte des variations de composition chimique du milieu réactionnel, dûs aux réactions chimiques. On va introduire la notion de grandeur de réaction, qui va permettre de pouvoir préciser la notion d'exo/endothermicité. Cela va aussi permettre de prédire quantitativement le comportement thermodynamique d'un système : comme par exemple la température du chalumeau.

Bonus : constituant physico-chimique Un constituant physico-chimique est une espèce chimique donnée dans une phase (région de l'espace dans laquelle toutes les grandeurs intensives sont des fonctions continues des coordonnées de l'espace) donnée.

1 Le premier principe de la thermodynamique en chimie

1.1 Enoncé du premier principe en thermodynamique

Au fur et à mesure, on note les hypothèses : (i) système fermé, (ii) sans variation d'énergie cinétique, (iii) transformations isobares.

Problématique Comment inclure les échanges thermiques dans la caractérisation des réactions chimiques ? Pour cela, on s'appuie sur ce qui a été fait en physique et notamment le premier principe, qui est un principe de conservation de l'énergie.

Système La première chose à faire en thermodynamique est de définir le système. En chimie, le système est le milieu réactionnel : les constituants physico-chimiques en présence. Par exemple, dans l'expérience introductive, ce serait l'hydroxyde de baryum et le chlorure d'ammonium. Dans cette leçon, on ne considère des systèmes fermés. Il peut y avoir transfert d'énergie mais sans transfert de matière. Le système peut être le siège d'une unique réaction chimique.

Premier principe Au cours d'une transformation thermodynamique d'un système fermé, la variation d'énergie s'écrit : $\Delta E_{c,macro} + \Delta U = Q + W$ avec W le travail reçu et Q le transfert thermique reçu.

Conventions On définit Q et W comme les transferts d'énergie reçus. Par convention, ils sont positifs quand l'énergie est apportée au système.

Le premier principe en chimie, cadre Dans cette leçon, on considère des systèmes fermés au repos macroscopique. Ainsi, on néglige la variation d'énergie cinétique. *sauf pour le chalumeau.* On doit prendre en compte le terme d'énergie cinétique dans les réacteurs ouverts. Ici, on ne considère pas de système où un travail électrique est appliqué, ce qui est le cas en électrochimie. Dans notre cadre, seul le travail des forces de pression entre en jeu.

Bonus : système ouvert En système ouvert, on doit considérer des grandeurs massiques, des débits massiques (en régime stationnaire, débit massique entrant = débit massique sortant), un travail utile w_u (qui n'est pas un travail de forces de pression) qui est travail mécanique dû à la présence d'une pièce mobile dans le système (ex : hélice). Le premier principe pour un système ouvert en régime stationnaire s'écrit : $\Delta h + \Delta e_c + \Delta e_{p,ext} = w_u + q$

Enthalpie De plus, on suppose les transformations monobares, ce qui est le cas lorsque le système est en contact avec l'atmosphère. On suppose aussi le système à l'équilibre mécanique à tout instant, $p = p_e$: la transformation est isobare. Le premier principe se réécrit alors :

$$\Delta U = Q - P_e \Delta V = Q - \Delta(P_e V) = Q - \Delta(PV)$$

On retrouve alors l'enthalpie $H = U + PV$, du grec "thalpein", chauffer, et le premier principe s'écrit donc : $\Delta H = Q_P$. L'indice p rappelle les conditions d'évolution à pression constante. Si, la transformation est adiabatique, alors : $Q_P = 0$ et l'enthalpie est conservée : $\Delta H = 0$.

Bonus : Volume constant A volume constant, $\Delta U = Q_v$. C'est le cas de la bombe calorimétrique.

Fonction d'état L'enthalpie H est une fonction d'état et donc sa variation entre deux états ne dépend pas du chemin suivi entre ces deux états. Cela sera utile par la suite.

| La question est maintenant de savoir comment exprimer la variation d'enthalpie en chimie.



1.2 Enthalpie de réaction

Variables de H L'enthalpie H est une fonction de T et des n_i . On ne mentionne pas P car les transformations sont isobares. On peut écrire que la variation élémentaire d'enthalpie est :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j} dn_i = C_P dT + \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T, n_j} dn_i$$

Or la particularité de la thermochimie, par rapport à la thermodynamique physique est le fait qu'il y a possibilité d'un réaction chimique $\sum \nu_i A_i = 0$, les quantités de matière sont donc susceptibles d'évoluer, on préfère donc utiliser l'avancement qu'on peut relier aux quantités de matière des différents constituants. **On reste général car c'est long d'explicitier tous les termes de la somme sur les exemples utilisés.** Pour chaque constituant i , $n_i = n_i(0) - \nu_i \xi$ donc $dn_i = -\nu_i d\xi$. On obtient alors :

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

Enthalpie de réaction On définit : $\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T, P} = \sum_i \nu_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T, P}$ l'enthalpie de réaction. Cette grandeur permet de calculer les variations d'enthalpies liées à la transformation chimique : c'est là qu'est le contenu chimique du premier principe. Finalement, la variation élémentaire d'enthalpie est :

$$dH = \Delta_r H(T, P, \xi) d\xi + C_P(T, P, \xi) dT$$

On pourrait introduire les enthalpies molaires partielles.

Grandeur de réaction, opérateur de Lewis On appelle $\Delta_r \equiv \partial/\partial \xi$ l'opérateur de Lewis. La notion d'enthalpie de réaction peut être étendue à d'autres grandeurs thermodynamiques comme l'énergie interne ou l'enthalpie libre. On parle de manière générale de grandeur de réaction.

Grandeur de réaction standard En général, $\Delta_r H$ dépend de T, p, ξ . Si tous les corps sont dans leur état standard, on parle d'enthalpie standard de réaction : $\Delta_r H^\circ(T, \xi)$.

Cas des gaz parfaits, solutions diluées et phases condensées incompressibles cf. complément. Dans le cas des gaz parfaits, des solutions infiniment diluées et des phases condensées incompressibles, qui sont des cas limites idéaux, des calculs thermodynamiques montrent que : $\Delta_r H(T, P, \xi) = \Delta_r H^\circ(T)$. *Cela vient de l'expression des potentiels chimiques des cas idéaux et de la relation de Gibbs-Helmholtz.* L'enthalpie de réaction ne dépend ni de la pression ni de l'avancement ! **Cette hypothèses sont importantes quand on applique le premier principe : elles permettent de ramener l'intégration sur ξ en une multiplication par ξ_{max} .** On fait cette approximation pour la suite. D'un point de vue chimique, $\Delta_r H$ et la variation d'enthalpie par mole d'avancement de la réaction dans des conditions isotherme et isobare.

Intérêt de l'enthalpie de réaction, endo-exothermie Pourquoi c'est important l'enthalpie de réaction ? Cela permet de savoir si la réaction libère de l'énergie ou pas. Si le système est calorifugé, $\delta Q_P = 0$ donc $dH = 0$.

- Si $\Delta_r H < 0$, comme $dH = 0$, $C_p > 0$, alors $dT > 0$ si $d\xi > 0$ autrement dit T augmente lorsque ξ augmente. La réaction est dite exothermique. Intuitivement, la réaction libère de l'énergie chimique, convertie en énergie thermique. *Point de vue équivalent : Si $T = cte$, alors ΔH n'a qu'une contribution chimique et $Q < 0$, le transfert va du système vers l'extérieur ("exo" pour extérieur).* Exemple : la réaction de combustion du l'éthyne pour le chalumeau. $\Delta_r H^\circ = -447,76 \text{ kJ/mol} < 0$. Cela correspond à un ordre de grandeur courant, qui correspond à la rupture et formation de liaisons covalentes. *Les réactions acide-base sont généralement exothermiques car on forme plus de liaisons (généralement OH) qu'on en casse.*
- Si $\Delta_r H > 0$, T diminue lorsque ξ augmente. La réaction est dite endothermique. *Point de vue équivalent : Si $T = cte$, alors ΔH n'a qu'une contribution chimique et $Q > 0$, le transfert va de l'extérieur vers le système ("endo" pour intérieur)..* Exemple : réaction entre l'hydroxyde de barium et le chlorure d'ammonium. $\Delta_r H^\circ = +164 \text{ kJ/mol} > 0$. On a vu dans l'expérience introductive qu'une partie a contribué à diminuer la température du milieu et une autre partie à faire solidifier l'eau sous le bécher.
- Si $\Delta_r H \simeq 0$, on parle de réaction athermique. Ex : estérification de Fischer.

L'ordre de grandeur des enthalpies standard de réactions chimiques est de quelques centaines de kJ/mol.

Quand on veut l'enthalpie standard d'une réaction, on veut la chercher dans les tables thermodynamiques. Cependant, on ne tabule pas toutes les réactions possibles. On n'en tabule que certaines, dont on déduit les autres.

1.3 Enthalpie standard de formation, cycle de Hess

Objectif Cette sous-partie sert à savoir utiliser des données thermodynamiques pour calculer des enthalpies de réaction standard.

Intérêt d'un état standard de référence Pour ne pas tabuler toutes les enthalpies de réactions de toutes les réactions, on exploite la propriété de H d'être une fonction d'état. On peut décomposer une transformation chimique avec un état intermédiaire, qu'on va définir comme référence. On esquisse le schéma bloc, cf. notes, en ne précisant pas quel est l'état intermédiaire. Les thermochimistes se sont donc mis d'accord sur un chemin fictif pratique pour calculer des variations de fonctions d'état thermodynamique associées à une réaction chimique. L'idée est simple : pour chaque élément chimique (caractérisé par son numéro atomique Z), on définit un état standard de référence. Le chemin fictif choisi pour une réaction est alors celui qui passe par ces états standards de référence, qu'on va définir. On aurait pu aussi faire un cycle en passant par les atomes atomisés à l'état gazeux. Au lieu d'utiliser $\Delta_f H^\circ$, on aurait utilisé les énergies de liaison.

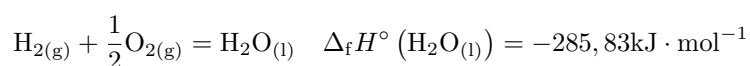
Définition : état de référence d'un élément L'état standard de référence correspond, pour un élément, à un état d'aggrégation le plus stable défini à une température et la pression standard fixée arbitrairement à $p^\circ = 1$ bar. Il faut préciser l'espèce chimique ET son état physique Exemple : Le graphite correspond à l'état standard de référence du carbone à température et pression ambiante, pas le diamant. $H_2(l)$ n'est pas l'état standard de référence de l'élément hydrogène à 298 K car $H_2(g)$ est plus stable. L'ozone $O_3(g)$ n'est pas l'état standard de référence, c'est le dioxygène. Il ne faut pas confondre état de référence d'un élément (forme la plus stable) et état standard (conditions standard et idéalité, pas de notion de stabilité).

Element	H	O	N	He	F	Cl	Na	C	Fe	Cu	I	Br
CPSES	$H_2(g)$	$O_2(g)$	$N_2(g)$	$He(g)$	$F_2(g)$	$Cl_2(g)$	$Na(s)$	$C(\text{graph})$	$Fe(\alpha)$	$Cu(\alpha)$	$I_2(s)$	$Br_2(lq)$

Définition : Enthalpie standard de formation L'enthalpie standard de formation correspond à l'enthalpie standard de réaction pour former une mole de ce composé à partir des corps purs simple qui le composent dans leurs états standards de référence. Ce sont ces valeurs là qui sont tabulées Par définition, l'enthalpie standard de formation des corps purs simples dans leur état standard (CPSES) est nulle. On insiste que pour que l'enthalpie de formation standard soit nulle, il faut 3 conditions (i) corps pur (ii) simple (iii) dans l'état standard de référence Ce n'est valable que pour des composés neutres, sinon il faut introduire les énergies d'ionisation/d'attachement électronique.

Bonus : enthalpie de dissociation de liaison On veut calculer une 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. Le problème est que ce sont des valeurs moyennées sur différentes molécules représentatives donc en général le calcul est moins précis qu'avec des enthalpies de formation.

Application : enthalpie standard de formation de l'eau Par exemple, l'enthalpie standard de formation de l'eau liquide correspond à l'enthalpie de réaction de la réaction suivante :



Normalement, il faut préciser la température, cependant, les données sont tabulées à 298,15K. Donc si la température n'est pas précisée, c'est que les données sont fournies à cette température.

On l'illustre sur un exemple concret



Application : enthalpie standard de combustion de l'acétylène On revient sur la réaction de combustion de l'éthyne (ou acétylène) $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$. On montre les données sur diaporama et on suit le calcul de M. Vérot. La loi de Hess donne :

$$\Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ(\text{CO}(\text{g})) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_2) = 2 \times -110,53 - 226,7 = -447,76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La réaction est bien exothermique.

Généralisation : loi de Hess Pour une réaction quelconque, on peut la décomposer en réactions successives (i) réactifs vers les corps purs simples dans leur état standard de référence puis (ii) corps purs simples dans leur état standard de référence vers produits. On fait un schéma On appelle cela un cycle de Hess. Alors

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ$$

avec ν_i coefficient stœchiométrique algébrique du constituant i de l'équation-bilan.

Intérêt de la loi de Hess Cette loi permet, de ne plus avoir à tabuler toutes les enthalpies standard de réaction de toutes les réactions chimiques imaginables. À la place, on a uniquement besoin de tabuler les enthalpies standards de formation des composés !

Complément : Quand peut-on assimiler $\Delta_r H$ et $\Delta_r H^\circ$?

✚ Dunod PSI.

Pour un gaz parfait/solution idéale Le potentiel chimique s'écrit (remplacer p_i par x_i pour une solution idéale)

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{p_i}{p^\circ} \right)$$

En divisant par la température, nous obtenons :

$$\frac{\mu_i(T, p)}{T} = \frac{\mu_i^\circ(T)}{T} + R \ln \left(\frac{p_i}{p^\circ} \right)$$

avec le résultat essentiel que le deuxième terme du second membre est indépendant de la température. Ainsi, lors d'une dérivation partielle par rapport à la température à pression et composition fixées, l'application de la relation de Gibbs-Helmholtz donne :

$$-\frac{H_i}{T^2} = -\frac{H_i^\circ}{T^2} \quad \text{soit :} \quad H_i = H_i^\circ$$

Pour un composé quelconque Le potentiel chimique s'écrit :

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i)$$

La division par la température et la dérivation par rapport à celle-ci à pression et composition fixées conduit à :

$$-\frac{H_i}{T^2} = -\frac{H_i^\circ}{T^2} + R \left(\frac{\partial \ln(a_i)}{\partial T} \right)_{p, \text{comp.}}$$

L'activité a_i contient un terme de composition de phase et un coefficient d'activité. De façon générale, l'influence de la température sur le coefficient d'activité est faible et peut être souvent négligée. Le deuxième terme du second membre de l'égalité issue de l'application de Gibbs-Helmholtz est souvent négligé et donc, avec cette approximation :

$$H_i = H_i^\circ$$

Conclusion Voilà pourquoi, soit de façon rigoureuse (gaz parfaits, phases condensées incompressibles, solutions idéales), soit de façon approchée (on néglige la dépendance des coefficients d'activité avec la température) :

$$\Delta_r H = \Delta_r H^\circ$$

On rappelle les hypothèses des états standards :

- Chaque gaz est assimilé à un gaz parfait.
- Chaque état condensé est supposé incompressible.

- Solutions infiniment diluées
- Approximation des mélanges idéaux : interactions A-A, A-B, B-B identiques

Ces approximations permettent de s'affranchir de la dépendance en pression et en l'avancement.

Bonus : conséquences des approximations

- GP+solutions diluées : indépendance en l'avancement. C'est compliqué, il faut regarder la dépendance de μ en ξ , et l'expression du potentiel chimique n'est accessible que dans les cas particuliers idéaux.
- GP+incompressible : indépendance en la pression
- GP+mélanges idéaux : état standard.

Complément : processus de référence

- **Enthalpie standard de formation d'un corps à T** : c'est l'enthalpie standard de la réaction formant une mole du corps considéré à partir des éléments le constituant pris dans leur état standard de référence à T, elle est notée $\Delta_f H^0$, elle vaut 0 pour un corps simple dans son état standard de référence
Ex : à 298K, $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(l)$ $\Delta_f H^0(H_2O)$
On utilise les enthalpies standard de formation pour déterminer les enthalpies standard de réaction avec la loi de Hess : $\Delta_r H^0(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H^0(T)$
- **Energie de liaison/enthalpie de liaison**. L'énergie de liaison est l'enthalpie standard à $T = 0K$ de la réaction : $A - B(g) = A(g) + B(g)$ où A et B désignent des atomes ou groupes d'atomes. Tous les participants sont en phase gazeuse. Les corrections à apporter pour passer de $\Delta_r H_{T=0}^0$ à $\Delta_r H_{298}^0$ sont de l'ordre de RT (avec $T = 298K$) et en général sont négligeables devant $\Delta_r H_{T=0}^0$. Les enthalpies standard de liaison sont donc utilisées dans des cycles enthalpiques à 298K. Il existe de nombreuses notations pour les énergies de liaison : $D, E_\ell, \Delta_{diss} H^\circ$ et autres. Les écarts entre enthalpie standard de réaction et énergie interne standard sont de l'ordre de quelques RT et donc souvent négligeables devant l'enthalpie standard de liaison. Il est très courant de ne pas distinguer énergie de liaison et enthalpie de liaison. *La notion d'enthalpie standard de liaison a pour but de préciser numériquement la force d'une liaison entre atomes dans une molécule. La réaction qui sert à définir cette notion doit clairement exclure toute autre forme d'énergie d'interactions. C'est pour cela que les atomes et groupes d'atomes sont tous en phase gazeuse, sans interaction entre molécules, car l'état standard choisi est celui du gaz parfait. Il faut donc être attentif, lors de l'utilisation simultanée des enthalpies standard de liaison et des enthalpies de formation, à l'état physique des différents participants.*
- **Changement d'état** : $H_2O(l) = H_2O(g)$, on associe une enthalpie standard de changement d'état, qu'on appelle chaleur latente et que vous avez déjà vu en physique
- **Energie d'ionisation** : Liée à la réaction $M(g) = M^+(g) + e^-(g)$, par ex : $NH_3(g) = NH_3^+(g) + e^-(g)$ avec $EI = 1003 \text{ kJ/mol}$
Remarque : En toute rigueur, l'énergie d'ionisation est définie comme étant l'énergie interne standard de réaction à 0K mais l'enthalpie standard de réaction à 298K est très proche de cette valeur donc on assimile en général les deux valeurs.
- **Affinité électronique** : Energie de la réaction $M^-(g) = M(g) + e^-(g)$, perte d'un électron pour un atome isolé, par ex : pour l'oxygène, $AE = 141 \text{ kJ/mol}$
- **Energie réticulaire** $C_x A_y(\text{crist}) = xC^{p+}(g) + yA^{q-}(g)$, réaction fictive qui sépare les constituants d'un cristal et conduit aux ions en phase gazeuse, sans interaction, pour rendre compte de l'interaction entre constituants d'un solide ionique, par ex : Pour NaCl $E_{ret} = 770 \text{ kJ/mol}$. Définie à $T=0 \text{ K}$, on assimile souvent l'enthalpie standard de formation à 298 K.

2 Application : température de flamme

Poly. Martin Vérot

2.1 Position du problème

Chalumeau à acétylène Pour un chalumeau à acétylène, le carburant est l'acétylène et le comburant de l'oxygène pur. On rappelle la réaction de combustion



Cadre Les réactifs sont introduits en proportions stoechiométriques. Les gaz entrent à la température $T_i = 298 \text{ K}$ à la pression $p^\circ = 1 \text{ bar}$ dans la flamme.

Données

$$\begin{aligned} & (\Delta_f H^\circ \text{ en } \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, C_{p,m}^\circ \text{ en } \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) : \\ & \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_{2(\text{g})}) = 226,7 \quad \Delta_f H^\circ(\text{CO}(\text{g})) = -110,53 \\ & C_{p,m}^\circ(\text{CO}(\text{g})) = 29,14 \quad C_{p,m}^\circ(\text{H}_2(\text{g})) = 28,82 \quad C_{p,m}^\circ(\text{C}_2\text{H}_{2(\text{g})}) = 43,93 \quad C_{p,m}^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}) = 29,36 \end{aligned} \quad (5)$$

Problématique Comment estimer la température en sortie du chalumeau ?

↓ *Comment calculer ?*

2.2 Modélisation et approximations

Hypothèses

- Réaction totale.
- Evolution isobare. *Cela justifie l'utilisation de H .*
- Evolution adiabatique. $\Delta H = Q = 0$ car la combustion est rapide et la flamme se produit dans un milieu gazeux qui est donc un bon isolant thermique.
- Les gaz sont parfaits. Ainsi $\Delta_r H(T, P, \xi) = \Delta_r H^0(T)$.
- En l'absence de changement d'état, les capacités thermiques standard sont indépendantes de la température : c'est l'approximation d'Ellingham
- *On néglige les variations d'énergie cinétique.*

Bonus : au delà de l'approximation d'Ellingham, loi de Kirchhoff Pour prendre en compte la variation de l'enthalpie standard de réaction avec la température :

$$\left. \frac{\partial \Delta_r H^\circ}{\partial T} \right|_{p, \xi} = \Delta_r C_p^\circ = \sum_i \bar{v}_i C_{p,i}^\circ \quad (6)$$

L'approximation d'Ellingham est d'autant plus justifiée que $\Delta_r C_p^\circ$ est proche de zéro. C'est en pratique souvent le cas car d'une part les C_p° sont du même ordre de grandeur et d'autre part les somme des coefficients stoechiométrique des réactifs et des produits sont souvent proches. Attention. Dès qu'il y a un changement d'état, il y a discontinuité de l'enthalpie, l'approximation d'Ellingham est alors directement mise en défaut. Il faut donc bien faire attention à toute les enthalpies de changement d'état s'il y a de telles transformations avec la température.

Température de flamme La température de flamme est la température maximale atteinte lors d'une transformation adiabatique isobare. *On définit aussi la température d'explosion comme la température maximale atteinte lors d'une transformation adiabatique isochore.* Pour la transformation supposé adiabatique, la variation d'enthalpie est donc nulle $\Delta H = 0$. Cela revient à supposer que le transfert thermique dû à la réaction chimique est cédé aux produits de la réaction.

2.3 Résolution avec un cycle de Hess

Cycle de Hess En utilisant les propriétés de fonction d'état de H , on décompose la transformation en plusieurs transformations, appelé cycle de Hess :

1. d'abord la réaction chimique qui se déroule à la température initiale T_i .

2. puis le chauffage à pression constante des produits et de façon plus générale des espèces chimiques restantes après la combustion totale de la température initiale à la température finale recherchée, dû au transfert thermique associé à la réaction précédente. **On insiste qu'il faut recenser les espèces spectatrices, comme le diazote, qui comptent car elles vont être chauffées. Ici, la combustion ne se fait pas dans l'air.**

Il est légitime d'évoquer ce chemin fictif car l'enthalpie est une fonction d'état dont la variation ne dépend pas du chemin suivi.

Application du premier principe Le bilan sur le chemin fictif donne **On écrit les intégrales puis les expressions simplifiées en précisant l'utilisation des approximations.**

$$\Delta H = \underbrace{\xi_{max} \Delta_r H^0(T_i)}_{\text{Énergie libérée par la réaction}} + \underbrace{C_P^0 \Delta T = 0}_{\text{Échauffement des composés chimiques après réaction}}$$

Avec C_P^0 la capacité thermique du mélange final. Or $C_P^0 = \xi_{max} (2C_{p,m}^0(\text{CO(g)}) + C_{p,m}^0(\text{H}_2(\text{g})))$ Important : on a ramené l'intégrale en ξ par une multiplication par ξ_{max} car l'hypothèse de gaz parfaits assimile $\Delta_r H$ qui dépend de ξ à $\Delta_r H^0$ qui n'en dépend pas. C'est crucial ! De plus, l'intégrale en température est ramenée en une multiplication par l'approximation d'Ellingham.

Résolution On obtient l'échauffement :

$$\Delta T = \frac{-\Delta_r H^0}{2C_{p,m}^0(\text{CO(g)}) + C_{p,m}^0(\text{H}_2(\text{g}))} \quad (7)$$

Application numérique L'application numérique finale donne :

$$\Delta T = \frac{-\Delta_r H^0}{2C_p^0(\text{CO(g)}) + C_p^0(\text{H}_2(\text{g}))} = \frac{447,76 \cdot 10^3}{2 \times 29,14 + 28,82} = 5140\text{K}$$

Discussion On trouve plutôt trop chaud. En pratique, la température atteinte est de l'ordre de 3100 K.

- Le modèle d'adiabaticité fait qu'on estime plutôt une borne supérieure à la température de fonctionnement. Une partie de l'énergie dégagée par la réaction sert à chauffer l'air environnant. D'ailleurs, on constate la pertinence de choisir un mélange stoechiométrique pour éviter d'avoir à chauffer des réactifs non consommés. *En pratique on ajuste le débit des réactifs.*
- L'approximation d'Ellingham néglige l'évolution des $C_{p,m}^0$ avec la température. Elles peuvent facilement varier d'un facteur 2 entre 298 et 3000K.
- L'hypothèse de système fermé et d'évolution isobare est discutable : il y a un écoulement et une détente en sortie de chalumeau. Mais si la réaction se déroule quasi-instantanément, les calculs sont valables.
- On n'avoir considéré qu'une réaction pour modéliser la combustion. On aurait pu considérer $2\text{CO(g)} + \text{H}_2(\text{g}) + 3/2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O(g)}$. De plus, si on avait mis du diazote avec le dioxygène pour simuler de l'air ambiant, on serait tombé sur une valeur plus correcte.

Prise en compte du diazote On considère qu'il y a autant de diazote que d'éthyne dans le mélange initial *i.e.* une quantité de matière ξ_{max} . La capacité thermique molaire du diazote est 29.7J/mol/K. La température de flamme est alors

$$\Delta T = \frac{-\Delta_r H^0}{2C_p^0(\text{CO(g)}) + C_p^0(\text{H}_2(\text{g}))} = \frac{447,76 \cdot 10^3}{2 \times 29,14 + 28,82 + 28,7} = 3860\text{K}$$

Ecueils à éviter

- Il faut faire attention à la conversion entre joules (pour les C_p^0) et kilojoules par mol (pour les $\Delta_r H^0$).
- Il faut faire bien attention aux changements d'états qui peuvent avoir lieu avec les changements de température.
- Pour les combustions à l'air libre ou pour une réaction non totale qui n'a pas lieu dans les conditions stoechiométriques, il faut bien penser à prendre en compte l'élévation de température des composés chimiques ne réagissant pas (diazote de l'air, réactifs non consommés).

On a utilisé une enthalpie de réaction tabulée. Comment déterminer expérimentalement une enthalpie de réaction ?

3 Détermination expérimentale d'une enthalpie de réaction

Enthalpie de réaction d'une réaction acido-basique

⚡ JFLM1 (cf. captures)

Objectif Le but est de mesurer l'enthalpie standard de réaction de la réaction $H^+(aq) + HO^-(aq) = H_2O(l)$.

Protocole Schéma du montage sur transparent

- Déterminer la masse en eau du calorimètre. *Typiquement, pour un Dewar de 200 mL, μ est de l'ordre de 10 g d'eau. On peut le faire en versant de l'eau chaude M_1 à T_1 , attendre la thermalisation avec le Dewar ($M_1 + \mu$ d'eau chaude équivalente), verse de l'eau froide $M_2 = M_1$ à T_2 puis mesurer la température T_f , qui devrait être le barycentre de T_1 et T_2 si $\mu = 0$, sinon c'est plus chaud que la moyenne.*
- Verser de 50,0 mL d'acide chlorhydrique à 1 mol/L dans un vase Dewar. Couvrir et agiter.
- A intervalles réguliers, ajouter 5 mL de soude dans le vase Dewar et noter la température à stabilisation. *La température monte rapidement et se stabilise ; si l'on attend trop, elle redescend lentement. On note la température dès qu'il y a stabilisation.*

Il faut prendre un acide de concentration suffisante pour que l'effet thermique soit net.

Décroissance après l'équivalence La décroissance de la température après l'équivalence est due à (i) la dilution de la soude, légèrement exothermique (ii) l'ajout de la soude, plus froide que le milieu réactionnel.

Hypothèse

- On suppose la réaction unique et totale.
- On suppose le vase Dewar parfaitement calorifugé.
- L'évolution est isobare

Exploitation On applique le premier principe pour une réaction adiabatique. On peut décomposer en deux chemins fictifs comme avant, si on veut le faire proprement

$$C_b V_b \Delta_r H^0 + (m_{eau} + \rho_{eau} V_b + \mu) c_{eau} \Delta T = 0$$

Donc en traçant $\Delta T = f\left(\frac{C_b V_b}{(m_{eau} + \rho_{eau} V_b + \mu) c_{eau}}\right)$, on obtient une droite de pente $-\Delta_r H^0$. On peut rentrer les données du JFLM 1 sur un tableau...

Valeur tabulée Nous allons déterminer par le calcul la valeur théorique : $\Delta_f H^0(H^+(aq)) = 0 \text{ kJ/mol}$, $\Delta_f H^0(HO^-(aq)) = -230 \text{ kJ/mol}$, $\Delta_f H^0(H_2O(l)) = -285,8 \text{ kJ/mol}$ et alors : $\Delta_r H^0 = -55,8 \text{ kJ/mol}$, la réaction est bien exothermique.

Discussion On a négligé l'enthalpie de dilution de la soude (exothermique). La valeur obtenue est sûrement trop faible par rapport à la valeur théorique, ceci est dû aux pertes thermiques qu'on a pas pris en compte dans le modèle.

Amélioration En supposant les pertes constantes, on peut fitter la décroissance après l'équivalence par une droite et la soustraire aux mesures avant l'équivalence pour corriger a posteriori.

Application : dosage L'ordonnée à l'origine indique le volume à l'équivalence, ce qui donne la possibilité de réaliser un dosage calorimétrique.

Bonus : dosage des 3 acidités de l'acide phosphorique Si l'on effectue le même dosage en remplaçant HCl par le triacide H_3PO_4 , on observe 3 pentes différentes, une par acidité. Plus l'acide est faible et plus la pente est peu

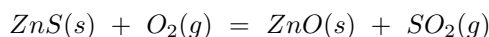
importante. Ce dosage permet de détecter la troisième acidité de l'acide phosphorique, pas possible avec un dosage pH-métrique en milieu aqueux, mais possible par suivi conductimétrique.

Bonus : intérêt de l'acide phosphorique Les sels d'acide phosphoriques sont les phosphates, très utilisés dans l'agriculture pour réaliser des engrais. On les utilise dans l'industrie textile pour diminuer la dureté de l'eau.

Conclusion

On a vu tout au cours de cette leçon que la thermodynamique d'une réaction chimique est un domaine très important, qui explique notamment pourquoi certaines réactions vont permettre un chauffage et d'autres non. On a également compris qu'à l'aide d'un faible nombre de quantités tabulées, on est capable de calculer un certain nombre d'autres quantités importantes : ici à travers l'exemple des enthalpies standards de formation et de réaction. Lors des prochaines leçons, nous continuerons à étudier la manière dont la thermodynamique est reliée à de nombreuses quantités d'intérêt en chimie. En particulier, on verra que la simple application du second principe de la thermodynamique permet d'expliquer le sens d'évolution d'une réaction, ou l'existence d'états d'équilibres chimiques. Ce faisant, nous verrons à nouveau pourquoi la connaissance des quantités standards de réaction s'avère déterminante, ce qui permettra de comprendre à nouveau l'importance de disposer de valeurs tabulées précises obtenues grâce aux techniques vues aujourd'hui.

Grillage de la blende Dans la nature, le zinc est sous forme de blende, principalement constituée de sulfure de zinc $ZnS(s)$, pour obtenir du zinc, la blende est d'abord transformée en calcine, principalement constituée d'oxyde de zinc $ZnO(s)$, par une étape qu'on appelle le grillage, selon la réaction suivante :



Le milieu réactionnel doit être maintenu à 1350K pour que la réaction ait lieu. Il se trouve que la réaction est exothermique. Ainsi, la réaction elle-même peut contribuer au chauffage du milieu. Un industriel veut savoir s'il faut chauffer en plus et de combien. C'est important de savoir calibrer la dépense énergétique, d'un point de vue économique et environnemental.

Réactions autoentretenues-grillage du zinc Pour les réactions exothermiques, l'utilisation de la chaleur formée est un enjeu industriel pour éviter d'avoir à utiliser des systèmes de refroidissement coûteux. Il est donc très courant d'utiliser la chaleur produite par une étape pour (pré)chauffer les réactifs en entrée. En effet, il est courant d'avoir à se placer à des températures élevées pour qu'une réaction ait lieu sur le plan thermodynamique et cinétique. Dans la métallurgie du zinc, après une étape de flottation pour concentrer le minerai en zinc, une étape de grillage permet de passer d'un sulfure de zinc - ZnS , blende ou sphalérite - à l'oxyde en présence de dioxygène pour former du dioxyde de soufre et de l'oxyde de zinc avant un traitement électrochimique ultérieur. La réaction a lieu à 1350 K. Comme la réaction est exothermique, une des questions sur le plan industriel est de savoir si la chaleur dégagée par la réaction permet d'amener les réactifs à la température de 1350 K, la réaction est alors dite « auto-entretenu ». Ouverture : second principe.

Compléments

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.

Questions

- Vous avez dit oxyde de baryum, ça serait quoi sa formule ?
- Est-ce que vous connaissez un autre cycle qu'avec les $\Delta_f H$? Avec les énergies de liaisons.
- Est-ce que vous connaissez d'autres fonctions d'état que U et H ? F et G.
- Est-ce qu'on peut faire un dosage calorimétrique ? Oui, rupture de pente à l'équivalence. Exemple : dosage de l'acide phosphorique, de la soude...
- Comment sont déterminés 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 état 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.
- Que se passe-t-il en réacteur ouvert ? Grandeurs massiques, débits massiques (en régime stationnaire, débit massique entrant = débit massique sortant). 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) (w_u). Premier principe pour un système ouvert en régime stationnaire : $\Delta h + \Delta ec + \Delta e_{p,ext} = w_u + q$
- 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

- 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
- Comment s'écrit le second principe en chimie ?
- 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.
- **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-entretenue : 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 Kirchhoff : $\left(\frac{dH^0}{dT}\right)_{P,i} = C_P^0$.
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 $0,5 \text{ K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 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

-
- Un peu de contextualisation ? La combustion utilisée pour chauffer, les pochettes qui font du froid (? en pharmacie, j'ai pas le nom), acétate de sodium dans les chauffeuses.
- Pourquoi les enthalpies standard sont importantes ? Parce que c'est celles qui sont tabulées.
- Pour déterminer la température finale dans le calorimètre après une réaction en prenant en compte les pertes dans le calorimètre. On trace T en fonction du temps. A l'introduction du réactif, la température augmente (le temps de croissance, non instantané, est dicté par la cinétique), puis la température décroît car le calorimètre n'est pas parfait. Pour trouver la température "théorique" sans les pertes. On fit la fin des données (hyp pertes constantes dans le calorimètre) par une droite décroissante et on prend la température du fit affine à l'instant du moment de l'insertion du réactif (voir dessin sur poly relativité)
- on peut parler de la loi de Van't Hoff
- Vous avez dit oxyde de baryum, ça serait quoi sa formule ? Est-ce que vous connaissez un autre cycle qu'avec les $\Delta_f H$? Est-ce que vous connaissez d'autres fonctions d'état que U et H ? Des questions sur la température de flamme que j'avais écrit au tableau mais que j'avais pas eu le temps de faire. Est-ce qu'on peut faire un dosage calorimétrique ?
- Pourquoi peut-on considérer que $\Delta_r H$ dépend pas de ξ ?
- Hypothèses détaillées de la loi de Hess, des calculs ?
- Que peut-on inférer du signe de $\Delta_r H^\circ$? On peut savoir si la réaction est exothermique ou endothermique. On peut aussi savoir dans quelle sens l'équilibre est déplacé en chauffant, avec la loi de Van't Hoff.
- Oxyde de baryum, ça serait quoi sa formule ? Est-ce que vous connaissez un autre cycle qu'avec les $\Delta_f H$? Est-ce que vous connaissez d'autres fonctions d'état que U et H ? Des questions sur la température de flamme que j'avais écrit au tableau mais que j'avais pas eu le temps de faire. Est-ce qu'on peut faire un dosage calorimétrique ?
-

Préparation

- 1) Masse en eau du calorimètre (cf JFLM1)
- 2) Evaluation des pertes thermiques (suivi calorimétrique de la réaction AB au-delà de l'équivalence)

Matériau

Réaction endothermique

- Hydroxyde de baryum
- Chlorure d'ammonium
- Mortier
- Thermocouple

Chaleur de réaction AB

- Solution d'acide chlorhydrique à 1 mol/L
- Solution de soude à 5 mol/L
- Epprouvette de 50mL
- Burette graduée
- Vase Dewar
- Thermocouple
- Thermomètre
- Agitateur magnétique

Passage : Clément Richard

niveau : CPGE

pré-requis

- 1er principe de la thermodynamique
- calcul différentiel
- avancement

Plan

Intro : comment réchauffer un plat ? chauffe plat : sac de magnésium poreux avec de l'eau salé. réaction exothermique et chauffe la nourriture. $\text{Mg} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$

1. Rappels et définitions A) 1er principe de la thermodynamique Dans le cas d'un système isobare on a donc $dH = dU + d(PV)$ Au final : $H = Q +$ enthalpie de réaction. Définitions : avancement, différentielle totale, grandeur de réaction. Capacité calorifique massique à pression et volume constant. Approximation d'Hellingsham à l'oral uniquement. Lois de Kirchoff = c'est bien la variation de $\Delta_r H$ en fonction de T ? oui et des capacité calo Ok certes mais il a juste dit que $\Delta H = C_p \Delta T + \Delta_r H \xi$. Etat standard et état de référence. Exemple de base sur les états standard. Cycles de Hess sur le carbone : $\Delta_r H = \Delta_r H_0$.

3. Détermination de $\Delta_r H$ de notre réaction (cf intro) Calcul des enthalpie de réaction à partir des capacité calorifique et loi de Hess. Expérience avec un calorimètre pour déterminer la l'enthalpie de réaction entre l'eau et le Mg : $\text{Mg} + 2\text{H}^+ = \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2$

Critiques/remarques perso

- Mettre le 1er principe en prérequis dans une leçon où le titre est explicitement applications du 1 er principe ? Ok pq pas mais dans ce cas bien rappeler le principe en question.
- Monobare, $P_{ext} = cst$? C'est pas plutôt $P_f = P_i$? Ok c'est pareil en fait !
- Mettre une expérience visuelle en début de manip c'est à mon avis une bonne idée pour illustrer les motivations du 1er pp. L'exemple du chauffe plat est bon.
- Je pense qu'il est essentiel de donner les buts (suite à l'observation par exemple d'un chauffage résultant d'une réaction chimique) de chaque partie et d'insister sur les take home message.
- Approximtion d'Ellingham non au progrmame ? Oui, pas en MP/PSI mais en PC.
- Introduction des grandeurs molaires partielles, OK pour rigueur mais pas utile en pratique donc pas totalement pertinent. Je pense qu'il est plus important d'insister sur les deux termes dans la variation d'enthalpie : réaction chimique et échauffement physique.
- Définition de l'état standard de référence au bon moment, pas trop tôt sinon on voit pas pourquoi il apparaît et pas trop tard.
- Peut être davantage insister qu'un état standard est définit à une certaine température T .

- Différence entre état standard et état standard de référence bien mise en avant : **état standard = idéalité et état de référence = stabilité.**
- Un peu trop de temps sur les def d'état standard, peut être sur diapo pour gagner un peu de temps, icile pb c'est qu'on a fait 2 fois la même chose, en écrivant $\Delta H = Q$. Typiquement il a commencé le III à 4 min de la fin. Dans ce cas là il vaut pas commencer le III mais dire ce qu'on avait prévu de faire et donner les grandes lignes.
- En effet, il ne faut pas skip l'expérience... Limite mettre en pré-requis certaines choses pour insister sur le côté application. 🍷 **L'essentiel est de ne pas négliger la réaction.**
- Si on parle de la manip au début, on doit être succinct mais donner l'essentiel.
-

Questions

- Comment on voit mathématiquement qu'on peut choisir un chemin particulier ? Fonction d'état, indépendant du chemin suivi.
- Chemin réel proche des chemins fictifs ? On sait pas, mais ça a pas trop d'importance.
- Autre hypothèse qu'isobare/monobare ? Yes système fermé !
- Si changement d'état, est ce que c'est toujours vrai ? Il faut rajouter l'enthalpie de changement d'état si la température de flamme est supérieure à la température de fusion / vaporisation.
- Calorimètre système parfait ? Non, masse d'eau équivalente mais on le corrige facilement + peut être pas totalement isolé + si on libère un gaz on est plus monobare. En fait la question c'est est ce qu'on peut voir expérimentalement les défauts du calorimètre (comment on trouve μ). Tracer $T(t)$ pour calorimètre parfait et réel. Dans le cas réel on a pas de régime stationnaire pour la température. Echelle de temps pour passer de froid à chaud ? Qq minutes max ? Il faut agiter !
- Sources d'incertitudes en calorimétrie ? Fuites thermiques, non homogénéisation du milieu, Mesure de la température (du coup de μ) via le thermomètre, pour $\Delta T = 2K$ avec incertitude à $0.5K$ on est à 25% !! Réduire l'incertitude ? Diminuer le volume pour augmenter ΔT .
- Applications en 2020 de la calorimétrie ? les thermos ? les matières pour les blousons ? Yes !!
- Méthode pour déterminer enthalpie standard de réaction (autre que cycle de Hess) ? Mesure expérimentale : quel chemin choisit-on ? Enthalpie standard de formation des différents constituants ?
- Avec la calorimétrie, quelles grandeurs thermo peut-on mesurer ? Capacité en eau, capacité thermique des matériaux, enthalpies de réaction.
- Dangers liés à la réaction du magnésium solide et de l'eau ? Dégagement de H_2 gazeux, explosif et sous pression !
- Conditions de validité pour assimiler enthalpie standard de réaction et enthalpie de réaction ? En fait, enthalpie de formation lié à un composé, alors que enthalpie de réaction lié à une réaction.
- différence entre $\Delta_r H$ et $\Delta_f H$? Enthalpie standard de dissociation ? C'est avec réaction d'atomisation.
- Connexion entre enthalpie de réaction et formation ? Cf def d'enthalpie standard de formation.
- Température de flamme ? C'est en fait tout le sujet de sa partie III. Oui, mais bien rajouter que la température de flamme calculé est bien en dessous de celle mesuré car une flamme se rapproche plus du plasma, donc enthalpie de changement d'état etc...
- Partie la plus difficile de la leçon ? Discerner la différence entre état standard et état standard de référence.
- Niveau de la leçon ? 2ème année CPGE : MP, PSI 🍷 **enthalpie standard de dissociation de liaison n'est pas au prog de MP.** Chapitres d'après/avant ? Ca depend, en PSI on fait potentiel chimique, identités thermo alors qu'en MP on va faire direct le 2nd principe.
- Exercices sur cette leçon ? Masse en eau calorimètre, changement d'état dans la température de flamme, cycle de Hess complet, ... + Manips TPS ? Réaction acide base, acidités de l'acide phosphorique, détermination de capacité calorifique de matériaux, ...

- QVR : Visite centrale nucléaire et parents refusent de signer autorisation : Avoir en tête qu'après 18ans, l'élève est majeur. 1ere chose à faire, comprendre avec l'élève pq les parents sont pas chauds. Se faire une idée précise de la situation. Professeur principal est un appui.
- Diagramme plus visuel
-