

LC19 - APPLICATION DU PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE À LA RÉACTION CHIMIQUE

13 juin 2021

Julie Deleuze & Tristan Jocteur

Niveau : MP

Bibliographie

🔗 *Chimie Tout-en-un MPSI*, Fosset

→ Base principale (même si bon c'est rien de révolutionnaire)

Prérequis

➤ Dérivées

Expériences

🔥 Mesures de pH diverses

🔥 Détermination du pKa de l'acide éthanoïque

Table des matières

1	Caractérisation thermodynamique d'une réaction	2
1.1	Le 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 expérimentale : la calorimétrie	4
2.2	Décomposition en processus de référence	5
2.3	Loi de Hess et réactions de formation	5
2.4	Enthalpies de dissociation de liaison	6
3	Conclusion	6

Remarques sur les leçons précédentes

Le plan est assez classique (et qui a eu 19 en 2020). On va prendre les suggestions de Florence Laibe. Pour ce qui est des expériences il y a plusieurs possibilités. Perso je préfère mesurer l'enthalpie de réaction soude+acide chlorhydrique. Certes elle est plus simple que le dosage du triacide mais honnêtement vu la gueule des 3 droites qu'on avait eu en TP je pense que c'est mieux de faire une manip bien exploiter qui marche vraiment bien + ça permet de faire un rappel sur attention acide fort + base forte c'est très exothermique : on peut donner un OdG de comparaison : cb d'énergie on libère si on mélange la soude concentrée et l'acide concentré du labo comme des shlags ? Ça permet de conclure sur la sécurité en labo. De plus ça reste assez riche puisqu'on doit déterminer valeur en eau, parler des pertes, des approximations etc... J'ai remonté la partie expérimentale même si c'est plus naturelle de la faire en dernier, je trouve ça risqué. Niveau Biblio c'est plutôt les Cléments, Camille et Corentin et niveau livre Hprépa, Grecias (sup) ou De Boeck (spé) mais bon je pense que tout livre va bien globalement, juste préciser celui qu'on a utilisé pour nos parties.

Introduction



Réaction exothermique

On met de la soude dans un bécher d'acide. On mesure la température avant et après, ça a chauffé !

Autre exemple essentiel : la combustion. Comment décrire tout ça théoriquement ? Eh bah sans surprise on a besoin de la thermodynamique...

1 Caractérisation thermodynamique d'une réaction

C'est là qu'on va définir toutes les notions à utiliser

1.1 Le Premier Principe

✎ Fosset p 4

Le premier principe de la thermodynamique traduit la conservation de l'énergie : il postule l'existence, pour tout système, d'une variable extensive E appelée énergie, qui est conservée lorsque le système est isolé.

Il est utile de distinguer trois contributions à l'énergie :

$$E = E_{cin} + E_{pot} + U$$

- E_{cin} désigne l'énergie cinétique macroscopique du système
- E_{pot} désigne l'énergie potentielle macroscopique du système. C'est, par exemple, l'énergie potentielle de gravitation ;
- la grandeur U désigne les énergies cinétique et potentielle microscopiques dues aux particules constitutives de la matière. On l'appelle énergie interne.

Lorsque le système n'est pas isolé, le transfert d'énergie au système se traduit par une variation de l'énergie E . Nous nous placerons désormais dans le cas où l'apport d'énergie se traduit par la seule variation de U . Il existe différentes formes d'énergie s'échangeant entre le système et le milieu extérieur :

- **Travail mécanique** : c'est le travail des forces pressantes, qui s'exprime en fonction de la variation de volume du système. SI la pression extérieure est constante il s'écrit

$$W = -P_{ext}\Delta V$$

- Transfert thermique Q
- Autres formes d'énergie W'

En chimie on se place souvent à pression constante, le plus souvent à pression atmosphérique (comme en TP). Alors $P_{ext} = \text{cste}$. Si on suppose que le seul travail apporté provient des forces de pression, alors le premier principe se met sous la forme :

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

$$\Delta(U + PV) = Q_P$$

P_{ext} devient P parce qu'à l'état initial et final on est à l'équilibre.

Les échanges thermiques sont donc donnés par la variation de H

↓ Ok mais comment exprimer cette variation d'enthalpie ?

1.2 Enthalpie de réaction

On sait qu'on peut écrire H comme une fonction de (T, P, n_i) uniquement avec n_i les quantités de matière des constituants du système. Pour une évolution à pression constante, on peut réécrire la différentielle de H :

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

Si on suppose que la composition chimique du système n'évolue que selon une unique réaction $\sum_i \nu_i A_i = 0$, les variations de quantités de matières ne sont pas indépendantes : on peut les relier à l'avancement chimique de la réaction. Pour chaque constituant i , $dn_i = \nu_i d\xi$. On obtient alors :

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

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, qui représente l'énergie d'origine chimique reçue par le système au cours de la transformation par mole d'avancement. Finalement, la variation élémentaire d'enthalpie est :

$$dH = C_P dT + \Delta_r H d\xi$$

Notons que cette grandeur est définie algébriquement dans le sens de la réception, ce qui nous permet de distinguer deux types de réactions (ça vient directement de $\Delta_r H = Q$) :

- **Exothermiques** Lorsque $\Delta_r H < 0$, la réaction libère de l'énergie et chauffe le milieu extérieur (c'est le cas de notre expérience introductive).
- **Endothermiques** Lorsque $\Delta_r H > 0$, la réaction consomme de l'énergie et donc refroidit le milieu extérieur.

Cependant, $\Delta_r H$ est une fonction de T, P , il serait assez fastidieux de référencer toutes les enthalpies de réaction pour toutes les conditions de pression et de température possibles. Pour simplifier les calculs, on a donc besoin d'utiliser la notion d'état standard qui a été définie dans le chapitre précédent.



1.3 États standards

En effet, on fait les approximations suivantes :

- 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, et de supposer que les constituants sont dans leur état standard.

On peut alors approximer l'enthalpie de réaction $\Delta_r H_r(T, P)$ à l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H_r^\circ(T)$ qui est l'enthalpie standard de la même réaction avec les constituants dans leur état standard, et faire de même avec les capacités thermiques.

$$dH = C_P^\circ dT + \Delta_r H^\circ d\xi$$

On fait une dernière approximation : en l'absence de changement d'état, les capacités thermiques standard sont indépendantes de la température : c'est l'approximation d'Ellingham.

Yesss on peut intégrer la différentielle easy

$$\Delta H = C_P^\circ \Delta T + \Delta_r H^\circ(T) \xi_f = Q_P$$

Le premier terme représente l'énergie nécessaire à l'élévation de température du système de ΔT et le second l'énergie libérée par la réaction chimique.

On remarque que, à T constante :

- si $\Delta_r H^\circ(T) > 0$ alors $Q_P > 0$: le système reçoit de l'énergie thermique de l'extérieur, la réaction est dite endothermique (calculer pour l'exp d'intro).
- si $\Delta_r H^\circ(T) < 0$ alors $Q_P < 0$: le système donne de l'énergie thermique à l'extérieur, la réaction est dite exothermique (ex : liquéfaction de la vapeur d'eau liqH0 = 40,65kJ/mol).

2 Détermination des enthalpies standards de réaction

2.1 Méthode expérimentale : la calorimétrie

Le principe de la calorimétrie est de placer la réaction dans un contenant de telle manière que l'on peut considérer le déroulement adiabatique, i.e. $Q_P = 0$. D'après l'expression précédemment établie de la variation de l'enthalpie on a alors :

$$\Delta H = \Delta_r H^\circ \xi + C_P^\circ \Delta T = 0 \quad (1)$$

Ainsi, si l'on connaît les capacités calorifiques des constituants de notre mélange réactionnel, l'avancement de la réaction et que l'on mesure la variation de température il est possible de remonter à $\Delta_r H^\circ$. C'est ce que l'on va faire ici en reprenant l'exemple de la réaction présentée précédemment.

Pour cela, dans un vase de Dewar contenant initialement de l'acide chlorhydrique, on ajoute de la soude puis on mesure la température après ajout. En assimilant la solution aqueuse à de l'eau on a alors :

$$C_B V_B \Delta_r H^\circ = (V_B + V_A) \rho (T_f - T_0) c_{eau} \quad (2)$$

en réalité, le vase de Dewar n'est pas parfait. Pour prendre en compte les pertes et son échauffement, on utilise sa valeur en eau : c'est la masse d'eau équivalente qui permet de modéliser ces pertes sous la forme :

$$Q_{pertes} = \mu c_{eau} (T_f - T_0) \quad (3)$$

Celle-ci a été déterminée au préalable en préparation. On a alors finalement :

$$C_B V_B \Delta_r H^\circ = (V_B + V_A) \rho (T_f - T_0) c_{eau} \quad (4)$$

En mesurant la température après chaque ajout et en traçant son évolution en fonction du volume de soude ajouté on peut donc en déduire l'enthalpie standard de réaction associée.



Détermination de l'enthalpie standard de la réaction acido-basique

⚡ JFLM1 p257



On attend 56 kJ/mol, c'est environ 100 g d'équivalent TNT si on mélange 1 L d'acide et 1 L de base à 10 M.

Si on revient à l'expression de $\Delta_r H$ on a dit que ça faisait la réaction puis ça chauffait mais en fait ça peut être vu dans l'autre sens puisque H est fonction d'état (on parle de réaction sans chgt d'état ici). On peut mettre ça à profit pour les calculs

2.2 Décomposition en processus de référence

La fonction enthalpie étant une fonction d'état, sa valeur ne dépend pas du chemin suivi. Cette propriété appliquée à la réaction chimique fait que l'on peut décomposer une réaction principale en plusieurs réactions successives appelées processus de référence et la somme de leurs enthalpies standard de réaction sera toujours égale à l'enthalpie standard de la réaction principale, et ce peu importe la succession de processus de référence choisie. C'est la loi de Hess.

Prenons un exemple pour lequel on peut tirer profit de la loi de Hess pour calculer une enthalpie standard de réaction :



on peut décomposer cette réaction principale en deux processus de référence :



on a alors par la loi de Hess :

$$\Delta_r H_5^\circ = \Delta_r H_6^\circ + \Delta_r H_7^\circ \quad (8)$$

AN avec le Hprépa p458

Ok mais si on a pas de réactions qui nous permettent de faire un chemin ?

2.3 Loi de Hess et réactions de formation

Pour pallier à ça, les chimistes ont décidé de tabuler l'enthalpie standard de processus de référence bien précis : les réactions de formation. Une réaction de formation c'est quoi ? C'est la réaction de formation d'un composé à partir des corps simples associés et pris dans leur état standard. L'enthalpie standard de réaction associée est alors appelée enthalpie standard de formation. Elles sont tabulées en général à une température de 298 K.

Par définition, une enthalpie standard de formation d'un corps simple est donc nulle. Avec ces processus de référence il est alors très facile de déterminer l'enthalpie standard de réaction à partir des enthalpie standard de formation des réactifs et des produits : c'est la loi de Hess.



Pour une réaction $\sum_i \nu_i A_i = 0$, l'enthalpie standard de réaction se calcule comme

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

Si on applique cette loi à la réaction précédente on a : **AN avec les valeurs des enthalpies de formation à retrouver sur wiki**

↓ *Microscopiquement on est pas très éclairé comme là*

2.4 Enthalpies de dissociation de liaison

Une autre méthode pour calculer une enthalpie standard de réaction c'est de faire appel aux enthalpies standard de dissociation de liaison. En effet, une réaction chimique microscopiquement n'est ni plus ni moins que le résultat de la dissociation et de la formation de liaisons. Si on connaît l'enthalpie associée à la dissociation et la formation de toutes les liaisons, on peut donc vraisemblablement remonter à l'enthalpie standard d'une réaction en utilisant le fait que H est une fonction d'état.

L'enthalpie de dissociation d'une liaison correspond à l'enthalpie de réaction à 298,15 K pour la rupture homolytique d'une liaison où les composés sont tous en phase gaz. Il faut donc faire attention à les utiliser pour des composés gazeux uniquement, cela peut rajouter une étape dans le cycle de Hess. Les enthalpies de liaison sont des valeurs moyennées sur différentes molécules représentatives. Le calcul est donc généralement moins précis qu'avec les enthalpies de formation mais il permet de trouver des résultats approchés très satisfaisant.

Prenons un exemple résumant toutes ces méthodes : la réaction de combustion de la butanone **Ex 2.21, question 8 du J'intègre PC-PC***

3 Conclusion

Le second principe ou alors sécurité au labo.