

LC16. Utilisation du premier principe pour la détermination de grandeurs physico-chimiques

Niveau: L₂

Prerequis

- * Thermodynamique physique (U, H , fonction état / capacité calorifique)
- * Variables intensives et extensives
- * Etats standards (ref)
- * Réaction chimique, tableau d'avancement
- * Calorimétrie (masse en eau)
- * Affinité électronique / Energie ionisation

Bibliographie

- * Brenan - Audaut
- * Drupthy - thermo
- * Mc Quarrie - Chimie générale

Introduction Pédagogique

- * Cours niveau L2 car il nécessite du recul sur la thermodynamique que les élèves font en physique en première année
- * Il vient après un cours sur l'introduction à la thermochimie où on a défini les états standards de référence, les grandeurs molaire, les élèves sont donc familiers avec ces notions ainsi qu'avec les notions de grandeurs intensives et extensives
- * Comme les leçons de thermodynamique chimique peuvent être très abstraites et peu compréhensibles par les élèves, on essaiera toujours de relier ce qu'on fait à des exemples de réactions chimiques
- * On aura besoin que les élèves soient familiers avec les écritures des réactions et les tableaux d'avancement.
- * Les difficultés de cours peuvent se trouver dans l'état physique des constituants (il faudra faire attention aux changements d'états) et bien ^{les} signaler à chaque fois, les valeurs des grandeurs de réaction en dépendent
- * On peut aussi avoir une difficulté sur les signes des grandeurs quand on fera des cycles
- * Dans ce cours on va introduire les grandeurs de réactions, comme cela peut apparaître comme abstrait, on essaiera de faire comprendre à l'élève où elles trouvent leur origine
- * On leur en montrera des applications, mais aussi comment on peut les déterminer, on aura besoin que l'élève connaisse le principe de la calorimétrie ainsi que certaines grandeurs thermo (enthalpie de vaporisation, énergie d'ionisation, ΔE)
- * On a fait le choix dans ce cours de se focaliser uniquement sur les enthalpies de réactions, on verra en TD d'autres grandeurs qu'on peut déterminer
- * On ne détaillera pas toutes les réactions avec des enthalpies tabulées, on n'abordera que les réactions de formation, on verra les autres en TD avec les élèves. (dissociation par exemple)

* En TD : cycles thermodynamiques avec nouvelles grandeurs : Bern Heber
} température flamme avec changement d'état

* TP : Calorimétrie : mesure de ΔH°
} Dosage calorimétrique (H3PA, Cechau A/B)

Introduction

* En thermodynamique on voit l'évolution de fonction d'état comme l'énergie interne ou l'enthalpie en fonction de variables d'état : pression, température, volume

* Mais nous en chimie on va devoir prendre en compte les réactions chimiques dans l'évolution des fonction d'état.

* En chimie on va donc pouvoir fixer les variables d'état $p(T)$ ou V et en étudiant la réponse du système aux réactions chimiques on va pouvoir déterminer des grandeurs intéressantes

Objectif : Comprendre l'utilité du 1^{er} principe en chimie pour déterminer des grandeurs de réaction

Transition : La première chose à voir c'est déjà de comprendre comment on inclut les réactions chimiques dans le premier principe

I. Adoption du premier principe

* On sait que l'enthalpie est une fonction d'état extensive

* Pour un système sans réaction on a

$$\hookrightarrow H(T, p; \{n_i\}) = \sum_i n_i H_{m,i} = \sum_i n_i H_{m,i}^\circ$$

* Si on a une réaction, ~~avec~~ $\sum_i \nu_i A_i = 0$, avec un avancement ξ

$$\hookrightarrow \text{on a } n_i(t) = n_i(0) + \nu_i \xi \quad (\text{une seule variable } \xi)$$

$$\hookrightarrow \text{on a donc } H = \sum_i (n_i(0) + \nu_i \xi) H_{m,i}^\circ$$

* Le paramètre qui va varier et donc nous intéresser pendant la réaction est l'avancement ξ . H est donc une fonction de T , p et ξ

* ~~Si on différencie~~

* Comme H est une fonction d'état on peut écrire

$$\hookrightarrow dH = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_{p, \xi} dT + \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_{T, \xi} dp + \left. \frac{\partial H}{\partial \xi} \right|_{T, p} d\xi$$

* Si on suppose une évolution isotherme isochore on a $dH = \left. \frac{\partial H}{\partial \xi} \right|_{T, p} d\xi = \Delta_r H d\xi$

$\hookrightarrow$ avec $\Delta_r H$ l'enthalpie de réaction

$\hookrightarrow \Delta_r H$ dépend a priori de T , p et ξ , on va faire des approximations et dire que $\Delta_r H$ est constante et vaut $\Delta_r H^\circ$ qui correspond à l'enthalpie de réaction par les corps dans leur état de référence (donne indep p et ξ)

$\hookrightarrow$ cette approximation est très bonne sur des gammes de température pas trop grande (approximation d'Ellingham)

* L'intérêt c'est qu'on a des valeurs de $\Delta_r H^\circ$ tabulés qu'on peut utiliser

* Si on recombine tout ce qu'on vient de voir on a

$$\Delta H = Q = \int_{\xi_i}^{\xi_f} \Delta_r H^\circ d\xi = \Delta_r H^\circ (\xi_f - \xi_i)$$

* On peut donc savoir si la réaction reçoit un transfert thermique positif ou négatif

* En clair si elle produit de la chaleur ou si il faut lui en fournir

↳ On parle de réaction $\left\{ \begin{array}{l} \text{exothermique } (\Delta_r H^\circ > 0) \\ \text{endothermique } (\Delta_r H^\circ < 0) \end{array} \right.$

* On a tout les outils pour étudier la thermodynamique d'une réaction chimique, regardons par exemple la réaction d'aluminothermie

↳ $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2\text{Al}(\text{s}) \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2\text{Fe}(\text{s}) \quad \Delta_r H^\circ = - 818,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$

* Si on suppose la réaction totale à T et p fixes

$$\Delta H = \sum \Delta_r H^\circ = Q$$

* Pour produire une mole de Fer (55,8 g) il faut "fournir"

$$\Delta H = 0,5 \times (-818,5) = - 412,7 \text{ kJ.}$$

↳ comme $Q < 0$, la réaction produit 412,7 kJ d'énergie thermique

↳ ça permet de chauffer de l'eau de quasiment $100^\circ\text{C} \Rightarrow$ énorme

$\Rightarrow$ c'est une des réactions les plus exothermiques ~~en~~ utilisée industriellement.

Transition : En connaissant des grandeurs de réaction on peut trouver

l'énergie à fournir à une réaction ou l'énergie que produit une réaction, mais

comment fait on pour obtenir une grandeur de réaction?

II - Détermination de l'enthalpie de réaction

A - Par calorimétrie

* Si on veut mesurer expérimentalement on peut faire des mesures de calorimétrie, c'est le même principe que pour déterminer des capacités calorifiques en physique

* Pour faire les mesures on utilise un calorimètre (ou une bombe calorifique)

↳ projo

↳ combustion

* Si on fait un bilan : $\Delta H = W + Q = 0$

• On n'apporte aucun travail extérieur

• L'enceinte est calorifugée : $Q = 0$

* On aura une variation de température dans le calorimètre, comme on a un thermomètre on devrait pouvoir la mesurer

$$\Delta H = \underbrace{\sum \Delta_r H^\circ}_{\text{réaction}} + \underbrace{(m_{\text{eau}} + m_{\text{calo}}) C_{\text{eau}} \Delta T}_{\text{chg}^\circ \text{ température}} = 0$$

$$\Rightarrow \Delta_r H^\circ = - \frac{(m_{\text{eau}} + m_{\text{calo}}) C_{\text{eau}} \Delta T}{\sum}$$

* Si on regarde la réaction entre 500 mL de NaCl(aq) à 0,200 mol·L⁻¹ et 500 mL de $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ à 0,200 mol·L⁻¹

Le calorimètre a une capacité calorifique $C_{\text{calo}} = 1,76 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$
masse en eau $m_{\text{calo}} = 100 \text{ g}$

La réaction chimique est $\text{AgNO}_3(\text{aq}) + \text{NaCl(aq)} = \text{AgCl(s)} + \text{NaNO}_3(\text{aq})$

* Si la réaction est totale, on observe $\Delta T = +1,42 \text{ K}$.

$$\Rightarrow \Delta_r H^\circ = - \frac{(1,00 \cdot 10^{-2} + 100) \cdot 4,18 \cdot 10^3 \cdot 1,42}{0,200 \times 0,500} = - 65,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

* La méthode est simple et permet d'obtenir juste avec des mesures de température une enthalpie de réaction, elle peut être longue à mettre en place et un peu précise sans matériel de haute qualité

* Il faut de plus que la réaction soit en Q et totale ~~non~~

* Il faut qu'elle soit rapide pour limiter les pertes thermiques

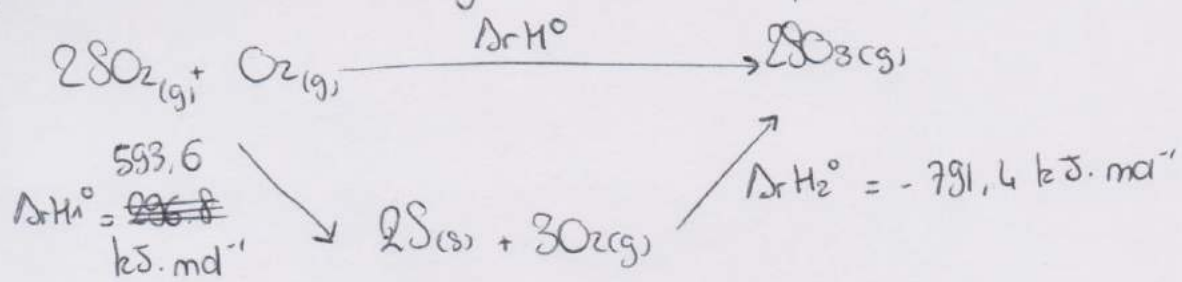
Transition : Dans la première partie j'ai dit qu'on utilisait $\Delta_r H^\circ$ car elle était constante et tabulée, est ce qu'on ne peut pas s'en servir de certaines par en déduire d'autres ?

B. Utilisation de cycles thermodynamiques

* L'enthalpie est une fonction d'état, elle ne dépend pas du chemin suivi, mais uniquement des états initiaux et finaux.

* On va pouvoir décomposer une réaction en plusieurs réactions.

* Pour étudier la réaction $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{SO}_3(\text{g})$, je peux passer par d'autres réactions où je connais l'enthalpie de réaction :



* On obtient donc $\Delta_r H^\circ = \Delta_r H_1^\circ + \Delta_r H_2^\circ = -197,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$

* On a utilisé ici ce qu'on appelle la Loi de Hess qui nous dit que si on peut décomposer une réaction en une suite de réactions, on peut décomposer de la même façon l'enthalpie standard de ~~la~~ réaction.

* En fait dans les valeurs tabulées il y a un grand nombre de réactions qui peuvent nous servir, ~~et qui ne sont pas la proprement dite des réactions chimiques~~

* Les enthalpies de réaction peuvent correspondre à des grandeurs physico-chimiques comme l'affinité électrochimique ou l'énergie d'ionisation si on regarde



* On se sert beaucoup des enthalpies de formations pour déterminer des grandeurs de réactions (projo) : (explique ce que c'est) : formation composée à partir des corps simples dans leurs états standards ref

* On peut bien sûr mélanger toute ces grandeurs pour obtenir celle qu'on souhaite.

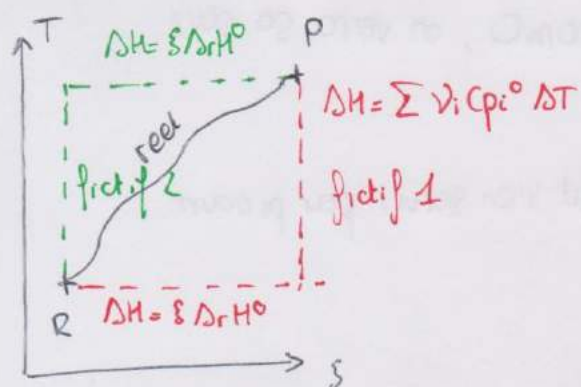
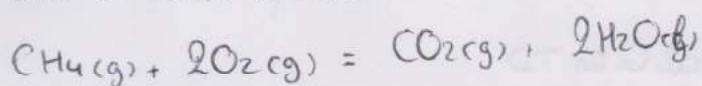
↳ projo (Nace) $\Rightarrow$ on peut ici déterminer l'énergie réticulaire de NaCl.

Transition : On a vu que connaissant ΔT on pouvait obtenir $\Delta_r H^\circ$, avec la calorimétrie, mais si on connaissait $\Delta_r H^\circ$ est-ce qu'on pourrait prédire ΔT ?

III - Température de flamme

* Dans cette partie on connait $\Delta_r H^\circ$ et on va chercher à trouver la température finale après une réaction

* On va regarder la réaction de combustion de l'éthane, on a vu juste avant que $\Delta_r H^\circ = -888,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



* On prend le chemin fictif ① car on connait $\Delta_r H^\circ$ à 298 K (peut changer si on chauffe beaucoup)

* Il est plus facile pour le changement d'état de l'eau si $T_f > 373 \text{ K}$

* On commence par faire un tableau d'avancement (projo), on suppose réaction totale
 Δ on n'oublie pas N_2 même si il ne participe pas à la réaction car il faut lui aussi le chauffer

$$\begin{aligned} \Delta H = W + Q = 0 &= \Delta H_1 + \Delta H_2 \\ &= \xi \Delta_r H^\circ + (\xi \cdot C_p(\text{CO}_2)^\circ + 4 \xi C_p(\text{N}_2)^\circ) \Delta T \\ &\quad + 2 \xi C_p(\text{H}_2\text{O}(\text{el}))^\circ_{(373-273)} + 2 \xi \Delta_{\text{vap}} H^\circ_{\text{H}_2\text{O}} + 2 \xi C_p(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))^\circ_{(T_f-373)} \end{aligned}$$

* Si on a $\xi_f = n_0$

$$\Rightarrow \Delta_r H^\circ + 2 C_p(\text{H}_2\text{O}(\text{el}))^\circ \cdot 100 + 2 \Delta_{\text{vap}} H^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = -(C_p(\text{CO}_2)^\circ + 4 C_p(\text{N}_2)^\circ)(T_f - 273) - 2 C_p(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))^\circ (T_f - 373)$$

$$\Rightarrow T_f = \frac{\Delta_r H^\circ + 2 C_p(\text{H}_2\text{O}(\text{el}))^\circ \cdot 100 + 2 \Delta_{\text{vap}} H^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - (C_p^\circ(\text{CO}_2) + 4 C_p^\circ(\text{N}_2)) \cdot 273 + 2 C_p(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))^\circ \cdot 373}{-C_p^\circ(\text{CO}_2) + 4 C_p^\circ(\text{N}_2) + 2 C_p(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))^\circ}$$

$\approx 3942 \text{ K} \Rightarrow \text{H}_2\text{O}$ est bien gazeux

Conclusion

- * On a vu comment on pouvait prendre en compte l'avancement d'une réaction dans la variation de l'enthalpie, grâce à l'enthalpie standard de réaction
- * Cela nous permet d'obtenir l'énergie à fournir ou fournie lors d'une réaction
- * On a vu que pour déterminer l'enthalpie standard de réaction il est possible de le faire par calorimétrie, on verra ça en pratique en TD
- * Ou de façon théorique avec des cycles thermodynamiques, on verra ça plus en profondeur en TD
- * Et une fois qu'on connaît cette grandeur on peut s'en servir pour prédire une température finale

