

Fiche 1

Utilisation du premier principe de la thermodynamique

Ressources utilisées

- Fiche de Manon LECONTE, que je remercie pour tout
- FOSSET, Tout-en-un PC/PC*
- DURUPHTY, Thermodynamique chimique
- CACHAU rédox pour des expériences et données
- BRÉNON-AUDAT peut être utile ? (jamais utilisé...)
- LEMARCHAND peut servir en préparation pour vérifier la physique/les définitions, à éviter le jour de l'oral

Introduction

Pédagogie Peu de pré-requis pour ce premier chapitre : application de la thermodynamique physique à l'étude des réactions chimiques. On appliquera le premier principe de la thermodynamique, ce qui impose d'avoir connaissances des fonctions d'états et du premier principe. On insistera tout au long de la leçon sur le caractère « conservation » de ce principe ; aucune information sur l'évolution du système ne sera obtenue ici, il faudra pour cela attendre le second principe.

En TD, on pourra appliquer la loi de HESS pour la détermination de grandeurs de réaction, formation ou d'une température de flamme, sur différents exemples. En TP, on reliera ces grandeurs à la méthode de calorimétrie.

Projection

ou à l'écrit, suivant le niveau/le temps...

Le premier principe de la thermodynamique dit que : DURUPHTY Hprépa vert, p. 13/14. (ou LEMARCHAND p. 25, plus formel encore...)

Objectifs Savoir définir des grandeurs de réaction, grandeurs standard, états standard de référence. Savoir utiliser le premier principe de la thermodynamique pour déterminer des grandeurs caractéristiques (température de flamme, enthalpie standard de réaction...)

1.1 Grandeurs de réaction

1.1.1 Grandeurs molaires partielles

Pédagogie Se trouverait probablement en pré-requis

Exemple Cas du méthanol et de l'eau, MESPLÈDE, Thermodynamique et Matériaux, p. 15.
Permet de montrer que les volumes ne vont pas se conserver lors du mélange...

1.1.2 Grandeurs de réaction

Pédagogie Se trouverait probablement en pré-requis

1.1.3 État standard de référence

Pédagogie Se trouverait probablement en pré-requis

L'état standard d'un constituant physico-chimique A dépend de la température et de l'état physique de A. La pression est fixée, par convention, à la pression standard $P^\ominus = 1$ bar.

L'état standard de référence **d'un élément chimique** à la température T est l'état standard de son état d'agrégation le plus stable thermodynamiquement à cette température T.

Exemple Le cas du fer :

- de 0 K à 1184 K, l'état standard de référence du fer est Fe_α , cristal pur sous P^\ominus ;
 - de 1184 K à 1665 K, l'état standard de référence du fer est Fe_β , cristal pur sous P^\ominus ;
 - de 1665 K à 1809 K, l'état standard de référence du fer est Fe_δ , cristal pur sous P^\ominus ;
 - de 1809 K à 3145 K, l'état standard de référence du fer est Fe liquide pur sous P^\ominus ;
 - au delà de 3145 K, l'état standard de référence du fer est Fe gaz parfait monoatomique sous P^\ominus ,
- où le fer adopte différentes variétés allotropiques à l'état solide, α , β et δ .

Le cas du carbone : carbone graphite

Le cas de corps purs simple où $T_{\text{éb}} \leq 25^\circ\text{C}$, corps simple diatomique gazeux pour toute température, d'atomicité la plus faible présente en grande quantité (O_2 plutôt que O_3 .)

1.2 Application du premier principe

1.2.1 Adaptation de la thermodynamique physique

1.2.2 Détermination d'une grandeur de réaction

Par calorimétrie

Par utilisation de données tabulées

1.2.3 Température de flamme

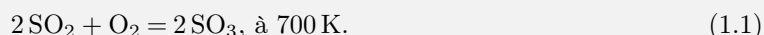
La température de flamme est la température maximale atteinte pour un système si on le laisse évoluer. Cela a bien sûr un intérêt en optimisation de procédés, pour savoir quels matériau choisir pour un réacteur, si la réaction risque de s'emballer...

Le principe est qu'un système physico-chimique est placé dans un réacteur adiabatique. Si la réaction est exothermique, l'énergie libérée par la réaction chimique est absorbée par le système lui-même, qui voit sa température augmenter.

Remarque Même lorsque le réacteur de travail n'est pas adiabatique, on peut en général considérer que la rapidité de la réaction chimique empêche les transferts thermiques avec le milieu extérieur et que c'est toujours le système lui-même qui absorbe l'énergie libérée par la réaction chimique.

Exemple

- Exemple dans la fiche de Manon LECONTE : combustion du méthane.
- Oxydation du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre par l'oxygène de l'air :



Calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\ominus(298)$ et la comparer à $\Delta_r H^\ominus(700) = 201 \text{ kJ mol}^{-1}$.
On trouve $\Delta_r H^\ominus(298) = -198 \text{ kJ mol}^{-1}$. La différence est faible, on prend en général ces valeurs égales à toute température d'une certaine gamme, c'est l'approximation d'ELLINGHAM.

On part d'un système contenant 10 moles de SO_2 , 10 moles de O_2 et 40 moles de N_2 . À 700 K, on obtient à l'équilibre 9 moles de SO_3 . Déterminer la température finale du système.

On donne :

	$\text{SO}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{SO}_3(\text{g})$	$\text{N}_2(\text{g})$
C_P^\ominus en $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	39,9	29,4	50,7	29,1
$\Delta_f H^\ominus$ en kJ mol^{-1}	-297	–	-396	–

On trouve l'avancement, de 4.5 mol, puis la température de flamme, de 1197 K.

Remarque Sur l'approximation d'ELLINGHAM, on dit qu'on ne tient pas compte de l'influence de la température sur l'enthalpie standard de formation et sur l'entropie standard de formation, MESPLÈDE, Thermodynamique et Matériaux, p. 45.

Mène à une variation affine en fonction de la température de l'enthalpie libre de réaction.

Pour au delà, voir relations de KIRCHHOFF, MESPLÈDE p. 57.

Conclusion

Le premier principe permet de déterminer des grandeurs thermodynamiques ou de calculer la température du système physico-chimique à l'état final, connu ou facilement accessible. Il s'agit d'un principe de conservation, qui ne donne cependant pas d'information sur le devenir d'un système, c'est à dire sur l'évolution de celui-ci. Dans la suite, on s'intéresse à l'application du second principe de la thermodynamique en chimie ainsi qu'à l'étude des équilibres chimiques.

Réflexion sur d'autres formulations

Un titre analogue serait « Grandeurs de réaction » ou « Utilisation de grandeurs de réaction ». Dans le cas du premier titre, les éléments imposés pourraient être :

- Loi de HESS
- Changement d'état
- Température de flamme
- Relation de GIBBS-HELMOLTZ
- Lien entre grandeur standard de réaction et grandeur de réaction
- Relations de KIRCHHOFF

Lorsque l'élément imposé est « Loi de KIRCHHOFF », on peut proposer le plan suivant :

- Introduction des grandeurs de réaction

- (a) Lien entre grandeur de réaction et avancement
Faire la démonstration permettant l'identification sur l'enthalpie. Généraliser pour toute fonction d'état.
- (b) Dépendance en pression et en température
État standard et grandeur de réaction standard.
Relation de KIRCHHOFF, $\frac{d\Delta_r H^\ominus}{dT} = \Delta_r C_p^\ominus$ et $\frac{d\Delta_r S^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_r C_p}{T}$.

Remarque Ici, on peut *a priori* ne parler des grandeurs standard qu'après avoir écrit les relations de KIRCHHOFF, mais la littérature ne semble ne les écrire que pour les grandeurs standard...

2. Détermination des grandeurs de réaction
- (a) État standard, grandeur standard...
- (b) Exploitation des grandeurs tabulées, loi et cycle de HESS
- (c) Détermination expérimentale : température de flamme et calorimétrie