

LC 20 – APPLICATION DU PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE À LA RÉACTION CHIMIQUE

8 janvier 2019

Ramborghi Thomas & Lagoin Marc

Niveau : CPGE

Commentaires du jury

- nouvelle leçon !

Bibliographie

- ♣ *Des expériences de la famille acide base. Réussir, exploiter et commenter 50 manipulations de chimie p190, Cachau-Herreillat, Danielle* → Pour l'expérience calorimétrique
- ♣ *site internet : <http://www.rsc.org/learn-chemistry/resource/res00000739/endothemic-solid-solid-reactions>* → Pour l'expérience qualitative
- ♣ *site internet de Martin Vérot : <http://agregationchimie.free.fr/>* → Pour le contenu théorique

Prérequis

Expériences

- thermodynamique physique (CPGE 1^{ère} année) : isobare, fonction d'état, enthalpie, le 1^{er} principe, notion de transfert thermique, capacité calorifique
 - schéma de Lewis
 - équation chimique
- ♣ Expérience qualitative du mélange d'hydroxyde de baryum et de Chlorure d'ammonium
 - ♣ Expérience du dosage calorimétrique de l'acide phosphorique par la soude

Table des matières

1 Premier principe en chimie	2
1.1 Énoncé et quelques rappels	2
1.2 Expérience qualitative	3
1.2.1 Matériel	3
1.2.2 Produits	3
1.2.3 Mode opératoire	3
1.2.4 interprétation :	4
2 Détermination de l'enthalpie de transformation et application à la température de flamme	4
2.1 Enthalpie standard de formation et cycle de Hess	4
2.2 Enthalpie standard de dissociation de liaison. (grandeur moyenne, autre chemin fictif)	5
2.3 Calcul de la température de Flamme On connaît ΔH on trouve ΔT	5
3 Calorimétrie	6
3.0.1 Matériel	6
3.0.2 Produits	6
3.0.3 Mode opératoire	6
3.1 Aspect théorique :	7

Introduction

La thermodynamique est une branche de la physique qui s'intéresse aux échanges d'énergie entre un système et le milieu extérieur sous forme de travail et de chaleur. Sa compréhension permis l'amorçage de la première révolution industrielle avec notamment la création de moteur permettant la fabrication de locomotives. Cette discipline se structure autour de 4 grands principes. Nous nous intéresserons dans cette leçon au premier d'entre eux qui est un principe de conservation de l'énergie. Plus précisément, nous allons voir certaines applications de ce dernier aux réactions chimiques. En voici une formulation : lors d'une transformation d'un système thermodynamique entre un état initial E_i et un état final E_f , il existe une grandeur extensive, appelé énergie interne, qui possède une valeur constante si le système est isolé. Dans le cas contraire, la variation de cette fonction d'état est égale à la quantité de chaleur et au travail échangés entre le système et le milieu extérieur.

1 Premier principe en chimie

1.1 Énoncé et quelques rappels

Avant de donner une formulation équivalente de ce principe plus adéquate pour les études en chimie, nous devons commencer par rappeler/définir quelques concepts.

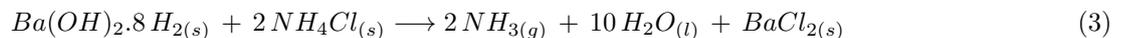
Si la transformation est réalisée à pression constante (système en contact avec un pressostat), il est utile de définir une nouvelle fonction d'état appelée enthalpie de variable naturelle P, S, n_1, \dots, n_N (ce qui revient à un changement de variable) :

$$H = U + PV \quad (1)$$

La chimie étudiant des transformations dans lesquelles des réactions ont lieux, modifiant ainsi les différentes quantités de matières présentes dans le système, nous introduisons également une grandeur appelé avancement ξ :

$$d\xi = \frac{dn_i}{d\bar{\nu}_i} \quad (2)$$

Pour la réaction :



nous écrivons ainsi :

$$\xi(t) = \frac{\text{NH}_4\text{Cl}(t) - \text{NH}_4\text{Cl}(0)}{-2} = \frac{\text{BaCl}_2(t) - \text{BaCl}_2(0)}{1} \quad (4)$$

Il est ici pertinent de voir comment évolue nos différentes fonctions thermodynamiques au cours de la réaction. Cette caractérisation se fait à l'aide des grandeurs de réactions. L'enthalpie standard de réaction s'écrit :

$$\Delta_r H = \left. \frac{dH}{d\xi} \right|_{T,P} = \sum_i \bar{\nu}_i \left. \frac{\partial H}{\partial n_i} \right|_{T,P,n_j \neq n_i} \quad (5)$$

Elle nous donne des informations cruciales sur l'évolution du système. Par exemple si $\Delta_r H > 0$ la réaction sera endothermique et de l'énergie devra lui être fournis pour qu'elle est lieux alors que si $\Delta_r H < 0$ elle sera exothermique et libérera de l'énergie ; ce qui influencera notamment le choix de la verrerie.

Nous pouvons à présent réécrire le premier principe comme la somme de trois termes :

- un terme (1) correspondant à l'énergie produite (ou consommée) au cours de la (des) réaction(s) chimique(s)
- un terme (2) correspondant à l'énergie nécessaire pour modifier la température des différents composés chimiques
- un terme correspondant à d'éventuels travaux supplémentaires agissant également sur le système (que nous prendrons nuls par la suite)

Nous considérerons que $\Delta_r H$ ne dépend pas de ξ et que les différentes capacités calorifiques C_p mises en jeu ne dépendent pas de la température. Nous obtenons alors, pour une évolution adiabatique, monobare et une transformation totale, l'équation suivante :

$$\Delta H = \underbrace{\xi \Delta_r H^\circ}_{(1)} + \underbrace{\left(2 C_p^\circ(NH_3(g)) + 10 C_p^\circ(H_2O(l)) + C_p^\circ(BaCl_2(s)) \right)}_{(2)} \Delta T \quad (6)$$

Nota Bene : le symbole \circ signifie que les différents composés sont pris dans leur état standard. Il s'agit de l'état de la substance sous une pression $P = 10^5$ Pa. Ils sont dans un état hypothétique dans lequel les particules n'interagissent pas (pour un gaz, l'état standard est celui du gaz parfait et pour un soluté, il possède un comportement de solution infiniment diluée à une concentration prise à $c = 1 \text{ mol L}^{-1}$). Nous parlerons d'état standard de référence s'il se trouve dans l'état d'agrégation le plus stable (exemple le graphique pour le carbone à température et pression ambiante).

Nous verrons dans la seconde partie 2 méthodes permettant de calculer l'enthalpie standard de réaction.

Notons la puissance de l'équation donnée précédemment. Elle établie un lien entre l'évolution de la température et des données thermodynamiques. Par conséquent si tu connaissons l'évolution de la température (grâce à un simple thermomètre) alors nous pouvons en déduire des informations sur l'évolution du système et donc de l'avancement de la réaction. La mise en application de cette déduction sera l'objet de la troisième partie.

1.2 Expérience qualitative

Objectif : Faire la démonstration d'une réaction endothermique.

1.2.1 Matériel

- Bécher (3)
- Boite de pétri
- Thermomètre (de type thermocouple)
- balance, sabots, baguette en verre pour mélanger.

1.2.2 Produits

- Hydroxyde de Baryum 32 g dans un premier bécher
- Chlorure d'ammonium 10 g dans un deuxième bécher
- Dans la boite de pétri mettre un fond d'eau (quelques gouttes) .Puis un troisième bécher directement dans l'eau. Placer le thermomètre dans le Bécher.

1.2.3 Mode opératoire

On note la température initiale.

On réalise le mélange des deux solides dans le bécher en versant(doucement pour éviter les projections!!) depuis les deux béchers puis on remue avec la baguette en verre.

- (*) Le mélange devient pâteux, il se forme du liquide (H_2O) et une suspension blanche ($BaCl_2$).
- (**) En soulevant le bécher, la boite de pétri devrait y rester collée car le film d'eau sous le bécher devrait avoir gelé.
- (**) Noter la nouvelle température. Elle est inférieure à la température initiale.
- (On peut mettre en évidence la présence d'ammoniac gazeux formé par un test à l'acide chlorhydrique(qui fume en présence d'ammoniac) et à l'odeur)

1.2.4 interprétation :

(*) : La réaction qui se produit est :



Ce qui explique la formation d'eau liquide et d'un solide.

(**) : $\Delta_r H^\circ = +164 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$ mélange Endothermique. ¹

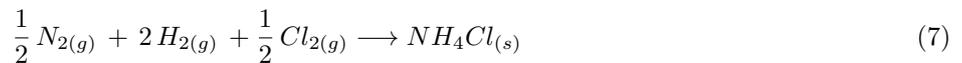
Le fait que la température de l'eau a diminué indique bien que pour une transformation endothermique, il y a un transfert de chaleur négatif : le système cède de l'énergie (chimique) l'extérieur sous forme de chaleur.

2 Détermination de l'enthalpie de transformation et application à la température de flamme

2.1 Enthalpie standard de formation et cycle de Hess

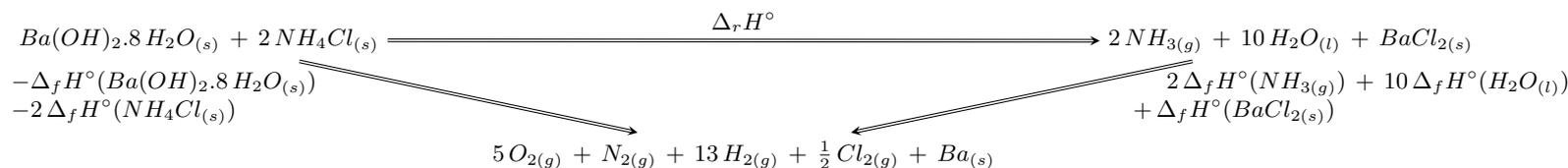
Nous allons à présent donner les deux méthodes de calcul de l'enthalpie de réaction. La première met à profit une des spécificités de l'enthalpie. S'agissant d'une fonction d'état, son évolution ne dépend que de l'état initial et de l'état final. Par conséquent nous pouvons choisir un chemin fictif par lequel la réaction pourrait passer sans que ce soit réellement le cas. Par exemple nous pouvons choisir de réaliser une dissociation des réactifs puis une formation des produits. L'avantage de ce chemin est que les enthalpies standard de formation sont des grandeurs tabulées et par conséquent aux quelles nous avons accès. Cette méthode est appelée cycle de Hess. Avant d'effectuer un exemple, commençons par définir proprement l'enthalpie standard de formation ; ce qui nous évitera de faire un certains nombres d'erreur et justifiera la construction du cycle.

Par définition, cette grandeur correspond à l'enthalpie standard de réaction pour former une môle du composé en question à partir des corps pur simple le constituant pris dans leur état standard de référence. Par exemple, l'enthalpie standard de formation du chlorure d'ammonium $\Delta_f H^\circ(\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)})$ est associée à la réaction :



Nota Bene : nous pouvons remarquer qu'avec une telle définition, l'enthalpie standard de formation d'un corps pur simple dans son état standard est nulle. Ceci peut paraître logique puisque ce dernier se trouve déjà sous cette forme à l'état naturel. Nous n'avons donc pas besoins de le former.

Déterminons maintenant l'enthalpie standard de réaction pour la réaction se produisant dans l'expérience qualitative. Le cycle de Hess correspondant est :



D'où :

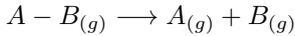
$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= -\Delta_f H^\circ(\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}_{(s)}) - 2\Delta_f H^\circ(\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}) + 2\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3_{(g)}) + 10\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) + \Delta_f H^\circ(\text{BaCl}_2_{(s)}) \\ &= 3345 + 2 \times 314 - 2 \times 46 - 10 \times 286 - 859 = 162\,000 \text{ Jmol}^{-1} \end{aligned} \quad (8)$$

Nous trouvons une valeur positive pour $\Delta_r H^\circ$, ce qui nous indique que la réaction est bien endothermique comme nous aurions pu le prévoir.

¹. certains proposent l'équation $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}_{(s)} + 2\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)} = 2\text{NH}_3_{(g)} + 8\text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ On obtient alors $\Delta_r H^\circ = +135 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$. Comme on reste qualitatif ici, ce n'est pas très important.

2.2 Enthalpie standard de dissociation de liaison. (grandeur moyenne, autre chemin fictif)

L'énergie de liaison correspond à l'énergie sous forme de chaleur à apporter à une molécule diatomique à l'état gazeux pour la dissocier (rupture homolytique) en deux atomes à l'état gazeux selon :



On note $D(A - B)$ la valeur de l'enthalpie de réaction de cette équation. $D(A - B)$ est une grandeur positive. Elle est d'autant plus grande que la liaison est forte. Cependant les énergies de liaisons dans les molécules polyatomiques peuvent dépendre fortement de l'environnement (présence d'atomes électronégatifs...)

La valeur que l'on utilise dans les calculs est donc une **grandeur moyennée** calculée sur plusieurs composés :

Exemple de la liaison $O - H$:

- $H_2O_{(g)} \longrightarrow 2 H_{(g)} + O_{(g)}$ de sorte que $\Delta_r H^\circ = 2 \times D(O - H)$
On trouve $D(O - H) = 492 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 298.15 K
- Mais pour $HO_{(g)} \longrightarrow H_{(g)} + O_{(g)}$ de sorte que $\Delta_r H^\circ = D(O - H)$
On trouve $D(O - H) = 428 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 298.15 K
- Mais en moyenne, on utilise l'enthalpie de liaison : $D_m^\circ(O - H) = 463 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 298.15 K

Bien qu'elle soit définie à 0 K, les données sont tabulées à 298.15 K.

L'enthalpie de liaison permet de calculer l'enthalpie de réaction en utilisant un **chemin fictif**. On propose ici **qui passe par la rupture homolytique de toutes les liaisons vers les atomes en phase gaz** à 298.15 K.

Ainsi, pour la combustion de l'éthane² : $H_3C - CH_3_{(g)} + \frac{7}{2} O_{2(g)} = 2 CO_{2(g)} + 3 H_2O_{(g)}$
qui revient à

- briser 6 $C - H$, 1 $C - C$ et $\frac{7}{2} O = O$
- créer 2 $\times 2 C = O$ et 3 $\times 2 H - O$

$$\Delta_r H^\circ(298, 15 \text{ K}) = 6 D_m^\circ(C - H) + D_m^\circ(C - C) + \frac{7}{2} D_m^\circ(O = O) - 2 \times 2 D_m^\circ(C = O) - 3 \times 2 D_m^\circ(H - O) \quad (9)$$

On trouve : $\Delta_r H^\circ(298, 15 \text{ K}) = -1367 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

En utilisant les enthalpies de formation, on trouve : $\Delta_r H^\circ = -1516 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

- Résultat approché à cause des moyennes.
- **Il faut passer tous les composés à l'état gazeux si nécessaire**
- **Il faut d'abord chercher les structures de Lewis...**
- $D_m^\circ(C = O) \neq 2 \times D_m^\circ(C - O)$

2.3 Calcul de la température de Flamme On connaît ΔH on trouve ΔT

La température de flamme est la température maximale atteinte lors d'une **transformation adiabatique isobare**³

On dessine un bécher fermé. On fait l'hypothèse que

(1) $\Delta_r H^\circ$ ne dépend pas de l'avancement ξ . Pour le système total initialement à T_0 maintenu à P° , on a :

$$\Delta H = 0 = C_p^\circ \Delta T + \xi \Delta_r H^\circ \quad (10)$$

Si i correspond à chaque constituant du système :

$$-\xi \Delta_r H^\circ = \left(\sum_i C_{p_i}^\circ n_i \right) \Delta T \quad (11)$$

où $C_{p_i}^\circ$ et n_i sont respectivement les capacités calorifiques standard et quantité de matière du constituant i .

2. écrire en formule développée est plus pédagogique

3. On définit aussi la température d'explosion comme la température maximale atteinte lors d'une transformation adiabatique isochore.

Hélas, il est bien complexe de calculer directement la partie droite de l'égalité. Pour cela, on utilise le cycle :

État initial → Réaction → **Équilibre chimique** → chauffage du milieu → **État final**

(2) On suppose que l'avancement est l'avancement maximal : $\xi = \xi_{max}$

Application : Température de Flamme : brûler 1 mol d'éthane avec O_2 en proportions stoechiométriques. On se trouve dans l'air à 20/80⁴. On a $\Delta_r H^\circ = -1516.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

On considère la réaction totale donc $\xi = \xi_{max} = 1 \text{ mol}$. Donc 1516 kJ de chaleur sont produits par la réaction servent à chauffer le milieu.

On a alors dans le milieu $2CO_{2(g)}$, $3H_2O_{(g)}$ et surtout (!!) $4 \times \frac{7}{2} N_{2(g)}$ (en mol)⁵

Donc, on trouve au total $\Delta T = 2.7 \cdot 10^3 \text{ K}$. Donc, si on part à 300 K, on atteint $3.0 \cdot 10^3 \text{ K}$. **Il s'agit d'une limite haute, expérimentalement on ne l'atteint pas à cause notamment des fuites thermiques.**

3 Calorimétrie

Objectif : Faire la démonstration d'un dosage calorimétrique et détermination de $\Delta_r H_1^\circ$ de la première acidité de l'acide Phosphorique.

3.0.1 Matériel

- Vase DEWAR
- Sonde de température (une deuxième)
- Burette de 25 mL ($\times 2$)
- balance, sabots, baguette en verre pour mélanger.
- béchers

3.0.2 Produits

- Hydroxyde de Sodium à 7.5 mol/L⁶
- Acide Phosphorique à 7.5 mol/L⁷
- Acide Chlorhydrique à 1.0 mol/L⁸.
- BBT Bleu de Bromo-Thymol

D'abord on dilue un peu de soude (dilution par facteur 5 : pipette jaugée 5 mL dans fiole jaugée de 50 mL). On titre⁹ alors 20 mL de NaOH diluée, par HCl par colorimétrie avec **BBT** comme indicateur.

3.0.3 Mode opératoire

Tout se fait sous la hotte !! Dans le DEWAR, On verse 90 mL d'eau distillée (pipette jaugée) et 10 mL d'acide Phosphorique. On ferme avec un bouchon à deux trous. On insère dans l'un des orifices la sonde thermométrique. L'autre est en dessous d'une burette de 25 mL dans laquelle on a versé la soude concentrée. Faire le zéro juste avant de commencer à l'aide d'un bécher poubelle.

Toutes les 30 s, on verse par 1 mL la soude. On attend 20 s après ajout pour lire la température¹⁰.

En préparation, on aura bien entendu tracé la courbe complète. Attention, il faut aller jusqu'à 40 mL et nos hypothèses sur C_p deviennent très osées.

4. 20% O_2 et 80% N_2

5. Soit $C_p = 561.4 \text{ kJ/K}$

6. la dissolution doit se faire patiemment. On peut prendre 30 g de NaOH solide à dissoudre dans une fiole jaugée de 50 mL

7. solutions très concentrées car on veut beaucoup de chaleur dégagée et négliger l'ajout de la soude pour C_p

8. Sa concentration doit être bien connue

9. On trouve $V_{eq} \approx 14.2 \text{ mL}$

10. **Attention, il est absolument primordial que la régularité ajout-mesure de T soit conservée au long de l'expérience**

3.1 Aspect théorique :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Où pour rappel :

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

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

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

On s'attend donc à trouver :

- $\Delta_f H_1^\circ \approx 57\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $\Delta_f H_2^\circ \approx 49\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $\Delta_f H^\circ_{o_3} \approx 18\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

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

Conclusion

Dans cette leçon, on a vu plusieurs applications aux transformations chimiques du premier principe de la thermodynamique. On a considéré les réactions quantitatives. Mais on sait que ce n'est pas toujours le cas. Cependant, pour prévoir les équilibres, il nous faut introduire la grandeur entropie et le second principe qui donne des conditions d'équilibre.

Annexe

Données

Expérience qualitative

Compound	$\Delta H_f^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$S^\circ / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O(s)}$	-3345	427
$\text{NH}_4\text{Cl(s)}$	-314	95
$\text{NH}_3(\text{g})$	-46	192
$\text{H}_2\text{O(l)}$	-286	70
$\text{BaCl}_2(\text{s})$	-859	124
$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O(s)}$	-1460	203

d'après "58 Endothermic solid-solid reactions" from RSC Adencing the Chemical Sciences

Quelques Energies de liaisons, combustion de l'éthane

	C-H	C=O	O-H	C-C	O=O
$\Delta_f H$ (kJ/mol)	420	805	460	350	498

wikipédia.org

d'après

Calorimétrie

Corps pur	$\text{CO}_{2(\text{g})}$	$\text{N}_{2(\text{g})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{v})}$
$C_p(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	$32,2 + 2,3 \cdot 10^{-2} T$	$28,3 + 2,5 \cdot 10^{-3} T$	$59,7 + 2,3 \cdot 10^{-2} T$	$33,6 + 4,2 \cdot 10^{-3} T$

$$\Delta_{\text{com}} H^\circ(\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})) = -1560 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}) = -44 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

d'après Lycée Camille Pissarro Année 2007 ? 2008

Expérience qualitative

$Ba(OH)_2$ Hydroxyde de Barium

- Corrosif : détruit les tissus vivants. **Lunettes blouse gants hotte**
- $DVS = 50 \text{ mg/m}^3$
- Ne pas mélanger avec des acides

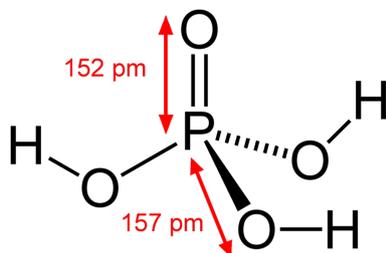
NH_4Cl Chlorure d'ammonium

- irritant : **Lunettes blouse gants hotte**

Calorimétrie

H_3PO_4 Acide Phosphorique

à 25° : $pK_{a1} = 2,148$; $pK_{a2} = 7,198$; $pK_{a3} = 12,319$



-
- Très corrosif : **Lunettes blouse gants, hotte**
Graves brûlures oculaires brûle mais n'est pas absorbé par l'organisme. Très visqueux si très concentré alors il est difficile à rincer.
- Rincer à l'eau froide pendant dix minutes environ si contact.

$NaOH$ hydroxyde de Sodium / Soude

- irritations : Gros danger pour les yeux (saponification).