

# CC 21 : Application du premier principe à la chimie.

\* Niveau : NP.

\* Programme :

Notions et contenus	Capacités exigibles
<b>8.1 Application du premier principe à la transformation chimique</b>	
État standard. Enthalpie standard de réaction. Enthalpie standard de changement d'état. Enthalpie standard de formation, état standard de référence d'un élément. Loi de Hess.	Déterminer l'enthalpie standard de réaction à l'aide de tables de données thermodynamiques ou de la loi de Hess.
Effets thermiques pour une transformation isobare : <ul style="list-style-type: none"><li>- transfert thermique causé par la transformation chimique en réacteur isobare isotherme (relation <math>\Delta H = Q_p = \xi \Delta_r H^\circ</math>) ;</li><li>- transformation chimique exothermique ou endothermique.</li></ul>	Prévoir le sens du transfert thermique entre le système en transformation chimique et le milieu extérieur.  Évaluer la température atteinte par un système siège d'une transformation chimique supposée isobare et réalisée dans un réacteur adiabatique.  <b>Mettre en œuvre une démarche expérimentale mettant en jeu des effets thermiques d'une transformation chimique.</b>

\* Références : [1] FOSSET, "Chimie tout-en-un, NP"  
[2] JFLN, "La chimie expérimentale - 1 - Chimie générale."

## \* Plan :

### I) Application du premier principe.

- 1) Enthalpie de réaction.
- 2) Etats standards.

### II) Détermination de l'enthalpie de réaction.

- 1) Approche expérimentale.
- 2) Loi de Hess.
- 3) Application: température de flamme.

- Prérequis :
  - Thermodynamique
  - Transformations chimiques.
  - Avancement

- Accroche : Expérience qualitative,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl}$  et bicarbonate de soude + vinaigre  $\Rightarrow$  la température du système est modifiée.
  - |||  $\hookrightarrow$  Insister sur la notion de système, bien les définir à chaque fois.

- Problématique : Comment quantifier les échanges d'énergie lors d'une transformation chimique ?

## 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 réaction, 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,  $\Delta_r H_r$  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

*Donner des exemples !!!*

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  $\Delta_r H_r(T)$  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  $\Delta T$  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 :

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



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 comeme 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.

**Température de flamme**

La modélisation des transferts thermiques lors d'une réaction chimique permet de proposer un modèle qui estime la température qui peut être atteinte lors d'une combustion. On parle alors de **température de flamme**. Le modèle le plus simple qui sera adopté ici consiste à admettre que le transfert thermique dû à la réaction chimique est cédé aux produits de la réaction. Globalement, le **réacteur** est supposé **adiabatique**, la réaction chimique choisie pour action. Globalement, le réacteur est supposé exothermique et le transfert thermique sert à chauffer atteindre des températures élevées des réactifs en excès qui n'ont pas réagi). les produits de la réaction (et aussi éventuellement les réactifs en excès des cas usuels de combustion), la variation d'enthalpie s'identifie au transfert thermique à pression constante. Pour l'ensemble supposé adiabatique, cette variation d'enthalpie est donc nulle et est la somme de deux contributions :

- la variation d'enthalpie due à la réaction chimique, soit avec les approximations effectuées,  $\xi_{\max} \Delta_r H^\circ$  ;
- la variation d'enthalpie des produits qui passent de la température initiale  $T_i$  à la température finale  $T_f$ , qui est la température de flamme.

Ceci revient à effectuer formellement la transformation en suivant les deux branches d'un cycle thermodynamique :

- d'abord la réaction chimique qui se déroule à la température initiale  $T_i$  et à pression constante, ce qui justifie l'emploi de la fonction enthalpie pour calculer le transfert thermique ;
- 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 (voir figure 4.1).

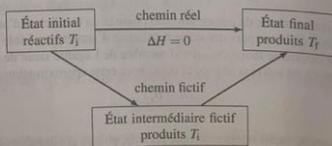


FIGURE 4.1 – Cycle thermodynamique utilisé pour calculer une température de flamme

**Exercice résolu**

**Calcul de la température de flamme pour un chalumeau oxyhydrique**

Calculer, à l'aide du modèle adiabatique de flamme, la température de flamme atteinte lors de la combustion d'un mélange stoechiométrique de dioxygène et de dihydrogène gazeux (la réaction est supposée totale) initialement pris à  $T = 298 \text{ K}$ . Reprendre le calcul dans le cas où le dioxygène est remplacé par de l'air et le dioxygène est toujours en proportion stoechiométrique. Commenter les résultats obtenus.

Données :

- enthalpie standard de la réaction  $(\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g}))$  à  $T = T_0 = 298 \text{ K}$  :  $\Delta_r H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = -241,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;
- capacités thermiques molaires standard à pression constante  $(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$  :  $C_{p,m}^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = 33,6$  ;  $C_{p,m}^\circ(\text{N}_2(\text{g})) = 29,1$  ;
- l'air est constitué de 20 % de dioxygène et de 80 % de diazote (en mol).

Réponse :

Dans le cas où seule l'eau est présente en fin de réaction, en utilisant le raisonnement présenté dans le cours, nous obtenons l'équation donnant la température de flamme, soit :

$$241,8 \cdot 10^3 = 33,6 \cdot (T_f - 298) \quad \text{soit} \quad T_f = 7490 \text{ K.}$$

Le caractère adiabatique se traduit par la relation :

$$0 = \xi_{\max} \Delta_r H_{T_i}^\circ + \int_{T_i}^{T_f} \sum_j n_j C_{p,m,j}^\circ dT.$$

⚠ La somme  $\Sigma$  porte sur toutes les espèces chimiques restant en fin de réaction (d'où la notation de l'indice) : les produits formés mais aussi éventuellement le (ou les) réactif(s) en excès qui restent en fin de réaction chimique ou des composés inertes qui ne participent pas. C'est le cas du diazote si on effectue une oxydation par le dioxygène quand celui-ci est apporté par l'air.

Avec l'hypothèse de capacités thermiques à pression constante indépendantes de la température, la relation devient :

$$0 = \xi_{\max} \Delta_r H_{T_i}^\circ + (T_f - T_i) \cdot \sum_j n_j C_{p,m,j}^\circ.$$

Ce modèle sommaire surestime de façon notable les températures effectivement obtenues dans les flammes courantes.

⚠ Ce type de relation ne concerne que les cas « simples » où n'intervient pas, par exemple, de changement d'état.

Attention, il ne s'agit pas d'apprendre par cœur le résultat du cours mais il faut être capable de l'établir à nouveau. Il ne s'agit pas d'appliquer une formule toute prête.

Cette température est trop élevée pour que les hypothèses faites soient vérifiées : l'eau et les autres molécules éventuellement présentes se dissocient dans ces conditions de température et de pression et la matière portée à une telle température perd de façon notable de l'énergie par rayonnement. Dans le cas où le réactif dioxygène est apporté par l'air, il y a avec la demi-mole de dioxygène nécessaire pour la combustion d'une mole de dihydrogène, deux moles de diazote qui ne réagissent pas. En fin de réaction, il y aura une mole d'eau formée et deux moles de diazote qui seront chauffées par l'apport thermique de la réaction de combustion. La nouvelle température finale  $T_f'$  est donc définie par :

$$241,8 \cdot 10^3 = (33,6 + 2 \cdot 29,1) \cdot (T_f' - 298) \quad \text{soit} \quad T_f' = 2930 \text{ K.}$$

Cette température, quoique toujours très élevée, est plus réaliste. Notons l'intérêt de ces calculs précédents : ils permettent de comprendre pourquoi, lorsque des températures élevées sont recherchées, il est préférable d'utiliser les réactifs en proportions stoechiométriques, sans autres espèces chimiques présentes (d'où l'emploi de deux bougies d'alimentation dans les chalumeaux performants). Dans le cas où la réaction chimique exothermique sert à assurer une élévation de température, le bilan d'énergie doit tenir compte de la présence des corps à chauffer.