

# LC-14- Application du premier principe de la thermodynamique à la réaction chimique (CPGE)

Maud, Maxime

12 juin 2022

## 1 Pré-requis

- Etat standard de référence
- Fonctions thermodynamiques
- Premier principe de la thermo
- Bilan d'énergie
- Dérivées partielles
- Incertitudes

## Références

- [1] Bruno Fosset, Jean-Bernard Baudin, and Frédéric Lahitète. *Chimie tout-en-un : MP-PT*. J'intègre tout-en-un. Dunod, Paris, 2014.
- [2] Pierre Grécias and Stéphane Rédoglia. *Compétences prépas : MP, MP\*, PT, PT\* Chimie*. Tec et Doc, Lavoisier, 2014.
- [3] Pierre Grécias and Stéphane Rédoglia. *Performances concours : PC, PC\* Chimie*. Tec et Doc, Lavoisier, 2014.
- [4] Jean-François Le Maréchal and Bénédicte Nowak-Leclercq. *La chimie expérimentale : CAPES et agrégation de sciences physiques. 1. Chimie générale*. Sciences sup Chimie. Dunod, Paris, 2004.

## Table des matières

<b>1</b>	<b>Pré-requis</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Caractérisation thermodynamique d'un réaction</b>	<b>2</b>
2.1	Premier principe de la thermodynamique . . . . .	2
2.2	Etats standards . . . . .	4
<b>3</b>	<b>Détermination des enthalpies standard de réactions</b>	<b>5</b>
3.1	Mesure expérimentale : calorimétrie . . . . .	5
3.2	Cycles et loi de Hess . . . . .	6
3.2.1	Loi de Hess . . . . .	6
3.2.2	Cycles, température de flamme . . . . .	6
3.3	Conclusion : . . . . .	7

## Introduction

### Introduction pédagogique

La transformation de la matière a été abordée au début de la classe de MPSI (changement d'état), donc ils ont déjà vu que les transferts thermiques peuvent être à l'origine de transformations physiques, ici, on va donc voir les transferts thermiques dans le cadre des transformations chimiques. La leçon aborde les transferts thermiques d'un système engagé dans une transformation chimique.

#### Objectifs pour les profs

- premier principe de la thermo déjà vue en classe de physique
- insister sur les conventions prises, ie. elles sont prises pour le système donc une perte d'énergie de sa part et une libération d'énergie vers l'extérieure (cela peut prêter à confusion)
- différencier les différentes grandeurs caractéristiques introduites :  $\Delta_r H, \Delta_r H^\circ, \Delta H$ , etc
- comprendre en quoi les approximations faites permettent de rendre compte de la réalité expérimentales (pourquoi on se met à T,P fixées)
- faire comprendre que  $\Delta_r H$  dépend de l'équation de réaction dont le sens dans lequel elle est écrite!

#### Objectifs pour les élèves

- confronter des grandeurs calculées à des mesures expérimentales
- Déterminer l'enthalpie standard de réaction à l'aide des valeurs tabulées
- Prévoir le sens du transfert thermique entre le système en transformation chimique et le milieu extérieur.
- Evaluer la température atteinte par un système siège d'une transformation chimique supposée isobare et réalisée dans un réacteur adiabatique

### Introduction générale

Vous avez déjà pu voir l'influence des échanges thermiques entre un système et l'extérieur dans le cadre des changement d'état des corps purs i.e sans réactions chimiques. Cette leçon va porter sur les échanges thermiques lors des réactions chimiques.

#### Manip' intro

[4] p.257. On mélange de la soude et de l'acide dans un bêcher avec un thermocouple on atteste de l'élévation de la température dans l'enceinte. On montre la [vidéo](#) qui illustre une réaction endothermique. (l'accélérer un peu peut-être)

On se rend compte qu'il y a échange d'énergie entre le système chimique et l'extérieur lors de la réaction chimique. L'objectif de cette leçon est de modéliser ces échanges thermiques avec l'extérieur de les quantifier expérimentalement et de comparer ces données expérimentales avec le modèle théorique développer par la thermochimie.

## 2 Caractérisation thermodynamique d'un réaction

[1], [2] et [3]

### 2.1 Premier principe de la thermodynamique

Ici, on fait un rapide rappel de cours de physique sur le *premier principe*. Le **premier principe** traduit la conservation de l'énergie. Il postule l'existence 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 :

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

- $E_{\text{cin}}$  désigne l'énergie cinétique macroscopique du système
- $E_{\text{pot}}$  désigne l'énergie potentielle macroscopique du système. C'est, par exemple, l'énergie potentielle de gravitation
- $U$  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  $U$  i.e. énergie potentielle et cinétique constante au cours de notre étude. Le premier principe de la thermo s'exprime donc sous la forme :  $\Delta U = W + W' + Q$  avec  $W$  le travail des force de pression,  $W'$  le travail des autres forces (pression exclues),  $Q$  les transferts thermiques. On suppose pour la suite que  $W' = 0$ . Au laboratoire, on travaille généralement à pression extérieure (au système) constante. On se place donc dans cette hypothèse pour la suite. On a alors l'expression des forces de pression qui s'exerce sur le système qui s'exprime

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

On a alors l'expression de l'énergie interne qui nous donne :

$$\Delta U = Q - P_{\text{ext}} \Delta V$$

De plus à l'instant initial et final, le système est à l'équilibre avec l'extérieur donc la pression de notre système à l'instant initial et finale est égale à la pression extérieure telle que

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

On retrouve alors l'expression de l'enthalpie  $H = U + PV$  qui est donc **la fonction d'état pertinente** pour étude **des transformations isobares/ monobares**.

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.

### Différentielle de H

Pour une évolution à pression constante, on peut réécrire la différentielle de  $H$  à l'aide **des variables de Gibbs** [2] :

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

On rappelle que l'on se place à pression constante donc **le second terme est nul**. On note par la suite **l'enthalpie molaire partielle** :

$$H_{m,i} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T, n_j}$$

Si on suppose que la composition chimique du système n'évolue que selon une unique réaction  $\sum_i \nu_i A_i = 0$ . (On rappelle que  $\nu_i$  représente le coefficient stoechiométriques de l'équation de réaction, il est compté positivement pour les produits et négativement pour les réactifs.) Donc notre cas introductif, l'équation de réaction est la suivante



Les variations de quantités de matières des produits et des réactifs ne sont pas indépendantes. On peut donc relier les quantités de matière à l'avancement chimique de la réaction. Pour chaque constituant  $i$ ,  $dn_i = \nu_i d\xi$ . En effet, dans notre cas, on a :

$$dn(\text{H}_3\text{O}^+) = -d\xi$$

$$dn(\text{H}_2\text{O}) = 2d\xi$$

. On obtient alors, pour P constant :

$$dH = C_P dT + \sum_i \nu_i H_{m,i} d\xi$$

### Remarque

Le changement de variable entre  $n_i$  les quantité de matière est  $\xi$  correspond au passage **des variables de Gibbs aux variables de De Donder**.

### Définition

On définit l'**opérateur de Lewis**, noté  $\Delta_r$  pour enthalpie  $H$  :  $\Delta_r H = \left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i \nu_i H_{m,i}$ .

Il s'agit d'une grandeur de réaction que l'on appelle dans notre cas l'**enthalpie de réaction**. Elle représente l'énergie d'origine chimique reçue par le système au cours de la transformation par mole d'avancement. On peut aussi voir  $\Delta_r H$  comme la **variation virtuelle de la fonction  $H$  selon la réaction chimique pour une variation d'avancement d'un unité, les paramètres  $P, T$  et composition étant figée** [2].

Finalement, la variation élémentaire d'enthalpie est :

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

### Important

Il faut bien insister ici que  $\Delta_r H$  est défini pour un équation de réaction donnée étant donnée que le signe des coefficients stoechiométriques interviennent dans son expression.

En effet dans notre cas, on aurait :  $\Delta_r H = 2H_{m,H_2O} - H_{m,H_3O^+} - H_{m,HO^-}$

.  $\Delta_r H$  est définie algébriquement **dans le sens de la réception**, ce qui nous permet de distinguer deux types de réactions en considérant notre système isolé donc  $dH = 0$  :

- **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. (cf. expérience intro en vidéo)

### Transition

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

## 2.2 Etats standards

*Ici, on part du principe que les états standards on déjà été vu donc on va avoir plein de questions dessus après... faut être blindé, on peut aller voir ce livre [3].*

- L'état standard d'un constituant à la température  $T$  correspond à ce constituant dans un état physique défini, à la température  $T$ , et soumis à une pression standard de  $P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
- Les conventions pour l'état physique standard d'un constituant sont les suivantes :

Etat physique du constituant à $T$	Etat physique standard à $T$
Constituant gazeux pur ( $P$ ) ou dans un mélange ( $P_i$ )	Constituant pur sous $P^\circ$ se comportant comme un gaz parfait
Constituant à l'état condensée (solide ou liquide) pur ou dans un mélange	Constituant pur dans le même état, à la pression $P^\circ$
Solvant (liquide)	Solvant pur à l'état liquide à la pression $P^\circ$
Soluté	Soluté à la concentration $C^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , à la pression $P^\circ$ , se comportant comme à dilution infinie (par d'interactions entre particules de soluté)

- Le système chimique standard, évoluant selon la réaction chimique standard, ne met en jeu que des constituants dans leur état standard.

- Etat standard de référence d'un élément à la température  $T$  : état standard de son état d'agrégation le plus stable à cette température  $T$ .

Ces approximations permettent de **s'affranchir de la dépendance en pression** et de supposer que les constituants sont dans leur état standard.

On peut alors approximer l'enthalpie de réaction  $\Delta_r H(T, P)$  à l'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H(T, P^\circ)$  qui s'écrit usuellement  $\Delta_r H^\circ(T)$ . Il se nomme enthalpie standard de réaction.

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

On peut montrer que la variation de  $\Delta_r H^\circ(T)$  en fonction de la température est **le plus souvent très faible par rapport à  $\Delta_r H^\circ(T)$  à  $T=298\text{ K}$** . On fait donc une dernière approximation.

#### Approximation d'Ellingham

En l'absence de changement d'état, les capacités thermiques standard sont indépendantes de la température : c'est l'approximation d'Ellingham.

#### Remarque

Par un calcul que nous ne détaillerons pas ici (mais là [3]), on a pour notre cas introductif  $\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T = 298\text{K}) + \Delta T (2C_p^\circ(\text{H}_2\text{O}) - C_p^\circ(\text{H}_3\text{O}^+) - 2C_p^\circ(\text{HO}^-))$  (rmq = le terme entre parenthèse s'appelle la capacité thermique de réaction, c'est HP).

Pourquoi on peut négliger ce terme? parce que les  $C_p^\circ$  s'exprime en  $J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  alors que  $\Delta_r H^\circ(T)$  en  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

En intégrant l'équation obtenue, on a :

$$\Delta H = C_p^\circ \Delta T + \Delta_r H^\circ(T) \xi_f = Q$$

Le premier terme représente l'énergie nécessaire à l'élévation de température du système de  $\Delta T$  et le second l'énergie libéré par la réaction chimique.

On remarque que, à  $T$  constante :

- si  $\Delta_r H^\circ > 0$  alors  $Q > 0$  : le système reçoit de l'énergie thermique de l'extérieur, la réaction est dite endothermique (calculer pour l'exp d'intro).
- si  $\Delta_r H^\circ < 0$  alors  $Q < 0$  : le système donne de l'énergie thermique à l'extérieur, la réaction est dite exothermique (ex : liquéfaction de la vapeur d'eau  $\Delta_{r,liq} H^\circ = 40,65\text{kJ/mol}$ ).

## 3 Détermination des enthalpies standard de réactions

On a défini des grandeurs thermodynamiques caractéristiques des réactions, elles permettent de quantifier les échanges thermiques au sein du système, voyons maintenant comment les déterminer quantitativement.

### 3.1 Mesure expérimentale : calorimétrie

On s'est donné une fonction d'état  $H$  qui est pertinente pour des réactions faites à pression constante, servons-nous en avec une mesure calorimétrique : regarder comment évolue la température d'un mélange de soude et d'acide chlorhydrique concentrés.

#### Expérience

**Référence :** [4] p257 et ce BUP

**Matériel, description :**

On ajoute petit à petit de la soude dans un volume donné  $V_0$  d'acide chlorhydrique. On mesure alors les élévations de température  $\Delta T$  créées par chaque ajout. On trace alors  $\Delta T$  en fonction du volume ajouté  $V$ . Les calculs sont faits dans le protocole du livre. Pour rendre la manip quantitative faut traiter les dérivées en température : donc mesurer la masse en eau du calorimètre (cf [4] p252). Et traiter les incertitudes. **Remarque :** il faut faire bcp plus de points que ce que propose le livre parce que sinon on a de trop fortes incertitudes de la régression.

## 3.2 Cycles et loi de Hess

### 3.2.1 Loi de Hess

Une autre méthode pour obtenir les valeurs de enthalpies de réactions est d'utiliser des valeurs tabulées pour des réactions de références. C'est le cas pour la réaction standard de formation  $\Delta_f H^\circ$  :

#### Définition

L'enthalpie molaire standard de formation  $\Delta_f H^\circ$  d'un composé est une quantité associée, à la température  $T$ , à la réaction de formation d'une mole de ce composé à partir de ses éléments constitutifs pris dans leur état standard de référence à la température considérée  $T$ .

En appliquant cette définition au cas d'un corps simple, dans un état standard de référence à  $T$ ,  $\Delta_f H^\circ(T) = 0$ . On retiendra donc que :

#### Important

$\Delta_f H^\circ$  (corps simple dans état standard de référence) = 0, pour toute  $T$

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.

#### Loi de Hess

Pour calculer l'enthalpie standard d'une réaction à  $T$ , il suffit de dissocier les réactifs en leur corps simple dans leur état standard de référence à  $T$  puis de les réassocier sous forme de produits :  $\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ$

### 3.2.2 Cycles, température de flamme

On va utiliser ce résultat pour obtenir l'enthalpie molaire standard de formation du monoxyde de carbone à 25°C. ([2] p20)

L'idée est de pouvoir décomposer une réaction en plusieurs étapes dont on connaît une enthalpie standard de réaction tabulée : enthalpie de formation de  $\text{CO(g)}$  :  $\text{C(gr)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO(g)}$  On construit donc un cycle utilisant la combustion de  $\text{CO}$  :

- 1 :  $\text{C(gr)} + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g})$
- 2 :  $\text{C(gr)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO(g)}$
- 3 :  $\text{CO(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g})$

Ainsi comme  $1 = 2 + 3$ , on va avoir :

$$\Delta_f H_{\text{CO}_2}^\circ = \Delta_f H_{\text{CO}}^\circ + \Delta_c H^\circ$$

donc

$$\Delta_f H_{\text{CO}}^\circ = \Delta_f H_{\text{CO}_2}^\circ - \Delta_c H^\circ = -393.5 - (-283.0) = -110.5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

On s'intéresse désormais à prédire la température d'un réacteur isobare en fin de réaction : la combustion du méthane. On cherche le  $\Delta_r H^0$  de :  $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

Pour  $\text{O}_2(\text{g})$ , on considère que l'on prend l'air comme source, donc un mélange de 20% d'oxygène et 80% de diazote  $\text{N}_2(\text{g})$ . On va considérer la combustion de  $n_0$  moles de méthane  $\text{CH}_4$  : on se place dans les proportions stoechiométriques.

Avec :

- $\Delta H_1 = \Delta_r H^\circ \xi_f = \Delta_r H^\circ n_0$  : pour une réaction isobare isotherme à  $T_i$
- $\Delta H_2 = [n_0 C_p^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) + 2n_0 C_p^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) + 8n_0 C_p^\circ(\text{N}_2(\text{g}))] (T_f - T_i)$  : pour l'échauffement isobare des produits de  $T_i$  à  $T_f$
- $\Delta H_{\text{tot}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$  : la réaction est rapide

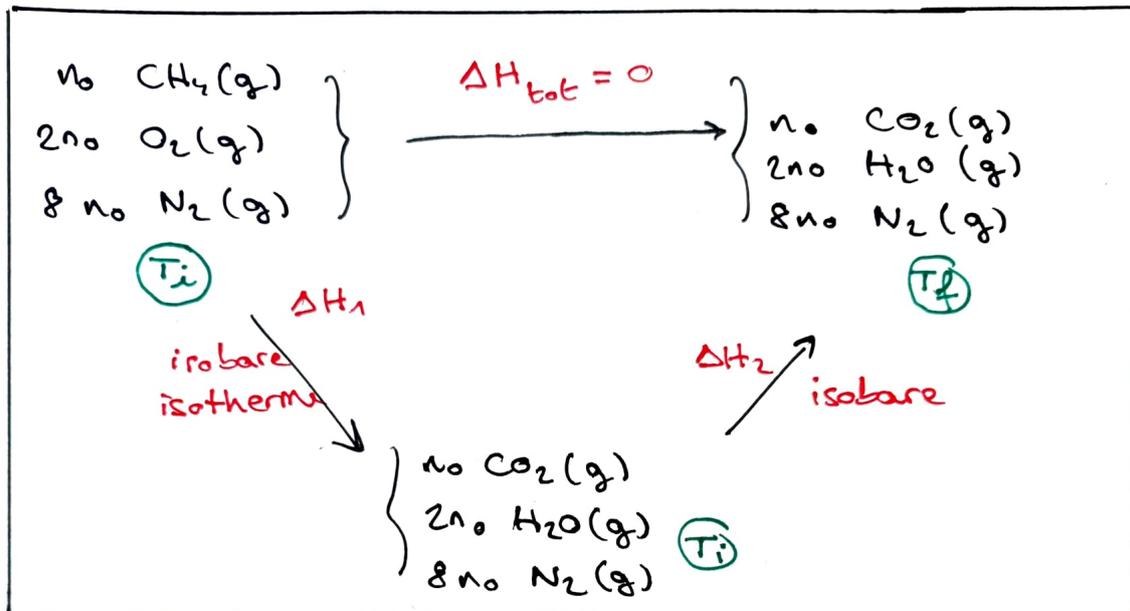


FIGURE 1 – Cycle pour la combustion du méthane

D'où la température finale :

$$T_f = T_i - \frac{\Delta_r H^\circ}{C_p^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) + 2C_p^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) + 8C_p^\circ(\text{N}_2(\text{g}))}$$

Données :

- $\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) = -802.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- $C_p^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) = 37.1 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
- $C_p^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = 32.3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
- $C_p^\circ(\text{N}_2(\text{g})) = 28.8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

AN :  $T_f = 2714 \text{ K} = 2441 \text{ }^\circ\text{C}$

### 3.3 Conclusion :

Dans cette leçon, on s'est donné des outils théoriques pour pouvoir quantifier les échanges thermiques au sein d'un système chimique. Ici dans le cas des réactions en conditions isobares. On a pu quantifier des enthalpies standard de réactions à partir de valeur tabulées et part une approche expérimentale via la calorimétrie. Revenir avec une diapo sur les objectifs énoncés en introduction et bien dire qu'on les a atteint.

## BO

<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 : - transfert thermique causé par la transformation chimique en réacteur isobare isotherme (relation $\Delta H = Q_p = \xi \Delta_r H^\circ$ ) ; - transformation chimique exothermique ou endothermique.	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.
	<p><b>Mettre en œuvre une démarche expérimentale mettant en jeu des effets thermiques d'une transformation chimique.</b></p>

FIGURE 2 – MP-PT

<b>1. Application du premier principe à la transformation physico-chimique</b>	
État standard. Capacité thermique standard à pression constante. Enthalpie standard de réaction. Enthalpie standard de changement d'état. État standard de référence d'un élément, enthalpie standard de formation. Loi de Hess.  Enthalpie standard de dissociation de liaison.	Déterminer l'enthalpie standard de réaction à l'aide de tables de données thermodynamiques et de la loi de Hess.  Estimer l'ordre de grandeur d'une enthalpie standard de réaction à partir des énergies de liaison.
Effets thermiques pour une transformation isobare : - transfert thermique causé par la transformation chimique en réacteur isobare isotherme (relation $\Delta H = Q_p = \xi \Delta_r H^\circ$ ) ; - transfert thermique causé par un changement d'état physique isobare isotherme ; - transformation exothermique ou endothermique.	Déterminer le transfert thermique entre le système en transformation physico-chimique et le milieu extérieur.  Évaluer la température atteinte par un système siège d'une transformation physico-chimique supposée isobare et réalisée dans un réacteur adiabatique.
	<p><b>Mettre en œuvre une démarche expérimentale mettant en jeu des effets thermiques lors d'une transformation chimique.</b></p>

FIGURE 3 – PSI