

LC21. Application du premier principe de la thermodynamique à la transformation chimique

Rémi de Guiran, Alexandre Koessler

Niveau : PT

Element imposé :

Mettre en oeuvre un protocole expérimental mettant les effet thermiques d'une transformation chimique

Commentaires du jury

- Wut

Prérequis

- Description d'un système thermodynamique
- Premier principe de la thermodynamique
- Calorimétrie
- Etat standard et état standard de référence
- Enthalpie molaire et capacité thermique

Expériences

- ☞ Réaction (qualitative) de dissolution de l'acide sulfurique dans l'eau
- ☞ Reaction du Mg_s avec le HCl_l dans un calorimètre. Ref : Cachau Red-Ox.

Références

Table des matières

| | | |
|----------|---|----------|
| 1 | Adaptation du premier principe à l'étude d'une transformation chimique | 3 |
| 1.1 | Cadre d'étude | 3 |
| 1.2 | Système en transformation chimique | 3 |
| 2 | Effets thermique d'une transformation chimique | 4 |
| 2.1 | Cas isobare et isotherme | 4 |
| 2.2 | Cas isobare et adiabatique | 5 |
| 3 | Calculs d'enthalpies de réaction à partir de grandeurs tabulées | 7 |
| 3.1 | Enthalpie molaire standard de formation | 7 |
| 3.2 | Loi de Hess | 7 |

Introduction pédagogique

- Bonjour à tous, la leçon que je vais vous présenter aujourd'hui intitulée "Application du premier principe à la transformation chimique" et se situe au niveau PT.

- En première année, la thermodynamique a été abordée dans le cours de physique, et pour des situations où les systèmes étaient fermés, sans évolution de la quantité de matière.
- Cette année, nous allons appliquer les outils vus à des systèmes sièges de réaction chimique (on se limitera à l'utilisation du 1er principe)

Introduction

Bonjour à tous, on va continuer le cours débuté la dernière fois et nous intéresser à "l'application du premier principe de la thermodynamique à la transformation chimique".

Préliminaire : expérience qualitative. Dilution de l'acide sulfurique dans l'eau avec thermocouple -> Slide :

- Expérience qualitative : dissolution de l'acide sulfurique dans l'eau
 - Réaction : $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow 2\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$
 - Observations : - réaction **chimique**
- effets **thermiques**
- Comment décrire cet effet quantitativement ?
 - → **Thermodynamique** appliquée à la **chimie**

ATTENTION : mettre l'acide dans l'eau, et non l'inverse!! (acide sulfurique à 6M). En profiter pour rappeler cette règle de base. Bilan ça chauffe, comment quantifier ça ?

But

Cette leçon a pour but d'utiliser le premier principe de la thermodynamique pour quantifier ce qui se passe lorsqu'une réaction chimique s'accompagne d'effets thermiques. Nous utiliserons la fonction enthalpie H et la grandeur transfert d'énergie thermique Q

1 Adaptation du premier principe à l'étude d'une transformation chimique

1.1 Cadre d'étude

1. Cadre d'étude

toujours

- Systèmes fermés
- ----- isobares
- Constituants dans leur état standard de référence
- Les réactions se font à température constante

restrictions supplémentaires ?

- Au cas par cas

1.2 Système en transformation chimique

Réaction support :

$$\sum_{i=1}^n \nu_i B_i \quad (1)$$

Avec :

- n réactifs et produits
- ν_i le coefficient stoechiométrique algébrique de i
- B_i : constituant physico-chimique i

Enthalpie H du système

- En général $H = H(p, T, n_1, n_2, \dots, n_n)$
- Ici on va faire une hypothèse forte :

$$H(p, T, n_1, n_2, \dots, n_n) = \sum_{i=1}^n n_i H_{mi}^o(T) = H(T, n_1, \dots, n_n) \quad (2)$$

- où $H_{mi}^o(T)$ est l'enthalpie molaire standard du constituant i à la température T . C'est donc une hypothèse forte.

Evolution chimique à $p = p^o$ et $T = cte$

- Quantité du constituant "i" : $n_i(\xi) = n_{i0} + \nu_i \xi$
- Enthalpie du système :

$$H(T, n_1, \dots, n_n) = \sum_{i=1}^n (n_{i0} + \nu_i \xi) H_{mi}^o(T) = H(T, \xi) \quad (3)$$

et donc :

$$H(T, \xi) = \left(\sum_{i=1}^n n_{i0} H_{mi}^o(T) \right) + \xi \left(\sum_{i=1}^n \nu_i H_{mi}^o(T) \right) = H(T, \xi) \quad (4)$$

- on déduit qu'à $T = cte$, l'enthalpie d'un système en réaction chimique est **linéaire de l'avancement**

On définit ainsi l'**enthalpie de réaction** :

$$\Delta_r H(p, T) = \left. \frac{\partial H}{\partial \xi} \right|_{p, T} \quad (5)$$

Message clé

on définit l'**enthalpie standard de réaction** qui est la variation d'enthalpie entre les réactifs dans leur état standard et les produits dans leur état standard, par mole d'avancement :

$$\Delta_r H^o(T) = \sum_i \nu_i H_{mi}^o(T) \quad (6)$$

Attention : $\Delta_r H^o$ est homogène à une énergie par unité d'avancement. Elle s'exprime en J/mol . il ne faut pas la confondre avec une variation d'enthalpie

2 Effets thermique d'une transformation chimique

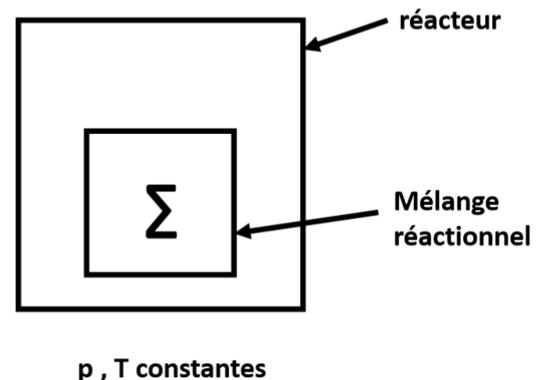
2.1 Cas isobare et isotherme

Slide :

1. Cas isobare et isotherme

hypothèses

- Système Σ fermé
- $p = \text{constante}$
- Constituants chimiques dans leur état standard de référence
- **T = constante**



- **Premier principe** : pour une transformation isobare : $\Delta H = H_{fin} - H_{ini} = Q$ où Q est l'énergie thermique (algébrique) reçue par le mélange réactionnel. Or $\Delta H = \xi \Delta_r H^o$ donc

$$Q = \xi \Delta_r H^o \quad (7)$$

Message clé

On peut être surpris qu'il y ait transfert thermique vers le mélange réactionnel qui a été supposé isotherme. Mais il s'agit tout simplement de l'énergie thermique (algébrique) qu'a dû recevoir le mélange pour maintenir $T = cte$

• Conséquences :

- Si $\Delta_r H^o > 0$: le système a reçu de l'énergie thermique pour maintenir $T = cte$: la réaction est **endothermique**, elle consomme de l'énergie thermique.
- Si $\Delta_r H^o < 0$: le système a cédé de l'énergie thermique pour maintenir $T = cte$: la réaction est **exothermique**, elle dégage de l'énergie thermique.
- Si $\Delta_r H^o = 0$: le système n'a ni reçu, ni cédé de l'énergie thermique : la réaction est **athermique**

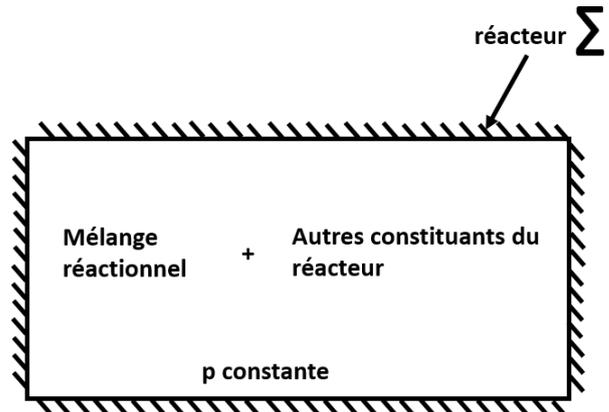
2.2 Cas isobare et adiabatique

Slide :

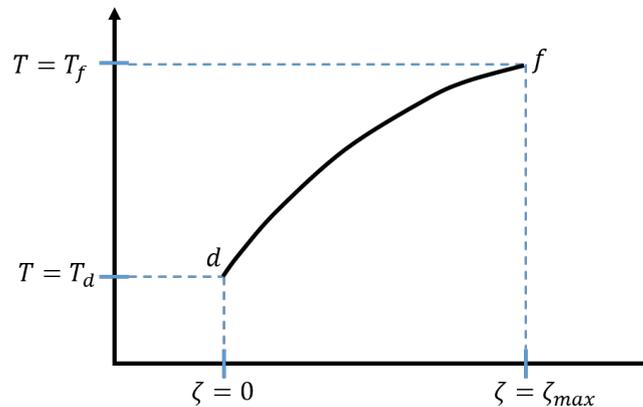
2. Cas isobare et adiabatique

hypothèses

- Système fermé
- $p = \text{constante}$
- Constituants chimiques dans leur état standard de référence
- Réactions à T constante
- **Réacteur adiabatique**



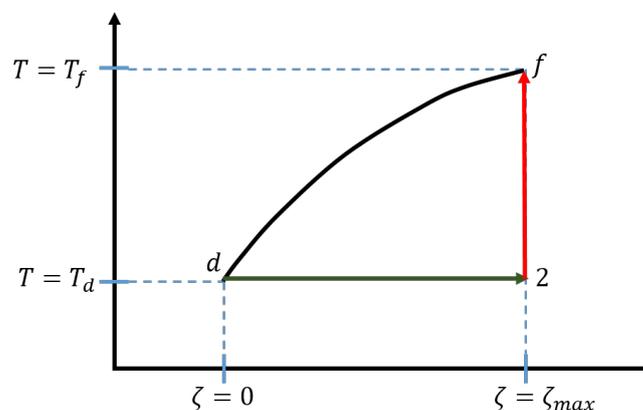
- **Problème** : la température au sein du système évolue au cours de la réaction (système adiabatique) :



Message clé

On a défini $\Delta_r H^\circ$ à $T = \text{cte}$! Il faudrait intégrer le long du chemin pour évaluer les effets thermiques. Mais H étant une fonction d'état, H_d et H_f ne dépendent pas du chemin suivi. **On peut donc choisir un chemin qui simplifie le calcul des effets thermiques**

- **Autre chemin** : $d \rightarrow 2 \rightarrow f$



Alors : $\Delta H = H_f - H_d = (H_f - H_2) + (H_2 - H_d)$ avec

- $H_2 - H_d = \xi_{max} \Delta_r H^\circ(T_d)$
- $H_f - H_2 = \sum_{i_r}^{n_r} m_{i_r} c_{p i_r} (T_f - T_2)$ avec i_r les constituants restants **après la réaction**.

- **Hypothèse du réacteur isobare adiabatique** : $H_f - H_d = Q = 0$. Donc :

Message clé

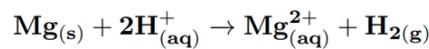
$$T_f - T_d = \frac{-\xi_{max} \Delta_r H^\circ(T_d)}{\sum m_{i_r} c_{p i_r}} \quad (8)$$

On peut calculer l'évolution de température au sein du réacteur !

- **Application expérimentale : réaction du magnésium solide dans l'acide chlorhydrique** -> détermination expérimentale d'une enthalpie de réaction.

Slide

- **Réaction étudiée**

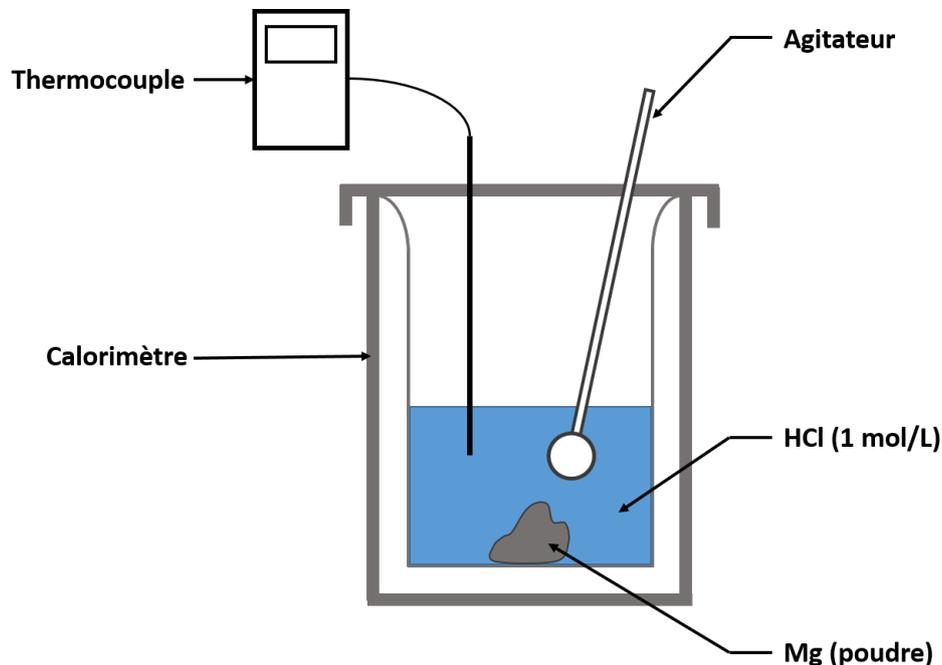


- **Conditions expérimentales**

$$C(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/L}$$

$$m(\text{Mg}(s)) = 0.4 \text{ g (environ exactement)}$$

$$V(\text{HCl}) = 125 \text{ mL (large excès)}$$



- **Détermination de la masse en eau du calorimètre** : la masse en eau du calorimètre μ correspond à la masse d'eau fictive qui aurait la même capacité thermique que le calorimètre. Elle est utile pour simplifier les calculs de calorimétrie. On a donc :

$$\mu_{cal} c_p(\text{H}_2\text{O}) = C_{calorimetre} \quad (9)$$

Avec $C_{calorimetre}$ la capacité thermique du calorimètre et $c_p(\text{H}_2\text{O})$ la capacité thermique **massique** de l'eau. Pour déterminer la masse en eau du calorimètre, on introduit dans le calorimètre

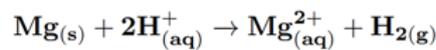
une masse m_f d'eau froide, on laisse l'équilibre thermique se réaliser et on note la température T_f . On introduit ensuite une masse m_c d'eau chaude, on laisse l'équilibre thermique se réaliser et on note T_{eq} la température à l'équilibre.

En considérant aucune perte thermique on a $Q_{cal} + Q_f + Q_c = 0$, et on déduit :

$$\mu_{cal} = \frac{c_p(H_2O) (m_c(T_c - T_{eq}) - m_f(T_{eq} - T_f))}{T_{eq} - T_f} \quad (10)$$

Une série de mesure a été réalisée au préalable, consignée dans un tableur. On réalise une incertitude de type A pour avoir l'incertitude sur la masse en eau du calorimètre.

- **Détermination de l'enthalpie standard de la réaction** : Hypothèse : on considère que la capacité thermique de la solution est égale à celle de l'eau Slide :



- Détermination de l'enthalpie standard de réaction à T labo

$$\Delta_r H^\circ = \frac{-(m_{\text{eau}} + m_{\text{calo}})c_{\text{eau}} \sum c_{p_i} m_i \Delta T}{\xi_f}$$

On a réalisé en amont de la leçon un certain nombre d'expériences consignées dans un tableur. On ajoute les résultats de l'expérience et on calcule l'enthalpie de réaction avec une incertitude de type A.

3 Calculs d'enthalpies de réaction à partir de grandeurs tabulées

3.1 Enthalpie molaire standard de formation

Slide :

1. Enthalpie molaire standard de formation

L'enthalpie molaire standard de formation notée $\Delta_f H^\circ(T)$ d'un composé à T donné correspond à l'enthalpie de réaction $\Delta_r H^\circ(T)$ associée à la création d'une mole de ce composé à partir de ses éléments constitutifs pris dans leur état standard de référence à T.

3.2 Loi de Hess

$$\Delta_r H^\circ(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ(T) \quad (11)$$

La loi de Hess permet de calculer l'enthalpie de standard de référence d'une réaction à partir des enthalpie standard de formation des différents constituants intervenant dans la réaction et des coefficients stoechiométriques de la réaction.

Conclusion

Nous avons vu que l'application du premier principe à la transformation chimique permettait de développer les outils pertinents pour quantifier les effets thermiques d'une réaction chimique.

Il faut néanmoins garder en mémoire les approximations faites pour avoir un oeil critique sur les résultats obtenus, notamment :

- considérer les constituants dans leur état standard de référence
- considérer que la transformation se fait à $T = cte$
- approximation isobare

De plus les fonctions d'état étudiées ici (H) permettent d'avoir accès à certaines grandeurs physico-chimiques mais ne permettent pas de tenir compte de certaines propriétés. On peut calculer l'enthalpie standard d'une réaction hypothétique à l'aide de grandeurs tabulées sans se poser de question sur l'existence réelle d'une telle transformation !

Nous verrons dans la suite de l'année en quoi l'application du second principe permet d'accéder à d'autres grandeurs.

Questions

• Qu'est-ce que l'état standard ?

Gaz : le constituant considéré comme un gaz parfait sous la pression P° .

Phase condensée (solide ou liquide) : l'état standard d'une phase condensée à la température T considérée est le corps pur associé dans le même état physique sous la pression standard P° .

Soluté : l'état standard d'un soluté à la température T considérée est l'état de ce soluté en solution infiniment diluée sous la pression standard P° extrapolé à une concentration de soluté $c = c^\circ = 1 \text{ mol/L}$

• Quelle est la différence entre un état standard et un état standard de référence ?

L'état standard de référence d'un **ELEMENT** à une température donnée est : l'état standard de son corps simple le plus stable, dans sa phase (s, l ou g) la plus stable à la température donnée

• Qu'est ce qu'un constituant physicochimique ?

Un constituant physico-chimique est défini par la donnée d'un constituant chimique et de l'état physique dans lequel il apparaît dans les conditions de température et de pression de l'expérience. Cet état physique est toujours indiqué en indice et entre parenthèses après la formule du constituant.

• Est-ce que l'enthalpie standard dépend de l'état physique des constituants ?

Oui et beaucoup d'énergie est impliquée dans les changements d'état

• Exemple : quel est l'état standard de référence de l'eau ?

Il n'y a pas d'état standard de référence de l'eau, car H_2O c'est pas un élément.

• Comment comprendre qu'on ne dépend pas de la pression ?

On a un système en contact avec l'atmosphère. La température est régulée.

• Si on se limite à un système avec une seule réaction possible, qu'est-ce qui suffit à décrire la composition ?

On a juste besoin de l'avancement.

• Ecrire la différentielle de l'enthalpie Faire avec des dérivés partielles. Le terme devant la différentielle de l'avancement est le $\Delta_r H$. DeltarH est la variation d'enthalpie par mole d'avancement à température et pression constante.

- Revenir sur la notion de réaction isotherme et adiabatique. Qu'est-ce qui se passe-t-il donc ? Est-ce qu'on peut maintenir une réaction à température constante en chimie ?

Il faut un dispositif pour réguler la température : on thermostatise, on se met à une température de fusion ou d'ébullition...

- Est-ce qu'on travaillait à système fermé ?

Non, on a un échange de matière avec l'extérieur. Notamment, on a un dégagement de dihydrogène. Ça marche avec une bombe calorimétrique, pas avec un calorimètre.

- Qu'est-ce que la valeur en eau du calorimètre ?

Masse d'eau qui aurait eu la même capacité thermique que le calorimètre.

- C'est quoi la formule qui permet de calculer le DeltarH dans le tableau excel ?

- Qu'est-ce qu'on prend en compte dans les incertitudes de type A ?

- Comment on justifie la loi de Hess ?

Revenir sur le fait que l'enthalpie de réaction ne dépend pas du chemin réactionnel. Faire un pseudo cycle qui passe par les états standards de ref.

- Ecrire la réaction de formation de H_2 gazeux.

Mêmes réactifs et produits car état standard de référence. Ça justifie que l'enthalpie standard de formation des espèces dans leurs états standards de formation soit nulle.

- C'est quoi l'enthalpie de formation des ions

Pas défini : on n'a que ça pour des espèces non chargées. Par contre on a des énergies d'ionisation tabulées.

- Quel est le lien entre le $\Delta_r H$ et le $\Delta_r U$?

On passe par les différentielles. Mieux : on passe par $H=U+PV$ et on applique Δ_r . On va montrer que c'est presque pareil pour des phases condensées et différent pour une formation/consommation de gaz.

- Exemple de réaction de combustion ? Avec le méthane par exemple. Et ça sert à quoi ?

- Un parent envoie un mail pour se plaindre du fait qu'on fasse grève alors qu'on est en retard sur le programme ?

Rassurer les parents sur le fait qu'on va finir le programme. Sur la partie grève, rappeler que le fait de faire grève est un droit, faire un rappel de la loi. Rappeler aux parents que la grève est de l'initiative des syndicats, rappeler qu'on n'est pas payés quand on est en grève. ("Quand même, vous êtes payés par nos infos!") n.b. C'est l'établissement qui déclare que le prof fait grève, pas le prof. Noter que l'élève n'est pas sous la responsabilité du prof quand le prof fait grève. **Est-ce qu'on répond à chaque mail par un mail ?** On peut faire des réponses par d'autres moyens. Penser que le mail est un écrit qui va rester. Proposer un entretien pour clarifier les choses. Pas de traces, une communication plus simple.

Commentaires

- Intro didactique bien. On est plus sur un nouveau chapitre qui vient après d'autres chapitres que sur la "suite d'une leçon".
- Intégrer les expériences dans les parties, ne pas en faire une partie.
- Envisager une réaction endothermique et pas que des exothermiques. En plus on ne pourra pas accuser le fait de mélanger. Essayer avec de l'hydroxyde de baryum et du chlorure d'ammonium.
- Parler de l'état standard et de l'état standard de référence maintenant : on n'a pas de raison de l'avoir déjà vu avant.
- Prendre des exemples plutôt que de faire des notations condensées avec des ν_i .

- Décrire mieux l'expérience. Faire un schéma avec une légende. Ne pas prendre une réaction avec du gaz car on a besoin d'un système fermé.
- La détermination de l'enthalpie standard de réaction est dans les choux à cause du gaz.
- C'est très bien d'avoir répété les manip en amont. Préciser les sources d'incertitude prises en compte.
- Globalement, faire un cours beaucoup moins théorique mais plus pédagogique. Insister sur le fait que l'opérateur Δ_r n'est pas une variation. Pour parvenir à expliquer quelque chose simplement, il faut avoir un recul sur les notions. Quand on n'a que des calculs c'est souvent qu'on n'a pas très bien compris le concept.
- Mettre des ordres de grandeur.
- Prépa !=full calculs.
- Pourquoi diluer précisément une solution en excès et pourquoi faire ça en live ?
- Préciser qu'on suppose la capacité thermique des solutions à la capacité de l'eau pure.
- Bien faire les articulations entre les arguments.
- Commencer les manip tôt dans la leçon pour bien les exploiter.