

LC19 : Application du premier principe de la thermodynamique à la réaction chimique

Niveau : CPGE

Pré-requis :

- Premier principe de la thermodynamique, fonction enthalpie, enthalpie de changement d'état
- Calorimétrie
- Réactions acido-basique et oxydo-réduction

REFERENCES :

[1] PC-PC*, cours de thermo, dictionnaire de physique, "Techniques expérimentales en chimie" Anne-Sophie Bernard p89 (exp cuivre zn).

Affichage titre leçon sur slide 1

Introduction :

- Montrer la vidéo <https://www.youtube.com/watch?v=K6btETvO6gk>

Explication manip : (Caractère exothermique d'une réaction entre un acide fort et une base forte : $H_3O^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \rightarrow 2H_2O_{(l)}$)

- Bécher sous agitation contenant 50 mL d'acide chlorhydrique à 1 mol. L^{-1} , avec mesure de température. On verse 50 mL de soude à 1 mol. L^{-1} : on remarque une élévation de la température.

EXPERIENCE 1

- On observe des effets thermiques dus aux réaction chimiques, ici un « dégagement de chaleur ». On pourrait faire l'expérience et noter que ce dégagement de chaleur est d'autant plus grand que les quantités de matière mises en jeu sont grandes.

- Il apparaît donc nécessaire de traiter thermodynamiquement la réaction chimique. Quelle fonction d'état ?

-**choix de H** : Nos transformations se font a pression ambiante, donc on utilisera l'enthalpie, adaptée pour l'étude des transformations monobares, qui nous permettra de remonter à l'énergie thermique échangée lors des transformations que nous allons étudier.

I. Le formalisme de la thermodynamique appliqué à la réaction chimique

- Un système physico-chimique est un ensemble de constituants chimiques dans des états physiques définis et susceptibles d'évoluer par l'intermédiaire de réactions chimiques.

- On se limitera dans le cadre de cette leçon aux systèmes physico-chimiques fermés (sans échange de matière avec le milieu extérieur). Ça correspond typiquement au cas qu'on observe dans un bécher.

a) Grandeurs de réaction, enthalpie de réaction

- Dans un système où a lieu une réaction chimique, l'enthalpie va dépendre de la température T , de la pression P , et de l'avancement de la réaction ξ . Ainsi pour une transformation infinitésimale :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,\xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\xi} dP + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,P} d\xi$$

- On appelle le terme $\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,P}$ enthalpie de réaction, et on la note $\Delta_r H(T, P, \xi)$ et est exprimée en $J \cdot mol^{-1}$.

Rq. En fait des quantités de matières mais toutes peuvent être reliées facilement à ξ . En physique nous avons vu que l'enthalpie dépend de P et T seulement. La raison est que les constituants du système ne changent pas au cours de la réaction (système fermé). En chimie, même si la quantité de matière est constante, les quantités des espèces chimiques peuvent varier au cours d'une transformation.

Transition : L'enthalpie de réaction $\Delta_r H$ dépend de la réaction chimique et des conditions expérimentales, et est défini par rapport à une valeur de référence. Cette valeur correspond à l'enthalpie d'un système appelé système standard.

https://nte.mines-albi.fr/Thermo/co/uc_EtatStandard.html (voir ceci pour comprendre pourquoi on a un état standard)

b) Etat standard (p. 5 poly thermo)

- L'état standard d'un système correspond à l'état où tous ses constituants sont dans leur état standard.

- L'état standard d'un constituant est toujours pris à une **pression standard $P^0 = 1 \text{ bar}$** , ce constituant est souvent **pur et seul dans sa phase**, sauf pour les **solutés** qui sont alors considérées comme **infinitement diluées** à la **concentration standard 1 mol/L** . (voir https://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89tat_standard)

- A chaque état physique, on associe un état standard.

Montrer slide 2

- Il n'y a pas de température standard, il faut toujours la préciser. Il existe donc des états standards pour chaque température.

c) Enthalpie standard de réaction

- Considérons une réaction chimique entre différents constituants. L'enthalpie standard de réaction, notée $\Delta_r H^0$ et exprimée en $kJ \cdot mol^{-1}$, est l'enthalpie de réaction associée à la réaction chimique entre ces constituants pris dans leur état standard à la température considérée.

Rq. On rappelle que les constituants dans leurs états standards sont purs et seuls dans leurs phases. Ainsi lors de cette la réaction standard, on considère donc qu'il n'y a pas d'interaction entre les différents constituants.

Remarque : $\Delta_r H^0$ ne dépend que de la température car la pression est fixée à $P^0 = 1 \text{ bar}$ et que l'on a :

$$H^0(T, \xi) = \sum_i n_i H_{m,i}^0(T) = \sum_i (n_i^{(0)} + \xi \nu_i) H_{m,i}^0(T)$$

Ainsi $\Delta_r H^0 = \left(\frac{\partial H^0}{\partial \xi}\right)_T$ ne dépend bien uniquement de T .

- On admet que dans pour les constituants considérés ici (gaz presque parfaits, phases condensées), on a $\Delta_r H \approx \Delta_r H^0$. Ainsi, si l'on sait calculer $\Delta_r H^0$ alors on aura une bonne estimation de l'enthalpie de réaction d'une réaction chimique réelle.

d) enthalpie standard de changement d'état

Il existe un état standard particulier qui ne dépend pas de la température. Nous avons vu que lors d'un changement d'état, si on fixe la pression, la température est aussi fixée. À cette réaction de changement d'état, est associée l'enthalpie de changement d'état.

On appelle l'enthalpie standard de changement d'état, l'enthalpie de réaction associée au passage d'une unité de corps pur étudié d'une première phase vers une deuxième phase.

Par exemple, la transformation eau solide – eau liquide (glace-eau) à la pression standard se déroule à **LA seule température** de 273K. L'enthalpie standard de fusion massique correspondante est $\Delta_{fus} h^0 = 334 \text{ kJ/Kg}$.

La température qui correspond à l'enthalpie standard de de vaporisation de l'eau est 473K (100 deg celcius). (rq $\Delta_{vap} h^0 = 2259 \text{ kJ/Kg}$.)

(c.f. dunod)

Transition : Grâce aux outils que l'on vient de développer, on va pouvoir quantifier les effets thermiques associés aux réactions chimiques.

II. Effets thermiques d'une transformation chimique

a) Transformation isobare et isotherme

- On se place dans des conditions isobares et isothermes.

- Pour une transformation nous avons alors : $dH = \Delta_r H d\xi = \delta Q$.

- On approxime l'enthalpie de réaction par l'enthalpie standard de réaction. Après intégration on obtient:

$$Q = \Delta H = \Delta_r H^0(T) \xi$$

- On prend les conventions thermodynamiques où l'on considère les échanges du point de vue du système étudiée. On considère une réaction qui évolue dans le sens direct, alors $\xi > 0$.

Montrer slide 3

- On dit d'une réaction qui **dégage** de l'énergie thermique qu'elle est **exothermique**. Celle-ci est caractérisée par $Q < 0$. Ainsi $\Delta_r H^0(T) < 0$. C'est le cas de la réaction entre un acide fort et une base forte que nous avons vu en introduction.

- On dit d'une réaction qui **consomme** de l'énergie thermique ($Q > 0$) qu'elle est **endothermique**. Celle-ci est caractérisée par $\Delta_r H^0(T) > 0$. C'est le cas de la réaction mise en jeu lors de la décomposition thermique de la levure chimique.

- Une réaction qui ne produit ni ne consomme pas de l'énergie thermique est dite **athermique**. Celle-ci est caractérisée par $\Delta_r H^0(T) = 0$. C'est le cas, par exemple des réactions d'estherification comme la dernière étape de synthèse de l'aspirine (acide salicilique + anhydride acétique = acide acetyl salicilique + acide acétique, rq acide acétique miscible avec l'eau).

Transition : La question qui se pose est alors comment mesure-t-on en pratique les enthalpies de réaction concrètement ?

b) Détermination d'une enthalpie standard de réaction par calorimétrie

Montrer slide 4

Explication manip : (Mesure de l'enthalpie standard de réaction d'une réaction d'oxydo-réduction)

- Vidéo démontrant le caractère exothermique de la réaction entre les ions cuivre (II) et le zinc :
<https://www.youtube.com/watch?v=dtXQGi39hhE>

- Premièrement, on détermine par la méthode des mélanges la capacité thermique du calorimètre :
- On introduit dans le calorimètre de capacité calorifique C_{calo} une masse m_{froid} d'eau froide. On attend que le système atteigne l'équilibre thermique et la température T_{froid} .
 - On verse alors une masse m_{chaud} d'eau chaude à T_{chaud} dans le calorimètre que l'on ferme et on attend que l'équilibre thermique soit atteint (système à la température T_{∞}). De plus la capacité calorifique massique de l'eau est de c_{eau} (à 25°C mais supposée constante) est de $4,18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$.
 - Cette transformation est adiabatique et donc :
$$Q = 0 = m_{froid}c_{eau}(T_{\infty} - T_{froid}) + m_{chaud}c_{eau}(T_{\infty} - T_{chaud}) + C_{calo}(T_{\infty} - T_{froid})$$

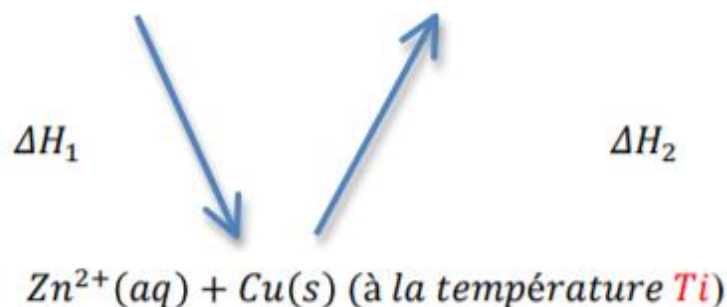
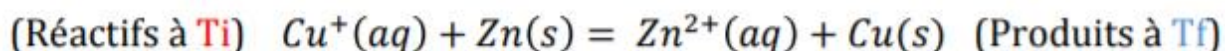
Ce qui permet de déterminer C_{calo} .

- Pour la suite on s'appuie sur le slide 4

On utilise un calorimètre pour que la réaction soit adiabatique.

EXPERIENCE 2

- Cette transformation est adiabatique donc $\Delta H = 0$. De plus comme l'enthalpie est une grandeur d'état, sa variation ne dépend pas du chemin suivi. On propose alors le chemin thermodynamique suivant (on néglige les capacités calorifiques des constituants autres que l'eau et le calorimètre):



L'enthalpie étant une fonction d'état, sa variation ne dépend pas du chemin suivi, on crée donc un chemin fictif.

Dans un calorimètre, supposé adiabatique, $\Delta H = 0$ or $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$ donc $\Delta H_1 = -\Delta H_2$ et :

$$\Delta H_1 = \Delta_r H^\circ \cdot \xi \quad (\text{où } \xi = n_{\text{Cu}^{2+}} \text{ car } \text{Cu}^{2+} \text{ est le réactif limitant})$$

$$\Delta H_2 = (C_{\text{calo}} + C_{\text{sol}}) \cdot \Delta T$$

$$\text{Finalement } \Delta_r H^\circ = - \frac{(C_{\text{calo}} + C_{\text{sol}}) \cdot (T_f - T_i)}{n_{\text{Cu}^{2+}}}$$

Nous pouvons ainsi mesurer les enthalpies de réaction standard de différentes réactions chimiques.

Transition : Afin de remonter à cette grandeur que nous venons de définir et de mesurer, nous allons introduire des outils permettant de se ramener à des grandeurs tabulées, le cycle de Hess.

III. Calcul d'enthalpie de réaction et loi de Hess

a) Etat standard de référence

- On a vu que pour une même température on pouvait associer à un élément plusieurs états standards (exemple de l'eau à 25°C), parmi tous ces états on va distinguer l'un d'entre eux : **l'état standard de référence**.

Définition (état standard de référence) : L'état standard de référence à la température T d'un élément est l'état standard de son corps simple le plus stable dans sa phase la plus stable à la température donnée.

- Exemples :

- Le carbone existe sous plusieurs, formes cristallines, on dit qu'il a plusieurs variétés allotropiques : entre autres le carbone graphite et le carbone diamant. Or le graphite est une forme plus stable que le diamant à T ambiant. D'où, l'état standard du carbone à T ambiante est le carbone graphite.

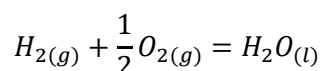
- Pour tous les éléments qui à 25°C sont stables sous la forme d'un gaz diatomique, l'état standard de référence est le gaz parfait diatomique à toutes les températures (exemples : $O_{2(g)}$, $H_{2(g)}$, $N_{2(g)}$, $Cl_{2(g)}$...).

Transition : A présent on va pouvoir écrire la réaction de synthèse d'une molécule à partir des éléments la constituant, chacun pris dans leur état standard de référence. Il s'agit d'une réaction de formation et on lui associe une enthalpie standard de formation.

b) Enthalpie standard de formation

- Prenons l'exemple de la réaction de formation de l'eau liquide à 298K = 25 °C.

- L'état standard de référence de l'oxygène et de l'hydrogène à 298K sont $O_{2(g)}$ et $H_{2(g)}$.



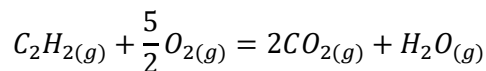
- Dans ce cas $\Delta_r H^0 = \Delta_f H_{H_2O_{(l)}}^0 (T = 25^\circ C)$ qui est ce qu'on appelle l'enthalpie standard de formation de l'eau. De manière générale, l'enthalpie standard de formation d'un composé chimique est la variation d'enthalpie mise en jeu lors de la formation d'une mole de ce composé à partir des corps simples, purs, pris dans leur état standard de référence à la température T .

Transition : Les enthalpies standard de formation sont utiles car elles sont tabulées et permettent de calculer des enthalpies standard de réaction.

c) Loi de Hess

- On considère la combustion adiabatique de n moles d'acétylène C_2H_2 sous une atmosphère initialement constituée de 80% en quantité de matière de diazote et de 20% de dioxygène et à $T_i = 298 K$. La pression est maintenue tout au long de la transformation à $P = P^0 = 1 \text{ bar}$.

- La réaction de combustion est équilibrée de la manière suivante :



- On considère de plus que la réaction est totale que le dioxygène avait été introduit en quantité **stœchiométrique** avec l'acétylène (écrire ce tableau d'avancement) :

	$C_2H_{2(g)}$	+	$\frac{5}{2} O_{2(g)}$	=	$2CO_{2(g)}$	+	$H_2O_{(g)}$	$N_{2(g)}$
Etat initial	n		$\frac{5}{2}n$		0		0	$4 \times \frac{5}{2}n = 10n$
Etat final	0		0		$2n$		n	$10n$

-

Rq. NE PAS METTRE N2 QUE SUR UN SEUL COTÉ DE L'ÉQUATION.

Loi de Hess : L'enthalpie de réaction d'une réaction chimique est égale à la somme des enthalpies de formation des produits (état final), diminuée de la somme des enthalpies de formation des réactifs (état initial), en tenant compte de la stœchiométrie de la réaction.

Pour l'enthalpie standard de réaction ceci s'écrit : $\Delta_r H^0(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0(T)$ (préciser les nu)

Voir (https://fr.wikipedia.org/wiki/Loi_de_Hess)

- Le but de cette application est de trouver la valeur de la température T_f atteinte par le système à la fin de la réaction (température de flamme).

- Pour ce faire nous allons utiliser les valeurs des enthalpies standard de formation des différents composés.

Données : (dunod PC/PC* p. 139)

$$\Delta_f H_{C_2H_2(g)}^0(T_i) = 230 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_{O_2(g)}^0(T_i) = 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_{CO_2(g)}^0(T_i) = -390 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_{H_2O(g)}^0(T_i) = -240 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_{p,m,H_2O(g)}^0 = 40 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_{p,m,CO_2(g)}^0 = 40 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_{p,m,N_2(g)}^0 = 30 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

ATTENTION AUX UNITÉS (kJ vs J)

Montrer le slide 5 où la réaction de combustion a été décomposée en plusieurs étapes afin de faciliter le calcul de la variation d'enthalpie durant la transformation. Dire que l'on a le droit de procéder ainsi car l'enthalpie est une grandeur d'état.

Montrer sur le slide 6 l'illustration de la loi de Hess sur un exemple concret (seulement si on n'a pas le temps, si on a le temps faire le calcul à la main)

- Afin de trouver ΔH_3 on utilise les capacités calorifiques molaires des espèces chimiques présentes à la fin de la réaction :

$$\Delta H_3 = n(C_{p,m,H_2O(g)}^0 + 2C_{p,m,CO_2(g)}^0 + 10C_{p,m,N_2(g)}^0)(T_f - T_i)$$

- On a :

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 0 = n \times \Delta_r H_{comb}^0(T_i) + n(C_{p,m,H_2O(g)}^0 + 2C_{p,m,CO_2(g)}^0 + 10C_{p,m,N_2(g)}^0)(T_f - T_i)$$

- On en déduit numériquement que $T_f \approx 3300 \text{ K}$. Cette valeur est énorme mais n'est pas atteinte en réalité (2000 et qlq K). En effet, La réaction de combustion ne se fait pas dans une enceinte

adiabatique, les échanges thermiques font que la température de l'enceinte n'atteigne pas cette valeur. C'est une limite supérieure.

Remarque : La loi de Hess est un outil pratique pour prévoir des enthalpies de réactions en se référant à des valeurs tabulées d'enthalpies standard de formation.

Conclusion : Premier principe conservation de l'énergie. On introduit l'enthalpie standard de réaction, comment on la calcule/mesure et quels informations ça nous donne quand au sens du transfert thermique d'une réaction. Or il existe un deuxième principe de la thermodynamique qui va nous permettre de prévoir le sens du déplacement des équilibres chimiques. (voir leçon optimisation procédé chimique).