**LC 19- Application du premier principe de la thermodynamique à la réaction chimique**

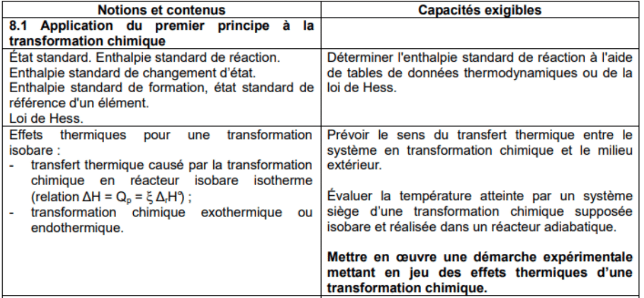
Attention à bien utiliser le « standard » et pas « zéro ».

**Niveau: CPGE (2ième année)**

**Prérequis:**

* Réaction acido-basique
* Réaction Redox
* Fonctions d’état
* Premier principe de la thermodynamique
* Calorimétrie

**Programme:**



**Bibliographie :**

[1] Anne Sophie BERNARD, *Techniques expérimentales en chimie.* Dunod, 2012.

[2] Fichier PDF – Référence

[3] Cours de claire Colonna

[4] Danielle CACHAU-HEREILLAT.DesexpériencesdelafamilleAcide-Base.deboeck,2005.

[5] <https://atct.anl.gov/Thermochemical%20Data/version%201.118/species/?species_number=346#ref_3>

**Expériences :**

* Réaction acido-basique
* Mesure de l’enthalpie de fusion de l’eau
* Détermination de l’enthalpie d’une réaction acido-basique

**Table des matières :**

Introduction : 2

I- Description thermodynamiquement d’une réaction chimique 3

1-/ Grandeurs de réaction 3

2- États standards 4

3-/ Enthalpie standard de réaction 5

II- Effets thermiques pour une transformation isochore 6

1-/ Transformation en réacteur isobare et isotherme 6

2-/ Détermination d’une enthalpie standard de fusion par calorimétrie 6

III- Calcul d’enthalpie de réaction et loi de Hess 8

1-/ Enthalpie standard de formation 8

2-/ Détermination d’une enthalpie standard de réaction par la loi de Hess 9

# 

# Introduction :

**Pour introduire cette leçon je vais vous présenter une réaction.**

https://www.youtube.com/watch?v=K6btETvO6gk

* Ecrire l'équation au tableau...

Décrire l'expérience

Réaction acido-basique :

Bécher sous agitation contenant 50 mL d’acide chlorhydrique à 1 mol.L-1, avec mesure de la température. On verse 50 mL de soude à 2 mol.L-1, on observe une élévation de température.

*Faire la même manipulation en diluant 10 fois les solutions.*

Utiliser une potence pour montrer le thermomètre vers le jury.

*Doser les solutions pour être sûr des concentrations.*

On pourrait réaliser cette expérience avec les mêmes solutions que l'on aurait dilué préalablement. On constaterait que l'élévation de la temprature est d'autant plus importante que les concentrations mises en jeu sont grandes.

A travers cette expérience, on observe donc des effets thermiques dus aux réactions chimiques, ici un « dégagement de chaleur ». Et on observe que ces effets thermiques sont reliés aux quantités de matière mises en jeu.

Il faut donc traiter thermodynamiquement la réaction chimique. Dans cette leçon, nous allons développer les grandeurs thermodynamiques utiles à la réaction chimique afin de prévoir les effets thermique d'une réaction chimique. C'est quelque chose qui est très intéressant jusqu'à l'industriel, voiture : combustion de l'essence dégage de la chaleur.

* Lorsqu'on étudie des réactions chimiques, on est à pression constante, l’énergie thermique transférée est donc mesurée par la **variation de l’enthalpie H**. C'est la fonction d'état qui va nous intérsesser. En effet le premier principe s’écrit pour une transformation monobare : ∆H=QP

Décrivons donc thermodynamiquement la réaction chimique :

# I- Description thermodynamiquement d’une réaction chimique

Pour réaliser l'étude thermodynamique on s'intéressera à un **système physico-chimique**, c’est-à-dire un ensemble de constituants chimiques dans des états physiques définis, susceptibles d’évoluer par des réactions chimiques. Dans notre cas c'était de l'acide chlorydrique et de l'hydroxyde de sodium en solution aqueuse.

## 1-/ Grandeurs de réaction

Ce système est siège d’une réaction chimique où les quantités de matières sont reliées par l'avancement.

On peut décrire le système de l'expérience introductive avec trois variables = T,P et ξ. On peut donc écrire la fonction d'état H (T,P, ξ).

Nous pouvons alors écrire sa différentielle sous la forme :

On appelle *enthalpie de réaction S'exprime en J/mol*

*Lien entre quantité de matière et.*

Transition : problème : comment avoir des valeurs tabulées ? Il faut définir un état fictif particulier choisi par convention et dit état standard

Ces grandeurs dépendent de la réaction et aussi des conditions physiques. Afind’avoir des valeurs tabulées, on va définir des états particuliers, et on étudiera l’évolution d’unsystème par comparaison avec le systèmefictifassocié dans cet état particulier dit « état stan-dard ».

Transition : L'enthalpie de réaction, , dépend donc de la réaction chimique et des conditions physiques.

Comment alors avoir des valeurs tabulées? (inforamtions relatives à des réactions précises) Il faudrait considérer alors toutes les formes(états) envisageables d'un constituant donné.

On va définir des états particuliers, qu'on appelera états standards et on étudiera le système fictif (en opposition au système réel) où chacun des constituatnts est pris dans son état standard associé.

**Il nous faut donc définir des etats standards**

## 2- États standards

Les états standard d’un **constituant physico-chimique** sont des états

particuliers choisis conventionnellement.

* Quel que soit l’état physique du constituant, les états standard correspondent à une pression dite standard, notée p0= 1,0 bar = 1,0 . 105 Pa.
* Cependant il n'y a pas de température standard, à chaque température, correspond un état standard particulier, il est donc nécessaire de préciser la température pour définir un état standard(\*)

On parle d'état standard d'un **constituant physico-chimique**, celui-ci dépendra donc de l'état physique du constituant considéré

Je propose de faire un tableau à ce moment-ci : Première colonne état physique à la température T, deuxième colonne état standard associé.

Sinon il y a un diapo prêt !

|  |  |
| --- | --- |
| Etat physique | Etat standard |
| Solide | Solide pur à P°=1bar |
| Liquide | Liquide pur à P°=1bar |
| Solvant | Liquide pur à P°=1bar |
| Gaz | Gaz parfait pur à P°=1bar |
| Soluté | Soluté à la concentration C°=1mol/L, à P°=1bar |

**A l'oral :**

* L’état standard d’un constituant gazeux à la temérature T, (pur ou dans un mélange) est l’état du gaz pur, considéré comme parfait, à la même température T et sous la pression p°
* L’état standard d’un constituant solide ou liquide à la température T(d'une phase condensée), pur ou dans un mélange, est l’état de ce constituant pur, considéré dans le même état physique (corps pur), à la même température T et sous la pression p°
* Le cas d’un soluté est un peu particulier. L’état standard associé à un soluté est une solution infiniment diluée ayant les mêmes propriétés d'une solution hypothétique de concentration .

On donne deux exemples :

* Par exemple si on considère de l'eau à 120°C, sous une pression suffisament élevée pour qu'elle soit liquide à cette température, 5 bar par exemple. L'état standard de l'eau est l'état de l'eau liquide pure à 120°C sous une pression p°=1bar. Il s'agit bien entendu d'un état hypothétique. ***Le montrer sur le diapo : diagramme d'état de l'eau***
* Si on considère de l'eau à 6mbar et 140°C, donc à l'état gaz. L'état standard = Gaz pur, considéré comme parfait à P°=1 bar . Etat réel !

En fait l'état standard n'implique pas que le constituant soit stable à cette température et à la pression standard. On va introduire un nouvel état qui va tenir compte de cette stabilité.

**Etat standard de référence d'un élément chimique à une température T**  est l'état standard du corps simple dans l'état le plus stable à la température T considérée [Ribeyre

Un corps simple est une substance constituée d'un seul type d'élément chimique, par opposition aux composés chimiques

**Exemples:**

> Etat standard de référence du Sodium à 25°C.

A l'oral : A 25°C et à P° l'état physique le plus stable est solide.

L'état standard de référence est donc le sodium solide à la pression p° et à la température 25°C.

> Etat standard de l'oxygène à 25°C = O2(g) GP

On distingue des exceptions :

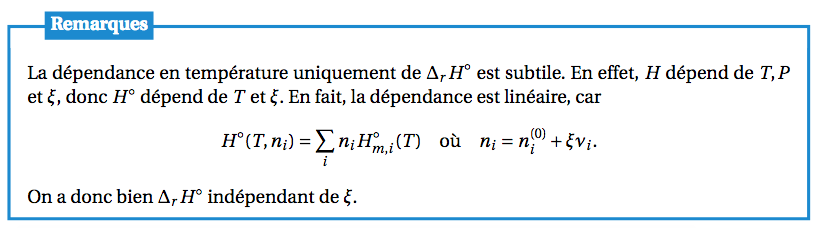
* Le carbone dont l’état standard est le carbone graphique **pour toutes les températures.**

Pour tous les éléments qui à 25°C sont stables sous la formation d’un gaz diatomique, l’état de référence est le gaz parfait diatomique à **toutes les températures**.

On a donc simplifié le problème, au début on avait un système avec un certain nombre de constituants pris à une tempéraure et une pression donnée dans des états données et on a simplifié tout cela en considérant désormais un système standard où tous les constituants sont pris sous leur état standard.

## 3-/ Enthalpie standard de réaction

On a alors une réaction standard à laquelle on associe une enthalpie standard de réaction *.*

Et vu qu'on a fixé la pression et que chacun des composants est pris pur, elle ne dépend que de la température. 

On considère pour les constituants étudiés (gaz presque parfaits, phases condensées) on a **.**

Transition : Armés de ces nouveaux outils théoriques, comment pouvons-nous décrire quantitativement les effets thermiques associées aux réactions chimiques ?

# II- Effets thermiques pour une transformation isochore

## 1-/ Transformation en réacteur isobare et isotherme

Pour une transformation isotherme et isobare : dH=

Après intégration et en tenant compte de l’approximation présentée précédemment

Une réaction est *endothermique* si la réaction nécessite la chaleur pour se produire :

Ceci permet donc de conclure sur le caractère exo ou endothermique de la réaction :

|  |  |
| --- | --- |
|  | endothermique |
|  | exothermique |
|  | athermique |

Diapo ! Deux exemples

* La vaporisation de l'eau, elle est endothermique pq l'enthalpie standard de réaction est positive, il faut donc lui apporter de la chaleur pour qu'elle ait lieu, comment ?
* Via la combustion du méthane par exemple, l'enthalpie standard de réaction étant négative, elle dégage de la chaleur

Transition: L’enthalpie standard de réaction permet de caractériser une réaction chimique, voyons maintenant comment on peut mesurer cette grandeur. Ici on donné l'exemple d'un changement d'état de l'eau. Etudions par exemple l'enthalpie standard de la réaction de fusion de l'eau. Rappel : Passage de l'eau solide à l'eau liquide.

Les réactions acide-base sont généralement exothermiques : dont l’enthalpie standard de réaction est de -56 kJ.mol-1 à température ambiante.

## 2-/ Détermination d’une enthalpie standard de fusion par calorimétrie

L’enthalpie est une fonction d’état : on peut donc choisir n’importe quel chemin fictif pour calculer sa variation.

Mesure de l’enthalpie de fusion de l’eau : [1]

Détermination de la capacité calorifique du calorimètre à partir de la fiche « calorimétrie » de [1]

Faire la mesure de l’enthalpie de fusion

Développer les incertitudes sur cette mesure

Prévoir le lancement de la manip avant dans la leçon.

**Calorimètre :**

On va utiliser un calorimètre, qui est donc calorifugé et où on peut donc considérer que

transformation est adiabatique et donc **.**

* On connaît la capacité calorifique de l'eau, elle est tabulée, mais on ne connait pas la capacité calorifique du calorimètre, elle dépend d'un calorimètre à l'autre, on détermine donc la capacité calorifique du calorimètre :

Pour cela on va réaliser la méthode des mélanges, il s'agit de mélanger deux masses d'eau (Températures connues et masses connues) :

On palce une quantité d'eau m2=100,8g dans un calorimètre, le tout étant à la température ambiante T2 = 18,1 °C

On y ajoute rapidement une masse m1=100,3g d'eau chaude à T1= 60,3 °C.

Après homogénéisation on a attend l'équilibre thermique (température finale stable) , Tf=36,0°C

On va écrire le premier principe sur le système eau + calo, quels sont les échanges qui se sont produits ?

∆H=0

où ∆H=m2\*ceau,m\*(Tf-T2) + m1\*ceau,m\*(Tf-T1) + Ccalo\*(Tf-T2) =0

La seule inconnue =Ccalo on peut donc déterminer Ccalo = 147,8 J.K-1

Cf. Excel

B

A

C

Ok nous alons maintenant pouvoir réaliser l'expérience :

Décrire la vidéo : https://www.youtube.com/watch?v=e\_2-p9f0QLE entre 2'32 et 3'28

On fait un mélange eau glace pour s'assurer que les glaçons sont à la température T0, on récupère les glaçons lorsque l'eau est approximativement à 0°C. On essuie les glaçons pour ne pas introduire de liquide.

Fin de la vidéo : Montrer le diapo avec toutes les valeurs.

Le système initial est constitué du calorimètre, d’une masse meau d’eau liquide et d’une masse mglace de glace.

On va décrire la tranformation par le premier principe appliqué au syst eau + glaçon +calo, adiabatque donc ∆H=0

Quels sont les échanges énergétiques qui se sont produits ?

Premier terme : L'énergie liée à la fusion de la glace. C'est le terme qui va nous intéresser.

Deuxème terme: Une fois fondu l'eau se réchauffe jusqu'à la température finale

Troisième terme : L'eau liquide et le calorimètre se sont refroidit

**C'**

**A'**

**B'**

La capacité massique de l’eau est de .

Comparer la valeur expérimentale à la valeur tabulée qui est de ∆fusH= 334 J/g

On peut donc dire que cette réaction est endothermique. On doit fournir une chaleur pour faire fondre de la glace ! // réchauffement climatique.

Transition : Très bien on vient de voir qu'on pouvait déterminer l'enthalpie de reaction experimentalement, c'est très bien mais on ne va pas le faire a chaque fois qu'on etudie une reaction. De plus, il est difficile d'etre très précis dans cette demarche, il y a des pertes ... On va utilsier des donnees tabulées via les notions d'état standard de référence que l'on a mentionné précédemment :

# III- Calcul d’enthalpie de réaction et loi de Hess

# 1-/ Enthalpie standard de formation

*Quand on a présenté l'état standard de référence on a précisé qu'il s'agissait de l'état standard de référece d'un élément. Or dans les réactions chimiques, le chimiste est aussi confronté à des corps composés. Par exemple l'eau, les ions hydroxydes ,etc ..*

*On va pouvoir accéder aux données sur les corps composées via la réaction standard de formation du constituant physico-chimique, qu'est-ce ?*

Diapo Réaction standard de formation

On prend au tableau un exemple pour illustrer la définition :

On va par exemple étudier l'enthalpie standard de formation de l'eau liquide :

Donc on prend une mole de H2O (g) à T=25°C par exemple et on va le construire à partir des éléments chimiques qui le constituent pris dans leur état standard de référence :

 T=25°C

A la température T=25°C

et à P=P°

A cette réaction on lui accosie une enthalpie standard de réaction, il s'agit de **l'enthalpie standard de formation du H2O(g). Ces valeurs sont tabulées. Elle vaut par exemple selon les tables : -285,8 °C. (exothermique : pile à combustible produit de l'électricité mais aussi de la chaleur)**

Rq: Alors bien sur l'enthalpie standard de formation d'un corps simle dans son état standard de référence est nulle puisque le composant est déjà dans son état de référence, la réaction standard de formation ne change rien.

Ces enthalpies standards de formation elles sont tabulées, alors comment utiliser cet outils pour calculer l'enthalpie standard de réaction d'une transformation physico-chimique qui nous intéresse ?

## 2-/ Détermination d’une enthalpie standard de réaction par la loi de Hess

On va utiliser le fait que l'enthalpie de réaction est une fonction d'état, elle ne dépend pas du chemin suivi.

Considérons par exemple la réaction chimique présentée en introduction et l'on va considérer la réaction chimique standard ayant lieu à la température T. On lui associe donc une enthalpie standard de réaction .

A travers un chemin fictif, les réactifs sont dissociés en leurs corps simples dans leur état standard de référence à une température T (1). Ces corps simples forment à travers une deuxième réaction fictive les produits de la réaction, à savoir ici les deux molécules d'eau à une température T (2). La réaction (1) est la réaction inverse de la réaction de formation des réactifs et la réaction (2) est la réaction de formation des produits.

Réactifs à T

Produits à T

-

-

(2)

(1)

Corps simples dans leur état standard de référence à la température T

On peut donc décomposer l'enthalpie standard de la réaction et a calculer grâce aux enthalpies standard de formation tabulées (pcq c'est une fonction d'état) :

**- - = -55,8 kJ/mol**

On pourrait comparer cette valeur a une valeur expérimentale, chose qu'on ne va pas faire aujourd'hui mais on peut déjà dire qu'il s'agit d'une valeur négative, et donc qu'elle dégage de la chaleur, c'est en accord avec ce qu'on a constaté en introduction.

Les valeurs du Handbook :

Macintosh HD:Users:matthis:Desktop:Capture d’écran 2020-05-23 à 19.55.11.png

Il s'agit de la **loi de Hess**:

Pour une réaction chimique modélisée par

Dans cette expression est le coefficient stœchiométrique algébrique (positif pour les produits et négatif pour les réactifs).

**Rq très importante ! Si on voulait faire la réaction on ferait comme ça :**

On peut retrouver cette enthalpie standard de réaction par calorimétrie, en introduisant l'acide chlorhydrique et la soude dans les proportions stoechiométriques dans un calorimètre supposé adiabatique. L'enthalpie standard de réaction est en effet l'énergie molaire transférée au système chimique.

(adiabatique)

Produits à Tf

Réactifs à Ti

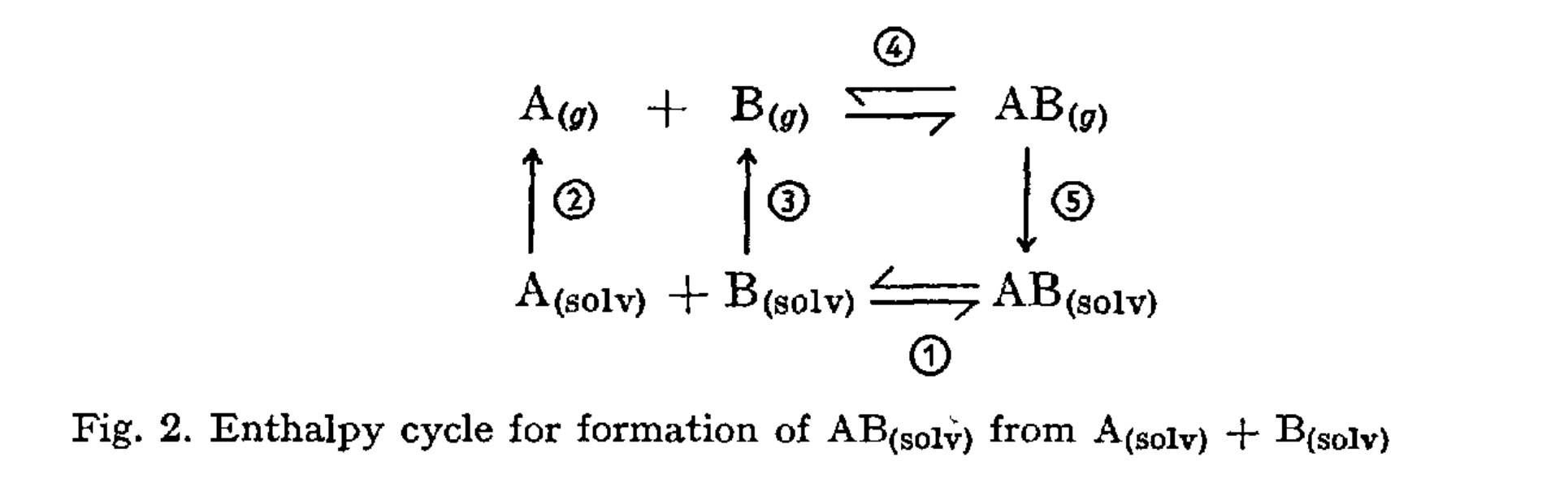
Produits à Ti

or

D’où

Expérimentalement, 200mL d'eau ont été introduits initialement dans le calorimètre suivi de 50 mL d'acide chlorhydrique à 2 mol/L puis de 50mL de soude à 2mol/L. Ceci a conduit à une variation de température de Ti =21°C à Tf =26°C et donc à une enthalpie standard de réaction Cette valeur est à comparer à la valeur précédemment déterminée par la loi de Hess. On peut donc comparer ce résultat à l'enthalpie standard de réaction qui avait été calculée par la loi de Hess et conclure que cette loi est un outil pratique et intéressant pour prévoir des enthalpies de réaction en se référant à des valeurs tabulées d'enthalpies standard de formation.

*Remarque : on utilise la valeur des enthalpies de formation des ions solvatés. Néanmoins, ces valeurs ne sont pas sûres. Le plus simple serait de passer en phase gazeuse et de faire le cycle suivant :*



*Néanmoins il est difficile de trouver des valeurs tabulées pour 2 et 3.*

*De plus, il y a une dépendance en les contres ions utilisés ce qui rend les choses affreusement horribles.*

# Conclusion :

Dans cette leçon, nous avons vu comment l’application du premier principe nous a permis de remonter aux enthalpies de réaction qui ont intérêt sur l’étude des équilibres chimiques. On peut notamment savoir si la réaction délivre ou nécessite un aport de chaleur.

On a vu qu'on pouvait accéder à ces grandeurs expérimentalement mais aussi via des tables de données (en faisant appel à la notion d'état stadnard).

*Relation de van’t Hoff :*

*Déplacement d’équilibre chimique : Grâce à cette loi et connaissant le signe de l’enthalpie standard de réaction, on est capable d’étudier le sens de déplacement de l’équilibre en fonction de la température.*

*Pour la pression, la réaction va toujours dans le sens d’une diminution du nombre de moles de gaz.*

Cependant, nous ne pouvons pas déterminer avec l’application du premier principe le sens d’évolution spontané d’une réaction chimique. FINNNN

Pour cela, il faut utiliser le second principe qui nous amènera à introduire des notions d’entropies standard de réaction et à étudier l’enthalpie libre standard qui permet de remonter au critère d’évolution.

Considérons G comme une fonction des variables T,P et , alors

De plus, appliquons les premier et second principes de la thermodynamique,

Ainsi,

D’où ceci est le critère d’évolution.

Par définition, .

Approximation d’Ellingham, .

**Questions possibles**

**Est-ce que si on met un acide fort et une base forte ensemble la réaction et toujours totale et rapide ?**

*Bien sûr j’ai répondu oui. . . Et si on les met en concentration très faible, typiquement à 10−8mol/L . . . Ah. . . La réaction se fait en sens inverse, bien sûr. .*

**Comment fonctionne un thermocouple ?**

*Il s’agit de deux plaques métalliques qui sont à deux températures différentes, ainsi par effet Seebeck, cette différence de température entraine une différence de potentiels mesurable.*

*L’effet inverse est l’effet Peltier.*

**Quels sont les types de thermomètre que les élèves ont pu rencontrer dans leur vie de tous les jours ?**

*Ancien thermomètre au mercure (dilatation en fonction de la température d’un liquide)*

**Quelle est la différence entre monobare et isobare ?**

*Une transformation est isobare si la pression est fixée tout au long de la transformation et si la pression du système est celle de la pression extérieure.*

*Une transformation est monobare si les pressions initiale et finale sont égales à la pression extérieure.*

**L’enthalpie standard de réaction est-elle intensive ou extensive ? Pourquoi ?**

*L’enthalpie est une grandeur extensive et l’avancement l’est également. Ainsi, le rapport des deux est intensif.*

**Qu’est-ce qu’un état hypothétique ?**

*Il s’agit d’état autorisé d’un point de vue thermodynamique mais non réalisable expérimentalement. Il s’agit de la différence entre l’état standard et l’état de standard de référence.*

**C’est quoi l’unité d’une enthalpie de réaction ?**

*Elle est en J/mol (USI) ou multiple*

**Comment définir la capacité thermique à pression constante ?**

**À priori l’enthalpie standard de réaction dépend de quoi ?** *De la température*

**Quel est le nom où on enlève cette dépendance ?** *Approximation d’Ellingham (en dehors des changements d’état).*

**Dans un cas plus général comment écrit-on la dépendance en fonction de la température ?**

*On utilise les lois de Kirchhoff. On utilise la définition des capacités à pression constante.*

**À quoi sert un calorimètre ?** *Isolation du système de l’extérieur pour simuler des transformations adiabatiques.*

**C’est quoi la valeur en eau d’un calorimètre ?**

*Correspond à la masse d’eau dont la capacité serait équivalente à celle du calorimètre et de tous les dispositifs.*

**Pouvez-vous commenter le signe de l’enthalpie de réaction avec « les mains » ?**

*Pour ce genre de questions, il faut parler des énergies de liaisons et commenter le nombre de liaisons formées et rompues.*

**Comment faire pour l’entropie ?** *Il faut regarder le nombre de moles de gaz, assimilable au désordre (donc à l’entropie) du système.*