

LC n° 31 Titre : Energie chimique

Niveau : Tle STL-PCM

Elément imposé : Estimer le pouvoir calorifique d'un combustible

Présentée par : Rudi VOGLER

Correctrice : Manon Leconte

Date : 30/01/2025

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
Physique-chimie Term STI2D/Term STL	Jean-Luc Azan	Nathan technique (2012)	978-2-09-161884-5
Physique Chimie Enseignement commun STI2D/STL Terminale	B.MARSAT/ J.M. NIEDERBERGER	Casteilla (2012)	978-2-7135-3402-7
Ressources STL, Physique-Chimie et Mathématiques Terminale, Séquence 12 : Energie Chimique	Académie de Montpellier, éduscol		

Plan détaillé
<p><u>Niveau choisi pour la leçon</u> : Tle STL- PCM</p> <p>Introduction pédagogique Contexte pédago : thème habitat, chapitre changements d'états et transferts thermiques, activité liée : étude énergétique du corps humain, évaluation : étude de document sur un habitat Objectifs :<ul style="list-style-type: none">- comprendre la notion d'enthalpie et ses conditions d'utilisations- Savoir définir et mesurer le pouvoir calorifique d'un combustibleDifficultés :<ul style="list-style-type: none">- quantifier les incertitudes expérimentales,- unités standard ou non,- notation du pouvoir calorifique similaire à entropie de réaction → changement notationChoix : Introduction Molécules = réservoir d'énergie Combien de grammes d'alcool ai-je besoin pour faire chauffer l'eau de mon thé ?</p> <p>I- Etude énergétique de la chauffe de l'eau</p>

Comment quantifier l'énergie nécessaire pour faire chauffer le thé ?

1) Notion d'enthalpie

Déf : Enthalpie, notée H , est l'énergie stockée par le système et qui peut être échangée par transfert thermique à pression constante

$$\Delta H_{\text{système}} = Q_{\text{ext} \rightarrow \text{système}}$$

2) Variation d'enthalpie sans changement d'état

Lors d'un échange d'énergie à pression constante : $\Delta H = m \cdot c \cdot \Delta T$

avec ΔH : variation d'enthalpie [J], m : masse du système [g], ΔT : variation de température [K], et c : capacité thermique massique [$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$]

ex : $T_i = 20^\circ\text{C} \rightarrow T_f = 99^\circ\text{C}$

$$\Delta H = (m_{\text{eau}} \cdot c_{\text{eau}} + m_{\text{can}} \cdot c_{\text{can}}) \cdot \Delta T$$

$$c_{\text{eau}} = 4.19 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$c_{\text{can}} = c_{\text{alu}} = 0.90 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

pesée canette et masse d'eau $\rightarrow \Delta H = 70.50 \text{ kJ}$, ordre de grandeur

3) Lors d'un changement d'état

#

$$\Delta H_{\text{transfo}} = m \cdot L_{\text{transfo}}$$

$$L = \text{Chaleur latente} [\text{J} \cdot \text{g}^{-1}]$$

Fusion, vaporisation, sublimation : $\Delta H > 0$

Solidification, liquéfaction, condensation : $\Delta H < 0$

4) Caractérisation d'une transformation

- Système perd en énergie : $\Delta H < 0$
 T_{milieu} augmente \Rightarrow réaction exothermique
- Inverse : $\Delta H < 0 \Rightarrow$ réaction endothermique

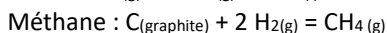
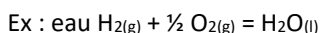
II-Etude énergétique de la combustion de l'éthanol

1) Réaction à partir de corps simples

Def : Corps simple = substance constituée d'un seul élément chimique ($\text{O}_2, \text{N}_2, \text{H}_2, \dots$)

Def : Enthalpie de formation, $\Delta_f H^\circ$, variation d'enthalpie associée à la formation d'une mole de ce corps, dans les conditions standards

Conditions standard : $P = P^\circ = 1 \text{ bar}$ & T fixé



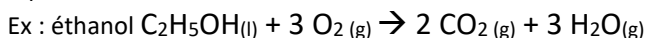
2) Cas général

Loi de Hess : $\Delta_r H^\circ = \sum \nu_i \Delta_f H^\circ(\text{produits}) - \sum \nu_i \Delta_f H^\circ(\text{réactifs})$

3) Cas des combustions

Def : réaction entre combustible, comburant et de la chaleur

Equation de combustion :



$$\Delta_{\text{comb}} H^\circ = -668.71 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

4) Etude expérimentale et pouvoir calorifique

Expérience #

Hypothèse : toute la chaleur dégagée par la combustion est utilisée pour chauffer la canette et l'eau

Script python pour exploiter les données

$$\Delta H = 17.7 \text{ kJ}$$

$$PC = \Delta H / m_{\text{combustible}} = 15.5 \text{ MJ/kg}$$

Conclusion

Réponse à la pb : 4,42g

Application au chauffage d'une habitation, à la biologie

Expérience 1 - Titre : estimation du pouvoir calorifique de l'éthanol

Référence complète : Activité 5 : étude expérimentale d'un combustible, ressources STL-PCM, séquence 12, académie de Montpellier

Équation chimique et but de la manip : $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_{(l)} + 3 \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{CO}_{2(g)} + 3 \text{H}_2\text{O}_{(g)}$

On brûle une masse m_{eth} d'éthanol (pesée avec une balance précise) pour chauffer une canette d'aluminium de masse m_{can} contenant une masse m_{eau} d'eau dont on relève la température initiale et finale.

On remonte ensuite au pouvoir calorifique.

Modification par rapport au mode opératoire décrit : On prend comme combustible de l'éthanol (lampe à alcool), on pèse la masse d'eau au lieu d'en mesurer le volume.

Commentaire éventuel : Thermomètre à mi-hauteur d'eau, pesée de lampe à alcool avec bouchon avant et après. Les pertes thermiques sont importantes et non quantifiables

Phase présentée au jury :

Durée de la manip : 6'

Questions posées et réponses proposées

Définition de l'enthalpie : lien avec la variation ?

Nous on a accès à la variation

Autre condition que pression constante pour l'utilisation de l'enthalpie ?

Transfert thermique déjà abordé ? Difficultés inhérentes à cette notion ? Remédiation possible ? Exemple concret ?

Pas abordé avant, confusion entre température et transfert thermique, transfert thermique = transfert d'énergie, par ex : radiateur : transfert thermique = apport d'énergie pour maintenir la température

Pourquoi ne pas peser l'eau dans la canette ? introduit un biais ? incertitudes ?

Question de praticité, mais on peut perdre de l'eau et donc avoir des imprécisions sur la mesure de la masse en eau

Balance de précision : $u(m)=0.001\text{g}$

Thermomètre : $u(T)=0.1^\circ\text{C}$

Comment mener ce calcul d'incertitudes avec les élèves ?

Passer par un tableau/tableur, calculer les incertitudes relatives

Ici on a un biais dû aux hypothèses

Ils doivent apprendre à identifier et comparer les sources d'erreurs, proposer des améliorations du protocole, évaluer les incertitudes types et déterminer l'incertitude type du résultat, via tableur par ex

Pourquoi ne pas calculer la valeur en eau ? comment ferait-on ?

Canette en aluminium, assez juste de prendre la capacité de l'aluminium.

Pour mesure de masse en eau : mélange masse d'eau chaude et eau froide, on attend équilibre → permet de remonter à la masse en eau

Pourquoi la canette est-elle recouverte de papier d'aluminium ?

Pour isoler la canette : rendre le système adiabatique

Sens physique du signe de $\Delta_r H^\circ$? Lien avec énergies de liaison vues en 1^{ère} ?

besoin de rompre des liaisons donc on a besoin d'apporter de l'énergie

Energie de liaison sont des enthalpies en fait

Ex de réaction exothermique/endothermique

Mélange eau et acide = exothermique

Dissolution de certains sels (thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) = endothermique

Passe de système de masse à système en quantité de matière pourquoi ?

Parce qu'ils vont les rencontrer sous ces formes dans les tables

Passage mol⁻¹ à g⁻¹ est une difficulté péda, comment y remédier ?

Prévoir pendant le cours des exercices de conversion et en glisser dans les évaluations

Définition enthalpie de réaction ? lien entre enthalpie de réaction et enthalpie ?

$$\Delta_r H = \left. \frac{\partial H}{\partial \xi} \right]_{T,P}$$

Variation d'enthalpie due à une réaction

Lien avec $\Delta_r H^\circ$?

A P°

Loi de Van't Hoff : $\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$

ici dérivée droite : $K^\circ = f(T)$

$K^\circ = \Pi a_{i,eq}^{v_i}$, si pas à l'équilibre : Quotient réactionnel

$\Delta_r G^\circ = -RT \ln(K^\circ)$

Si T augmente, donc pour une réaction exothermique, on déplace l'équilibre vers ?

$\Delta_r H^\circ < 0$, donc K° diminue quand T augmente

$K(T_i) > K(T_f)$ donc on déplace dans le sens indirect

Combustible & comburant ? Nécessairement de la chaleur pour une combustion ?

Combustible = éthanol, Comburant = dioxygène,

Si on craque allumette on apporte plus de l'énergie que de la chaleur

Pourquoi est-ce qu'on n'écrit pas la température pour $\Delta_{comb} H^\circ$?

Sous-entendu à 298K

Ethanol se vaporise ?

Faire un cycle : équation à 298 puis on monte les constituants à la température de vaporisation

Pourquoi retenir valeur $\Delta_{comb} H^\circ$?

Ça nous permet de calculer le pouvoir calorifique théorique

PC de l'éthanol ?

Environ 29, ici on a un facteur 2, du aux pertes

PCi et PCs ?

PC inférieur, ou supérieur

Sur conclusion, est-ce que lampe à alcool pas mal pour chauffer le thé ?

Raisonner en puissance de chauffe : il faut mesurer aussi le temps de chauffe

Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »

Question posée : On dit que les filles sont plus travailleuses que les garçons et qu'il faut adopter une attitude différente avec elles. Qu'en pensez-vous ?

Réponse proposée : affirmation qui est une généralité, si propos qui circulent dans la classe les adresser, ne pas catégoriser les gens.

Commentaires du correcteur : Attention à donner le plus tôt possible au jury les éléments de réponse qu'il attend.

Ici, il faut apporter quelques éléments sur les différences entre garçons et filles à l'école et dans l'insertion professionnelle :

- Les filles ont de meilleurs résultats aux examens nationaux et sont en moyenne plus diplômées que les garçons.

- Dans les bulletins scolaires, on retrouve plus souvent les qualificatifs « travailleuse » ou sérieuse » pour les filles et « brillant » pour les garçons quand bien même leurs notes sont similaires.
- Les garçons mobilisent davantage la parole en cours. Les filles sont plus souvent interrogées sur des questions proches du cours et les garçons pour formuler des raisonnements plus complexes ou abstraits.
- Les filles vont plus spontanément vers des études et donc des carrières littéraires ou artistiques tandis que les garçons vont vers les sciences.
- Les filles sont souvent plus ambitieuses que les garçons dans leur choix d'étude mais moins confiantes en leur réussite.
- Les filles ont plus de mal à trouver un emploi qui correspond à leur niveau de qualification que les garçons.

Sources : Rapport annuel 2024 sur l'état des lieux du sexisme en France « S'attaquer aux racines du sexisme » (n° 2024-01-22-STER-61) et Rapport de la DEPP « Filles et garçons sur le chemin de l'égalité. De l'école à l'enseignement supérieur. »

Il y a donc une grande inégalité entre fille et garçon à l'école et après, et le fait qu'elles soient « plus travailleuses » ne leur permet pas d'accéder à des carrières plus prestigieuses ou des salaires plus grands. Il n'est donc pas pertinent de laisser plus d'autonomie aux filles à l'école.

La première manière de combattre cette inégalité est d'en avoir conscience. Ainsi, on fera plus attention à empêcher les garçons de monopoliser la parole en classe, on laissera des appréciations similaires aux garçons et aux filles qui ont les mêmes notes, ... En outre, plus on combat tôt les stéréotypes de genre, mieux on empêche l'inégalité fille-garçon de progresser.

Ressources en plus :

Interview d'une enseignante en mathématiques qui essaie de combattre l'inégalité fille-garçon à son échelle : <https://youtu.be/IWRsNGflcVY>

Les préjugés sexistes sont déjà intégrés par les élèves au 1^{er} cycle : <https://valeurs-de-la-republique.reseau-canope.fr/tous-les-themes/decouvrir/notice/introduction-aux-outils-pour-legalite-entre-les-filles-et-des-garcons>

Champ libre pour le correcteur (compléments, propositions de manipulations ou de bibliographie)

Remarques générales (articulation titre/élément imposé/niveau) :

Rudi propose une leçon qui répond bien au sujet et dont la progression est logique. Certains points sont cependant secondaires pour le niveau STL donc ils pourront être retirés du plan de sorte à ce que la leçon tienne en 40 min.

Remarques sur le contenu scientifique de la leçon :

Si au niveau STL les notions et les calculs de thermodynamique ne sont pas attendus, soyez sûr que le jury reviendra dessus dans les questions.

Il y a plusieurs erreurs classiques rencontrées par les étudiants que le jury cherchera probablement à explorer avec vous :

- Une grandeur de réaction est la dérivée partielle de cette grandeur par rapport à l'avancement à température et pression fixées. Par exemple pour l'enthalpie de réaction :

$$\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P}$$

- Une grandeur est standard si elle est prise à la pression standard $p^\circ = 1 \text{ bar}$ et dans des conditions idéales (coefficients d'activité égaux à 1)
- Pour observer l'influence du caractère exo- ou endothermique sur une réaction, il faut utiliser la relation de van't Hoff :

$$\frac{d \ln(K^\circ)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

- La constante d'équilibre n'est pas le produit des activités pondérées par les coefficients stœchiométriques algébriques. La constante d'équilibre est définie ainsi :

$$K^\circ = \exp \left(- \frac{\Delta_r G^\circ}{RT} \right)$$

A l'équilibre, d'après la loi de Guldberg-Waage aussi appelée loi d'action des masses, la constante d'équilibre est égale au quotient réactionnel :

$$K^\circ = Q_{r,eq} = \prod_i a_{i,eq}^{\nu_i}$$

L'enchaînement des parties I-C/ et I-D/ était un peu ardu car il manquait du sens physique. Il est plus pédagogique de les enchaîner dans l'autre sens. Les définitions de transformation endo/exothermique sont disponibles dans le glossaire Eduscol : « Une transformation est dite **exothermique** si le système siège de cette transformation cède de l'énergie sous forme transfert thermique au milieu extérieur, **endothermique** s'il en reçoit de la part du milieu extérieur. » Le glossaire indique également qu'il ne faut pas lier ces concepts à la variation de température. Pour apporter du sens physique à ces définitions, on peut dire qu'une réaction endothermique est une réaction qui a besoin d'énergie pour se faire. Ainsi, l'évaporation est endothermique car il faut briser des interactions intermoléculaires pour passer de l'état liquide à l'état gazeux.

Remarques sur les manipulations :

Les manipulations proposées sont pertinentes et nombreuses. On pourrait gagner un peu de temps en étant plus efficace dans leur réalisation :

- Peser l'eau dans la canette directement plutôt que d'utiliser un bécher intermédiaire
- Ecrire les masses mesurées directement dans le script Jupyter plutôt que de passer par une feuille de papier

Pour cocher la case manipulation quantitative, il faut aussi faire une évaluation des incertitudes sur la première manipulation de calorimétrie. Ainsi, si vous manquez de temps en fin de leçon, vous pourrez aller plus vite sur l'élément imposé.

Remarques sur les choix pédagogiques et didactiques :

L'extrait du BO correspondant à la leçon est donné ci-après :

• Énergie chimique

En classe de première ont été abordées les énergies de liaisons et de changement d'état. En classe terminale, la transformation chimique est étudiée à pression constante, ce qui permet d'introduire la notion d'enthalpie. La liaison chimique, qu'elle soit intermoléculaire ou intramoléculaire, est ainsi vue comme un réservoir d'énergie permettant de stocker ou de restituer de l'énergie. L'estimation expérimentale du pouvoir calorifique est l'occasion de revenir sur les incertitudes et les sources d'erreur.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Diagramme d'état d'un corps pur.	- Prévoir l'état physique d'un corps pur à température et pression données à l'aide de son diagramme d'état.
Enthalpie de changement d'état.	- Définir une enthalpie de changement d'état. - Prévoir le signe d'une enthalpie de changement d'état lors du passage d'un état physique à un autre.
Enthalpie standard de formation.	- Définir une enthalpie standard de formation.
Enthalpie standard de réaction.	- Calculer une enthalpie standard de réaction à partir de données tabulées en utilisant la loi de Hess. - Identifier le caractère exothermique, endothermique ou athermique d'une réaction.
Capacité thermique.	- Citer et exploiter la relation entre variation d'enthalpie, capacité thermique et variation de température pour une phase condensée.
Pouvoir calorifique.	- Définir et utiliser le pouvoir calorifique pour comparer différents combustibles.
	Capacité expérimentale : - Mettre en œuvre une expérience pour estimer le pouvoir calorifique d'un combustible.

Les points surlignés en orange n'ont pas été traités la leçon. Il peut y avoir une tolérance sur le diagramme d'état d'un corps pur (car cela relève plus de la physique et cela mobilise des concepts éloignés des autres capacités exigibles). En revanche, il était attendu de justifier le signe de l'enthalpie de changement d'état avec un raisonnement énergétique. Enfin, par manque de temps probablement, Rudi n'a pas pu comparer les pouvoirs calorifiques de plusieurs combustibles, mais c'est quelque chose qui pourrait être ajouté en fin de dernière sous-partie et qui pourra être complété avec une activité documentaire.

Pour gagner quelques minutes, on peut supprimer la première sous-partie car le premier principe n'a pas besoin d'être introduit. On peut également supprimer la sous-partie II-B/ qui n'apporte rien à la leçon et apporte un formalisme mathématique en contradiction avec l'esprit du

programme. On peut directement introduire la loi de Hess sur l'exemple de la combustion. Le plan compressé de la leçon serait donc :

I- Etude énergétique de la chauffe de l'eau

- a. Lien entre énergie et température
 $\Delta H = mc\Delta T$ et expérience de calorimétrie
- b. Caractérisation d'une transformation
Définition exo/endo/athermique
- c. Cas du changement d'état
Définition, signe et interprétation physique

II- Etude énergétique de la combustion de l'éthanol

- a. Réaction de corps simple
Définition corps simple + enthalpie de formation
- b. La réaction de combustion/La loi de Hess
Définition combustion + loi de Hess
- c. Etude expérimentale et pouvoir calorifique
Manip combustion + définition pouvoir calorifique + comparaison à d'autres combustibles

La plus grande difficulté de cette leçon est le jonglage entre les unités massiques et molaires, et les unités des enthalpies [J], des enthalpies de changement d'état [J/g] et des enthalpies de réaction [J/mol]. Il faut absolument souligner cette difficulté en introduction didactique et proposer une remédiation : code couleur, écriture explicite des unités systématiquement, choix de tout présenter en J/mol (sauf l'enthalpie), ...

Le caractère standard des grandeurs n'a pas vraiment été introduit car Rudi s'est caché derrière l'expression « dans les conditions standard ». Pour simplifier votre discours, dites que toutes les grandeurs sont étudiées à $p = p^\circ = 1 \text{ bar}$ et ne dites pas qu'il existe des conditions non standard.

Il ne faut pas oublier dans la sous-partie sur la réaction de combustion de préciser que le dioxygène est le comburant et l'éthanol le combustible.

La problématique de la leçon et par extension la conclusion est très intelligente. Pour ouvrir la discussion, vous pouvez indiquer qu'à la maison on préfère utiliser une bouilloire car la puissance – qui introduit une dimension temporelle non prise en compte dans la leçon – est aussi un paramètre très important.

Proposition de bibliographie supplémentaire :

Pour les définitions, il faut d'abord se référer au document Eduscol « Glossaire d'accompagnement des programmes de chimie ». Si vous ne trouvez pas la définition que vous cherchez, vous pouvez ensuite consulter le Goldbook de l'IUPAC (<https://goldbook.iupac.org/>).

Pour préparer les questions, il est bon d'ouvrir un ou plusieurs ouvrages de niveau supérieur à la leçon. Pour la thermodynamique, je vous conseille les références suivantes :

- *Thermodynamique, matériaux* ; PC. Jacques Mesplède. Ed. Breal, coll. Nouveaux Précis
- *Thermodynamique chimique* ; 2^e année PC/PC*. André Durupthy, Claude Mesnil, Thérèse Zobiri. Ed Hachette Education, coll. H Prépa

LC n°18 Titre : Utilisation du premier principe de la thermodynamique pour la détermination de grandeurs physico-chimiques

Niveau : PSI

Elément imposé : Déterminer une enthalpie standard de réaction

Présentée par : Apolline Dekens

Correcteur.ice : Lucie MARPAUX

Date : 28/03/2025

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
J'intègre, PSI/PSI*		DUNOD	
La chimie expérimentale – Chimie générale	Le Maréchal	DUNOD	

Plan détaillé
<p><u>Niveau choisi pour la leçon</u> : PSI</p> <p>Introduction pédagogique Objectifs : Transfert thermique, loi de Hess, enthalpie standard, enthalpie standard de formation Difficultés :<ul style="list-style-type: none">- Décomposition en cycle thermodynamique d'une réaction , de même pour la loi de Hess Choix : illustration en dessinant les cycles et en prenant des exemples concrets- Confusion entre grandeurs et grandeurs standards de réaction Choix : bien insister sur la différence et les définitions liées aux deux notions</p> <p>Introduction Problématique : Comment faire une chaufferette en mélangeant un acide fort et une base forte et pourquoi faire cela peut-il être dangereux ?</p> <p>I- Rappels thermodynamiques</p> <p>1) <u>Premier principe</u> Pour un système qui échange de l'énergie avec l'extérieur, la variation de l'énergie interne est :$dU = \delta W + \delta Q + \delta W'$</p> <p>$\delta W$: Transfert mécanique δQ : Transfert thermique</p>

$\delta W'$: autres transferts

$$\Delta U = W + Q + W'$$

2) Enthalpie H

Définition :

$$H = U + PV$$

Système fermé qui transfère un volume dV et un transfert thermique δQ : $dU = -p_{ext}dV + \delta Q$

D'où, $dH = d(U + PV) = dU + p dV + V dp = -p_{ext}dV + \delta Q + p dV + V dp$

$p = p_{ext} = \text{cst} \Rightarrow dp = 0$

Donc,

$$dH = \delta Q$$

$$\Delta H = Q_p$$

A pression constante.

II- Enthalpie de réaction

1) État standard

Définition : état particulier choisi conventionnellement :

- Pression standard : $P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
- Température : pas de température

Pas un état standard mais état standard pour une température donnée.

Constituant gazeux : état standard = état sous 1 bar et à T fixée.

Constituant en phase condensée : état standard sous 1 bar, à T et dans l'état considéré.

2) Grandeurs de réaction

Définition : Pour une grandeur extensive Y , la grandeur de réaction associée est une grandeur intensive qui s'écrit,

$$\Delta_r Y = \left(\frac{\partial Y}{\partial \xi} \right)_{T,P}$$

Pour une transformation caractérisée par un avancement final ξ_f :

$$\Delta Y(\xi_f) = Y(\xi_f) - Y(\xi = 0) = \int_0^{\xi_f} \left(\frac{\partial Y}{\partial \xi} \right)_{T,P} d\xi$$

Donc,

$$\Delta Y(\xi_f) = \int_0^{\xi_f} \Delta_r Y d\xi$$

Grandeur standard de réaction

Si tous les réactifs et produits étaient dans leur état standard à la température T, on définit :

$$\Delta_r Y^\circ = \left(\frac{\partial Y^\circ}{\partial \xi} \right)_{T,P}$$

3) Application à l'enthalpie et lien avec les transferts thermiques

$$\Delta H = Q_p = \int_0^{\xi_f} \Delta_r H d\xi$$

Or, $\Delta_r H^\circ = \Delta_r H$

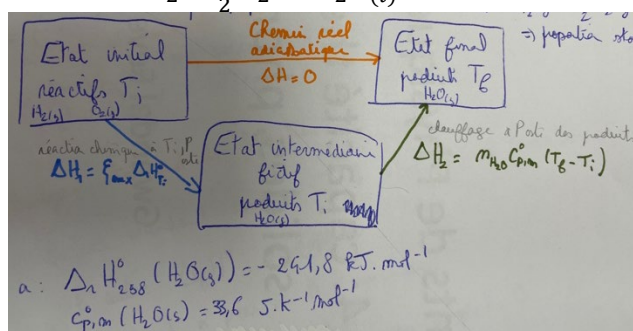
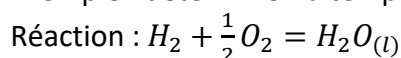
D'où,

$$\Delta H = Q_p = \Delta_r H^\circ \xi_f$$

Le signe de $\Delta_r H^\circ$:

- $\Delta_r H^\circ > 0 \Rightarrow Q > 0$: réaction endothermique
- $\Delta_r H^\circ < 0 \Rightarrow Q < 0$: réaction exothermique
- $\Delta_r H^\circ = 0 \Rightarrow Q = 0$: réaction athermique

Exemple : déterminer la température de flamme d'une combustion



Expérience :

Conclusion

Bilan de la leçon et ouverture sur la suite du cours (loi de Hess).

Expérience 1 - Titre : Chaleur de la réaction $H_3O^+ + HO^- = 2H_2O$

Référence complète :

Équation chimique et but de la manip : $H_3O^+ + HO^- = 2H_2O$, calculer $\Delta_r H^\circ$, de la réaction

Modification par rapport au mode opératoire : /

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury : Prise d'un point et ajustement de la droite

Durée de la manip : 5min

Questions posées et réponses proposées

Peux-tu développer le prérequis : base de la thermo ?

1^{er} principe, 2nd principe, grandeur intensive, grandeur extensive, fonction d'état et la 1^{ère} loi de Joule.

Comment développer la 1^{ère} partie en allant plus vite ?

Il aurait fallu juste rappeler les formules dont les élèves auront besoin lors de la leçon. Projeter

C'est quoi une fonction d'état ?

C'est une fonction qui dépend de T, P, V, n.

Pourquoi avoir fait le choix des transferts thermiques ?

L'élément imposé oriente beaucoup la direction de la leçon.

Qu'est-ce que tu mettrais dans le DM ?

Une mise en contexte dans un réacteur, les entrainer à faire des cycles thermodynamiques et utiliser la loi de Hess.

Qu'est-ce que tu mettrais en TP?

La manipulation peut être réalisée par les élèves.

La décomposition en cycle est la seule difficulté ?

Il y a aussi la différence entre état et état standard. Il faut être clair dans le cours pour remédier à cette difficulté.

Comment fonctionne une vraie chauffeuse ?

C'est un changement d'état pour la plupart des chauffeuses.

Qu'est-ce qu'on met dans le $\Delta W'$? Exemple ?

Dans une pile connectée à un générateur de force électromotrice $E_{\text{gén}}$, le transfert est $\Delta W' = E_{\text{gén}} dq$.

Qu'est-ce que l'état considéré dans la partie II-1) ?

Le même état, liquide=liquide, on peut donner un exemple avec un liquide et un solide.

Pourquoi cette approximation $\Delta_r H = \Delta_r H^\circ$?

Car les valeurs varient peu en fonction de la température dans les gammes de températures usuelles.

Est-ce que c'est une approximation à spécifier aux étudiants ?

C'est quelque chose que l'on va tout le temps considérer, c'est important mais pris pour acquis pour la suite du cours.

Dans quel cas on n'a pas cette approximation ? Dans quel domaine de la chimie ?

On a cette approximation pour le domaine de la métallurgie en chimie.

Est-ce que tu as des exemples de réaction athermique, endothermique ?

Endothermique : fusion, vaporisation, sublimation, dissolution des sels dans l'eau.

Athermique : réaction d'estérification.

C'est quoi la définition de température de flamme ?

C'est la température qui est atteinte lors d'une combustion dans le milieu.

Dans le cycle, le ΔH_2 , est ce qu'ils ont vu cette forme ?

Oui, dans le cours précédent.

Comment on détermine la valeur en eau du calorimètre ?

Méthode des mélanges.

- Placer une masse m_1 d'eau « froide » à la température θ_1 dans le calorimètre.

- Placer le thermomètre dans le calorimètre et attendre quelques minutes que l'eau et le calorimètre soient à la même température et la noter.
- Ajouter une masse m_2 d'eau « chaude » à la température θ_2 .
- Fermer le couvercle et agiter jusqu'à ce que la température soit constante, l'équilibre thermodynamique est alors atteint dans le calorimètre. Relever la valeur de cette température finale, notée θ_f .

Est-ce que l'agitation peut apporter une hausse de chaleur ?

Oui, on mélange doucement pour que l'apport de l'agitation soit négligeable devant l'énergie libérée par la réaction. (Mais moins que d'attendre très longtemps car le calorimètre n'est pas bien adiabatique)

À quel moment le mélange est thermalisé ?

Au moment où la température est stable.

Quelle est la valeur obtenue de $\Delta_r H^\circ$?

$\Delta_r H^\circ = (-52 \pm 5) \text{ kJ/mol}$

La valeur tabulée est : $\Delta_r H^\circ_{\text{tab}} = -56 \text{ kJ/mol}$.

Les valeurs sont cohérentes car le Zscore=0,9.

Quelles sont les incertitudes ?

- Le thermomètre
- Le volume de soude ajouté

Expliquer le concept du Zscore ?

Comparer la valeur obtenue et la valeur tabulée. Indique si les deux valeurs sont cohérentes si le Zscore est inférieur à 2.

Qu'est ce qui te semble important dans la loi de Hess ?

$$\Delta_r H^\circ = \sum v_i \Delta_f H^\circ_i$$

Le fait que l'on peut calculer l'enthalpie standard de la réaction considérée à partir de valeurs tabulées.

À quoi ça sert de calculer $\Delta_r H^\circ$?

Si la réaction est endothermique ou exothermique. Il peut être utile de le connaître pour des mesures de sécurité (les réactions exothermiques peuvent s'emballer et exploser) et pour utiliser l'énergie thermique libérée par la réaction (pour chauffer ou refroidir le milieu de la réaction par exemple).

Est-ce que tu as un exemple de la loi Hess ?

Oui, la réaction est : $\text{CO}_g + \text{H}_2\text{O}_g = \text{CO}_{2g} + \text{H}_{2g}$

Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »

Question posée : Un débat s'installe en classe, donnez-vous votre avis ?

Réponse proposée : Si c'est un débat qui implique de donner un avis politique on ne donne pas son avis. S'il y a des élèves qui montre des signes de racisme, il est important de leur rappeler que c'est des notions grave en fin de séance.

C'est des figures d'autorité au sein d'une classe. Ils sont là pour faire apprendre des choses.

Commentaires du correcteur :

Champ libre pour le correcteur (compléments, propositions de manipulations ou de bibliographie)

Remarques générales (articulation titre/élément imposé/niveau) :

Ce n'est pas une leçon simple mais qui peut permettre de se mettre en valeur si elle est bien réalisée. Le niveau choisi est le bon et l'élément imposé est traité. Le plan peut être amélioré pour éviter de faire une énumération de définition pendant la moitié de la leçon.

Remarques sur le contenu scientifique de la leçon :

Le contenu scientifique de la leçon est globalement maîtrisé mais il faut absolument savoir déterminer la valeur en eau du calorimètre pour cette leçon. C'est bien d'avoir ajouté un programme python pour le calcul et les incertitudes.

Remarques sur les manipulations :

La manipulation est bonne, les gestes sont maîtrisés.

Remarques sur les choix pédagogiques et didactiques :

Il y a de bonnes choses : le fait de prendre le fil conducteur de la chauffeuse est une bonne idée, l'utilisation des couleurs permet d'avoir un tableau clair.

Attention cependant : Il faut passer beaucoup plus rapidement sur les deux premières parties par exemple en projetant et donner des exemples.

Il faut mettre la difficulté $\Delta_r H^\circ \neq \Delta_r H$.

Autres traitements possibles :

I- Enthalpie de réaction

II- Application à l'enthalpie et lien avec le transfert thermique

Proposition de bibliographie supplémentaire :

Chimie physique, Atkins : Très pédagogique, détaillé et complet, avec des exemples/exercices. Un peu mathématiques. 1er et 2nd pp, corps purs et mélanges, diagrammes de phases, équilibre chimique**

LC n°46 Titre : Premier principe de la thermodynamique appliqué aux transformations physicochimiques

Niveau : MP

Élément imposé : Simuler l'évolution temporelle de la température pour un système siège d'une transformation adiabatique (Cette leçon est accompagnée du script d'un programme écrit en langage Python)

Présentée par : Gwilherm JASPARD

Correcteur.ice : Lise BOUTENEGRE

Date : 23/05/25

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
Tout en un, MP	Cardini	Dunod	
Chimie générale	Le Maréchal	Dunod	

Plan détaillé
<p>Introduction pédagogique :</p> <p><u>Pré requis</u> :</p> <ul style="list-style-type: none">• 1^{er} principe de la thermodynamique• Fonction d'état• Calorimétrie• Grandeur de réaction• Cinétique (ordre 1, dégénérescence de l'ordre, loi d'Arrhenius)• Etat standard de référence <p><u>Objectifs</u> :</p> <ul style="list-style-type: none">• Calculer une enthalpie de réaction avec la loi de Hess• Déterminer expérimentalement une enthalpie de réaction• Utiliser la méthode d'Euler pour déterminer la température maximale d'un réacteur

Notions et contenus	Capacités exigibles
8.1. Premier principe de la thermodynamique appliqué aux transformations physico-chimiques	
État standard. Enthalpie standard de réaction. Loi de Hess. Enthalpie standard de formation, état standard de référence d'un élément.	Déterminer l'enthalpie standard de réaction à l'aide de tables de données thermodynamiques. Associer le signe de l'enthalpie standard de réaction au caractère endothermique ou exothermique de la réaction.
Effets thermiques pour une transformation monobare : <ul style="list-style-type: none"> - transfert thermique associé à la transformation chimique en réacteur monobare, isotherme ; - variation de température en réacteur adiabatique, monobare. 	Prévoir, à partir de données thermodynamiques, le sens et une estimation de la valeur du transfert thermique entre un système, siège d'une transformation physico-chimique et le milieu extérieur. Évaluer la température atteinte par un système siège d'une transformation chimique supposée monobare et réalisée dans un réacteur adiabatique. <u>Capacité numérique</u> : simuler, à l'aide d'un langage de programmation, l'évolution temporelle de la température pour un système siège d'une transformation adiabatique modélisée par une seule réaction chimique dont les caractéristiques cinétiques et l'enthalpie standard de réaction sont données. Déterminer une enthalpie standard de réaction.

Difficulté : Cycles thermodynamique fictif (car l'enthalpie est une fonction d'état, donc indépendante du chemin réactionnel)

Introduction

Contextualisation : Un industriel souhaite effectuer l'hydrolyse de l'anhydride acétique, réaction qui est exothermique ?

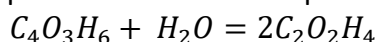
Problématique :

La réaction d'hydrolyse de l'anhydride acétique présente-elle un risque d'emballement thermique ?

I-Enthalpie standard

1) Enthalpie standard de réaction et de formation (3min)

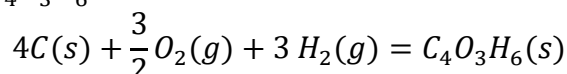
Réaction étudiée : anhydride acétique + eau = acide acétique



Pour déterminer les variations de ΔH entre l'état initial et final, on utilise l'enthalpie de réaction :

$$\Delta_r H = \frac{\partial H}{\partial \xi} \Big|_{T,P}$$

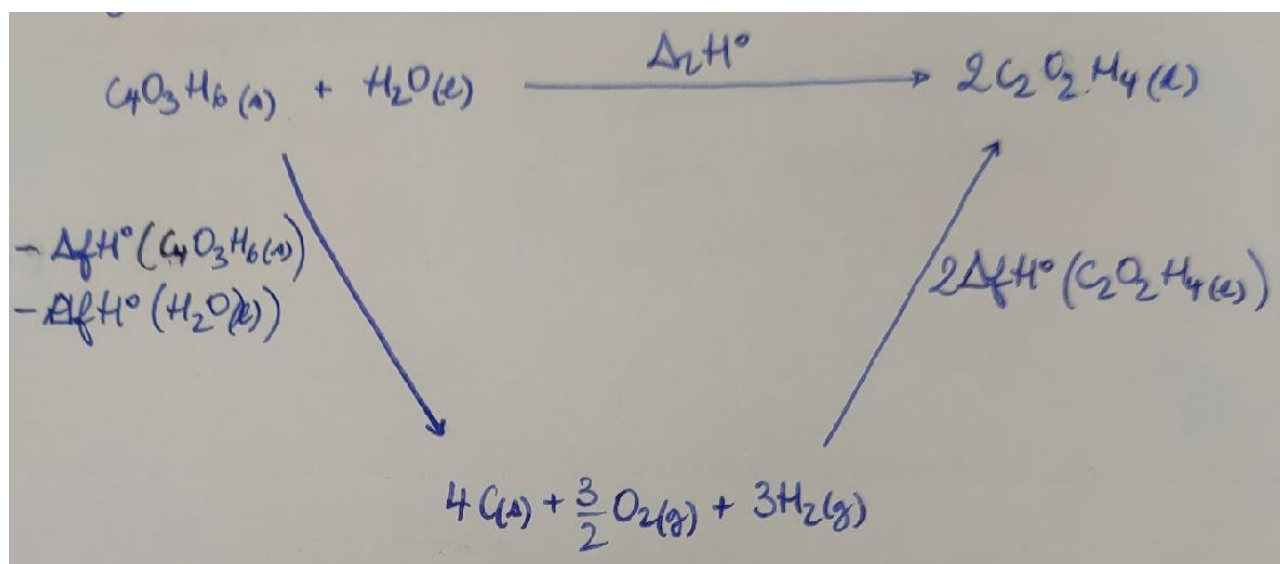
Réaction de formation de $C_4O_3H_6$:



On note alors : $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ$. Pour des corps simples dans leurs états standards de référence : $\Delta_r H^\circ = 0$ kJ/mol.

2) Loi de Hess (8min)

Cycle thermodynamique (fictif) : formation de corps simples dans leurs états standards de référence puis formation des produits de la réaction à partir de ces corps simples.



On obtient ainsi : $\Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ(C_2O_2H_4) - \Delta_f H^\circ(H_2O) - \Delta_f H^\circ(C_4O_3H_6)$

Soit dans le cas général, la loi de Hess : $\Delta_r H^\circ = \sum \nu_i \Delta_f H^\circ(i)$

Application numérique : $\Delta_r H^\circ = -58,4$ kJ/mol à $T = 298K$

1^{er} principe (réaction monobare) : $\Delta H = \Delta_r H^\circ \xi = Q$

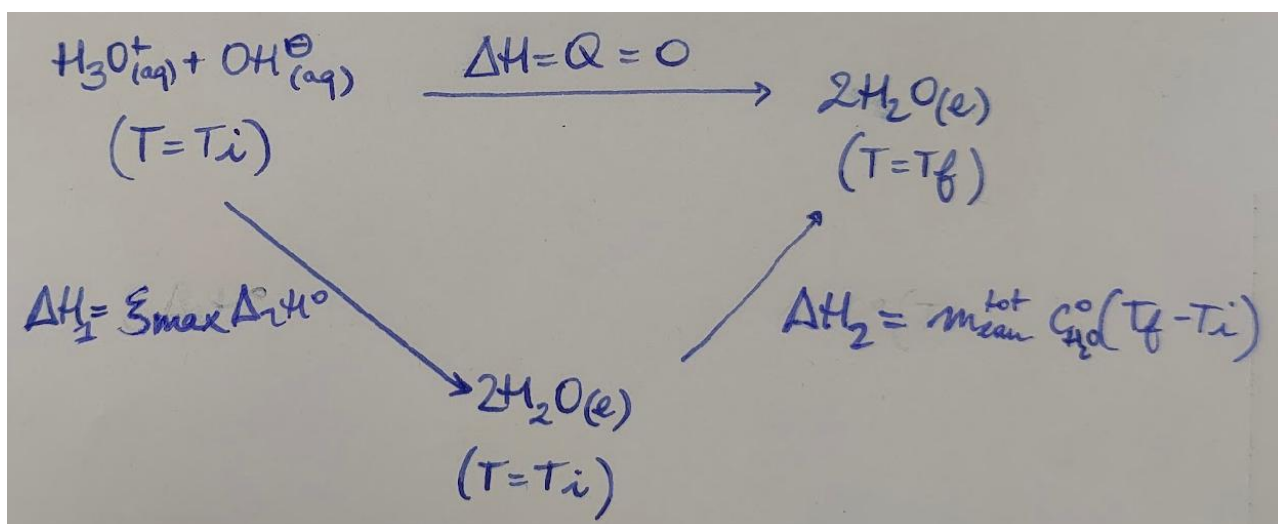
- Si $\Delta_r H^\circ < 0$, alors $Q < 0$: le système cède de l'énergie thermique : la réaction est exothermique
- Si $\Delta_r H^\circ > 0$, alors $Q > 0$: le système reçoit de l'énergie thermique : la réaction est endothermique

3) Détermination expérimentale (15min)

Réaction support : $H_3O^+ + HO^- = 2H_2O$ (soude à 1 mol/L et acide chlorhydrique à 1mol/L)

Températures : $T_i = 21,5^\circ C$ (réactifs) et $T_f = 25,3^\circ C$ (produit)

Cycle thermodynamique :

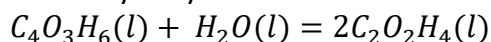


Ainsi : $\Delta_r H^o = -\frac{m_{\text{eau}} c_{\text{H}_2\text{O}} (T_f - T_i)}{\xi_{\text{max}}} = (-76 \pm 3) \text{ kJ/mol}$ avec m_{eau} la masse en eau du calorimètre et des réactifs (zscore = 5.8).

II- Effet thermique d'une réaction monobare

1) Risque d'emballement thermique (29 min)

On considère à nouveau la réaction d'hydrolyse :



On a :

- $\Delta_r H^o = -58,5 \text{ kJ/mol} < 0$ (Exothermique)
- Loi d'Arrhenius : $k(T) = \exp(-E_a/RT)$

Si la température augmente, la constante cinétique augmente donc la température augmente, ... : il y a emballement de la réaction (boucle de rétroaction positive).

Nécessité d'une résolution numérique car évolution couplée de T et $k(T)$, non soluble analytiquement. On utilise la méthode d'Euler, c'est-à-dire une résolution itérative (somme de réactions infinitésimales)

2) Résolution numérique (33 min)

Cinétique : dégénérescence de l'ordre en supposant une cinétique d'ordre 1 en $\text{C}_4\text{O}_3\text{H}_6$

$$\frac{d\xi}{dt} = k(T)\xi$$

Thermodynamique (réacteur isolé) : $\Delta H = 0$

$$c_{\text{H}_2\text{O}} dT = \Delta_r H^o d\xi$$

Système chimique initial : 10 mol d'eau et 1 mol d'anhydride => 60°C en 15 min

Effet des paramètres : $\Delta_r H^\circ, E_a, n_i$. Il y a bien un risque d'emballement si $\Delta_r H^\circ$ ou n_i sont plus grands. En pratique : refroidissement (réacteur non adiabatique) et contrôle des flux des réactifs entrant.

Conclusion

- Etude thermodynamique de réactions simples
- Approche de résolution numérique
- Importance industrielle et en termes d'apport énergétique (corps humain, carburant, ...)

Expérience 1- Détermination d'une enthalpie de réaction

Référence complète : Le Maréchal, p257

but de la manip : Déterminer l'enthalpie de réaction de $H_3O^+ + HO^- = 2H_2O$

Durée de la manip : 8 min

Questions posées et réponses proposées

Quel est le principe de la méthode d'Euler ?

Discretisation temporelle pour effectuer une approximation discrète de dérivée. Cela revient à effectuer une somme de réactions infinitésimales.

Différence entre un tableau et différence avec liste ?

Un tableau est un vecteur (ou une matrice) de taille fixée qui contient des objets de même type. Une liste python est une collection d'objets ordonnés qui ne permet pas d'effectuer des opérations matricielles.

La réaction d'hydrolyse est-elle dans les 2 sens ?

Non, elle ne se déroule uniquement dans le sens direct sans ajout d'un catalyseur ou chauffe.

Comment synthétiser des anhydrides ?

Les acides sont transformés en anhydrides au moyen d'un agent de déshydratation comme le P_4O_{10} . On peut aussi les synthétiser à partir d'un chlorure d'acyle et d'un ion carboxylate (intéressant pour obtenir des anhydrides mixtes, c'est à dire avec deux groupements R1 et R2 différents).

Quel est le fonctionnement d'un calorimètre ?

Pour rendre le système adiabatique, il est composé d'un isolant (gaz à basse pression) et parois métalliques (pas de pertes par rayonnement).

Pourquoi ne pas avoir réalisé la mesure expérimentale de l'enthalpie de réaction de l'hydrolyse ?

Le point éclair (température à partir de laquelle un liquide peut s'enflammer au contact d'une source de chaleur) de l'anhydride est à 49°C, donc danger important.

Comment déterminer la masse en eau du calorimètre ?

Mélange de masse d'eau froide d'eau chaude connue puis mesure de température résultante.

Qu'est-ce que 1 mol/L représente en pourcentage massique ?

En OGD, c'est 5%.

Pourquoi ce choix de gant ?

Latex pour les solutions aqueuses et nitrile pour les solutions organiques. Le nitrile ne supporte pas les bases fortes.

Quel sont les autres EPI possibles ?

Combinaison plus couvrante, gants antithermique, masque (protection des voies respiratoires). Travail sous hôte aussi possible. La sorbonne est un EPC équipement de protection collective par opposition à EPI – équipement de protection individuel.

Pourquoi l'agitation est-elle nécessaire ?

Mélange pour faire entrer les réactifs en contact (convection plus efficace que diffusion). Il y a un compromis à trouver pour ne pas ajouter du travail mécanique au système et donc l'échauffer (contribution négligeable en règle générale).

Quand faut-il relever la valeur de la température ?

On suppose l'équilibre thermique atteint. Il a un compromis à trouver entre la fin de la thermalisation du calorimètre (ODG = 1 min) et les pertes par fuite thermique (faibles si la température du système est proche de celle de la pièce).

Définition de l'enthalpie libre de réaction ?

On définit l'enthalpie libre par $G = H - TS$. C'est le potentiel thermodynamique associé à une transformation monobare et monotherme. $\Delta_r G^\circ$ est nulle à l'équilibre. On suppose cette fonction affine de la température (approximation de Ellingham)

Quelles sont les utilisations de l'entropie en chimie ?

Elle permet notamment de comprendre la faisabilité d'une réaction. Si une grande quantité de molécule réactives donne un faible nombre de molécules produites, la réaction est défavorisée entropiquement (diminution de l'entropie).

Quelle sont les hypothèses pour passer de l'enthalpie de réaction à l'enthalpie standard de réaction ?

On suppose $P = 1$ bar, que les constituants sont dans leurs états standards de référence et que l'enthalpie est indépendante de l'avancement de la réaction.

Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »

Question posée : Un élève est moqué car il souhaite devenir sage-femme.

Réponse proposée : déconstruction des stéréotypes en insistant au quotidien sur le fait qu'aucune profession n'est genrée par essence : vocabulaire inclusif, histoire des sciences, intervention de professionnels (femme scientifique, homme sage-femme, ...)

Commentaires du correcteur : Origine étymologique, « femme » car c'est la personne qui a les connaissances sur les femmes et qui les aide à accoucher, pas du tout car c'est un métier réservé aux femmes. Possibilité d'utiliser le terme de maïeuticien.ne pour enlever toute ambiguïté, c'est d'ailleurs en ces termes que sont qualifiées les études pour devenir sage-femme. Lorsqu'il y a des problèmes de stéréotypes, proposer d'organiser un forum ou une journée de sensibilisation avec une association ou des personnes exerçant la profession dont il est question.

Champ libre pour le correcteur (compléments, propositions de manipulations ou de bibliographie)

Remarques générales (articulation titre/élément imposé/niveau) :

L'articulation de la leçon était bien choisie avec un traitement bien réalisé de l'élément imposé, qui aurait pu être un peu plus long sans le problème de code Python. Lorsque vous voulez modifier les valeurs dans un code python en live il vaut mieux éviter de prendre des valeurs non testées en préparation. En effet, ici le code s'est mis à tourner sans converger pendant longtemps. Il n'est pas évident de voir sur Jupyter que le code tourne en boucle et qu'il faut donc redémarrer le kernel (autant faire la manip dans le doute).

C'était très bien d'ajouter une manipulation quantitative en plus de l'étude du code Python. J'aurais utilisé des solutions un peu plus concentrées pour avoir une différence de température un peu plus importante. J'aurais tendance à dire que les incertitudes vont être assez importantes sur une différence de seulement 3°C.

C'est un bon choix de ne pas faire la même réaction comme fil conducteur et comme expérience pratique car effectivement avec un tel point éclair ce serait dangereux. C'est une très bonne initiative de l'avoir regardé préalablement.

Remarques sur le contenu scientifique de la leçon :

Méthode numérique en classe préparatoire :

Il existe dans les programmes de classe préparatoire une annexe Outils numériques qui mentionne les capacités numériques exigibles en fin de première année pour les étudiants. La méthode d'Euler est inscrite dans cette annexe au programme de MPSI.

4. Équations différentielles

Équations différentielles d'ordre 1.

Mettre en œuvre la méthode d'Euler explicite afin de résoudre une équation différentielle d'ordre 1.

Équations différentielles d'ordre supérieur ou égal à 2

Transformer une équation différentielle d'ordre n en un système différentiel de n équations d'ordre 1.
Utiliser la fonction **odeint** de la bibliothèque **scipy.integrate** (sa spécification étant fournie).

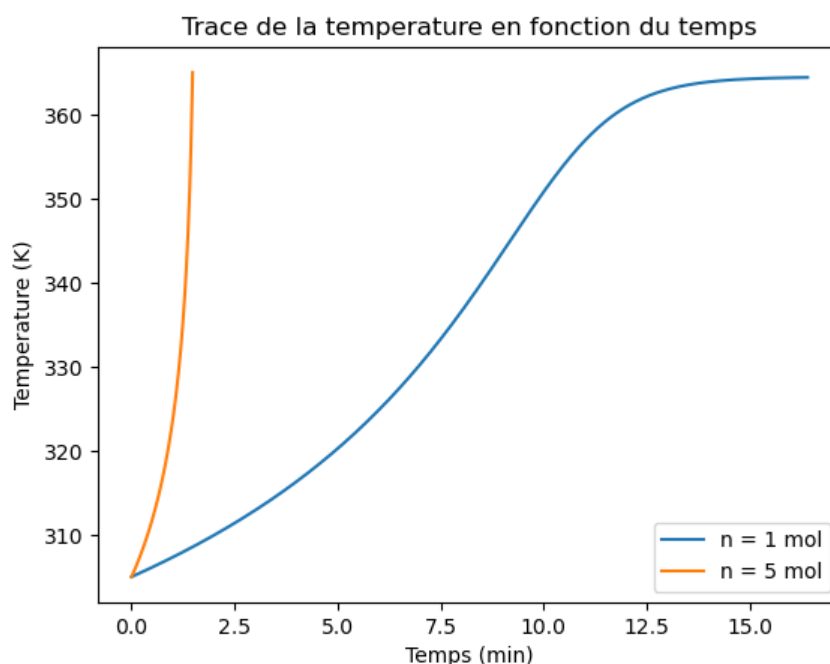
Euler est implémenté dans ce code avec une boucle *while*, le problème des boucles *while* est que cela peut créer des problèmes de non-convergence (c'est sûrement ce qui est arrivé pendant la LC, il aurait fallu abaisser la condition de convergence). C'est aussi possible de mettre une boucle *while* sur le fait de parcourir tout l'intervalle.

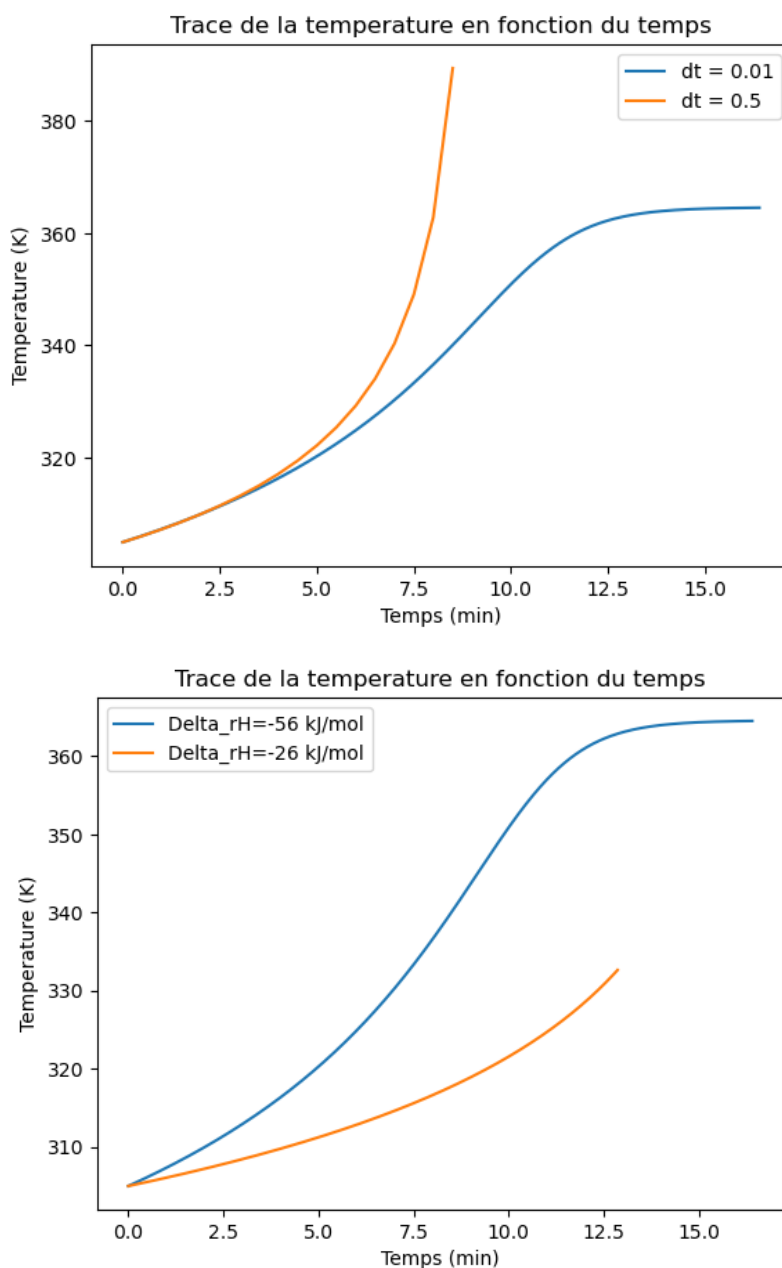
Etant donné sur la méthode est au programme de physique chimie je pense qu'il est important de savoir répondre à quelques questions sur la méthode et la façon dont elle se code. Il est aussi intéressant de savoir que certaines fonctions existent pour résoudre les équations différentielles avec Python comme la fonction *odeint* de la librairie *scipy.integrate*. Elle pourrait être utilisée pour résoudre l'équation différentielle en utilisant un tableau sous forme de système.

La méthode d'Euler nécessite d'avoir une équation différentielle d'ordre 1 avec sa condition initiale. Cette équation est ensuite intégrée entre des temps t_n et t_{n+1} . La méthode d'Euler consiste alors à approcher l'intégrale par la méthode des rectangles à gauche de manière itérative.

Il y a plusieurs différences entre une liste et un tableau en Python. Dans le code qui est fourni ce sont des listes qui sont utilisées, elles permettent moins de liberté d'opération. On peut effectuer des opérations directement sur toutes les valeurs d'un tableau et un tableau contiendra des valeurs numériques tandis qu'une liste peut aussi contenir des chaînes de caractères.

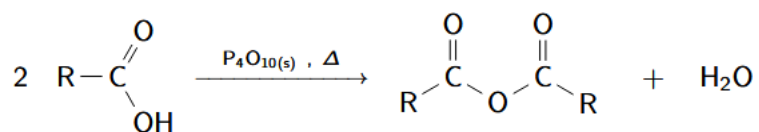
On peut regarder l'impact des modifications des différents paramètres et ainsi montrer l'importance de chacun.



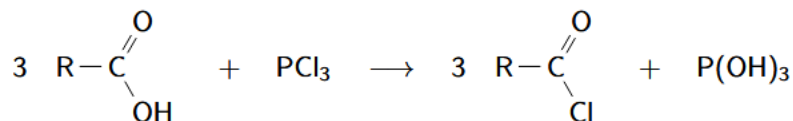
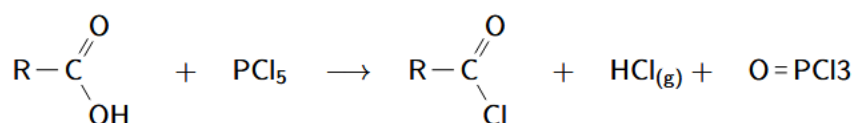
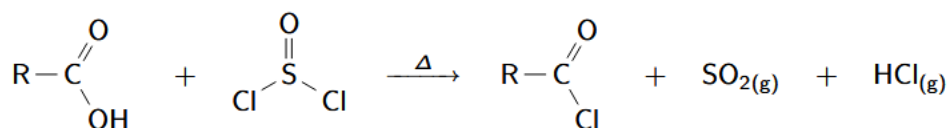


Synthèse des anhydrides

La formation d'anhydride n'est pas spontanée, il faut utiliser un agent de déshydratation pour les obtenir à partir d'acide.



Pour obtenir des anhydrides mixtes il est aussi possible de faire réagir un chlorure d'acyle avec un ion carboxylate. Ce qui nécessite d'avoir obtenu préalablement un chlorure d'acyle grâce à une réaction du type :



Ainsi, un anhydride et une espèce très réactive mais qui ne se forme pas facilement, la réaction entre l'anhydride et l'eau se fera donc principalement dans le sens de la formation des produits.

Remarques sur les manipulations :

Le choix de la température à conserver pour l'exploitation de l'expérience de calorimétrie peut faire débat. Suivant votre choix il y a différents arguments. Pour ma part je prends la température lorsqu'elle est maximale car le calorimètre n'est pas idéal et qu'il va ensuite y avoir des pertes thermiques qui vont fausser le résultat. J'entends aussi la justification de prendre la température après une petite attente pour avoir équilibre entre le liquide et les parois du calorimètre, cependant, il est plus dur de justifier quelle température choisir (au bout de combien de temps) et il y a un effet double d'équilibre et de pertes thermiques.

Choix des gants

Le choix des gants à utiliser dépend des produits chimiques que vous manipulez. Les gants en latex présents au laboratoire doivent être changés toutes les 10 minutes et ceux en nitrile toutes les 30 minutes. Pour des détails plus exhaustifs, vous pouvez consulter :

<https://www.protection-des-mains.com/tableau-compatibilite-gants-produits-chimiques/>

<https://www.udppc.asso.fr/media/cache/document/faut-il-porter-des-gants.pdf>

Proposition de bibliographie supplémentaire :

Vous pouvez changer la manipulation et mesurer l'élévation de température lors de la réaction entre Mg et H⁺ (TP Cours de Génér – Cachau RedOx p.216)

Pour les incertitudes une élévation de seulement 3°C ne peut paraître pas judicieuse.

LC n° 15 Titre : Dissolution et précipitation

Niveau : MPSI

Élément imposé : Déterminer expérimentalement un produit de solubilité

Présentée par : Benoît Fanton

Correcteur.ice : Lise Boutenègre

Date : 23/05/2025

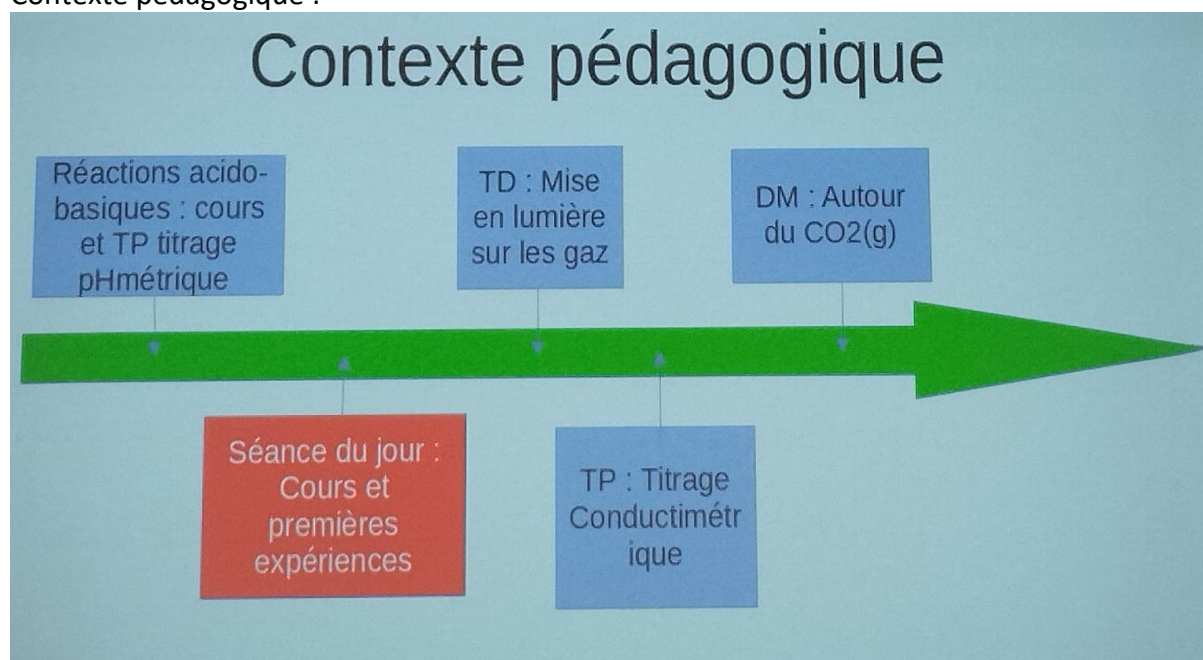
Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
Chimie physique expérimentale	Bruno Fosset	Hermann	2 70566392 4
Chimie MPSI	Bruno Fosset	Dunod	

Plan détaillé	
<u>Niveau choisi pour la leçon :</u> MPSI	
Introduction pédagogique	
Objectifs :	
hydrogénocarbonate, l'ammoniac.	Déterminer la valeur de la constante d'équilibre pour une équation de réaction, combinaison linéaire d'équations dont les constantes thermodynamiques sont connues.
Réactions de dissolution ou de précipitation	Déterminer la composition chimique du système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.
- constante de l'équation de dissolution, produit de solubilité K_s ;	Prévoir l'état de saturation ou de non saturation d'une solution.
- solubilité et condition de précipitation ;	Utiliser les diagrammes de prédominance ou d'existence pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires.
- domaine d'existence ;	Exploiter des courbes d'évolution de la solubilité d'un solide en fonction d'une variable.
- facteurs influençant la solubilité.	Mettre en œuvre une réaction acide-base et une réaction de précipitation pour réaliser une analyse quantitative en solution aqueuse.
	Illustrer un procédé de retraitement, de recyclage, de séparation en solution aqueuse.
Objectifs :	
- Ecrire un produit de solubilité pour un gaz et un solide.	
- Calculer une solubilité pour un solide	
- Tracer un diagramme d'existence et l'utiliser.	
- Réaliser un titrage par précipitation	

- Réaliser un titrage colorimétrique

Contexte pédagogique :



Difficultés :

- Différentes expressions des activités : *Couleurs pour les états chimiques.*
- Gestion de la stœchiométrie : *Traiter différentes situations où les coefficients sont non triviaux*
- Interprétation de la solubilité qui n'est pas directement la concentration en solution.

Choix : On ne traite principalement que la solubilité d'un solide et le cas du gaz est étudié en DM. 3'

Introduction : on sait que les solides peuvent ou non se solubiliser dans une solution (sel vs calcaire).

Problématique : Comment expliquer l'apparition et la disparition de grains solide en solution ?

I- Produit de solubilité

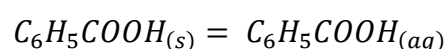
1) Définition :

Rappels sur la définition d'équilibre, activité, quotient de réaction et constante d'équilibre (sur slide)

Puis définition de la solubilisation : réaction du type $A = B_{(aq)}$, la constante d'équilibre est appelée produit de solubilité. A peut-être solide ou gazeux.

Exemples :

- Solubilisation de l'acide benzoïque solide.

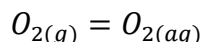


A l'équilibre : $K_S = \frac{[C_6H_5COOH_{(aq)}]}{c^\circ}$

- Solubilisation du sel (solide ionique) : $AgCl_{(s)} = Ag^+ + Cl^-$

A l'équilibre : $K_S = \frac{[Cl^-][Ag^+]}{c^{\circ 2}}$

- Solubilisation du dioxygène : les gaz se solubilisent aussi



A l'équilibre : $K_S = \frac{P^\circ}{P_{O_2}} \frac{[O_2]}{c^\circ}$

2) Condition d'existence :

On étudie : $AgCl_{(s)} = Ag^+ + Cl^-$, à l'état initial :

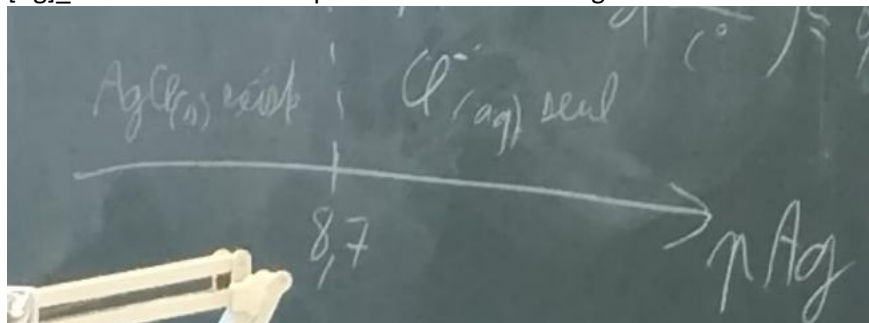
- Si $Q_i = K_S$, on est à l'équilibre et la solution est dite saturée.
- Si $Q_i > K_S$: la réaction se fait dans le sens indirect, il y a précipitation du solide jusqu'à $Q_f = K_S$
- Si $Q_i < K_S$: il y a disparition du solide. Il est possible de se trouver dans une configuration où il y a disparition du solide. Il y a alors rupture d'équilibre (cf. définition initiale).

On peut alors étudier un exemple concret. On part d'une solution avec $[Cl^-] = 0.1 \text{ M}$. On ajoute des ions Ag^+ et on se demande quand on a apparition de solide. Il y a rupture d'équilibre si :

$$[Ag^+] < \frac{K_S c^{\circ 2}}{[Cl^-]}$$

Ceci donne la concentration limite en Ag^+ :

$[Ag]_{\text{lim}} = 4.10^{-9} \text{ M}$. On peut alors tracer un diagramme d'existence :

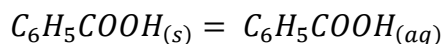


17'

3) Solubilité :

La solubilité est la quantité maximale de soluté que l'on peut dissoudre dans 1 L de solution. Elle s'exprime en mol/L ou en g/L.

Exemple : acide benzoïque



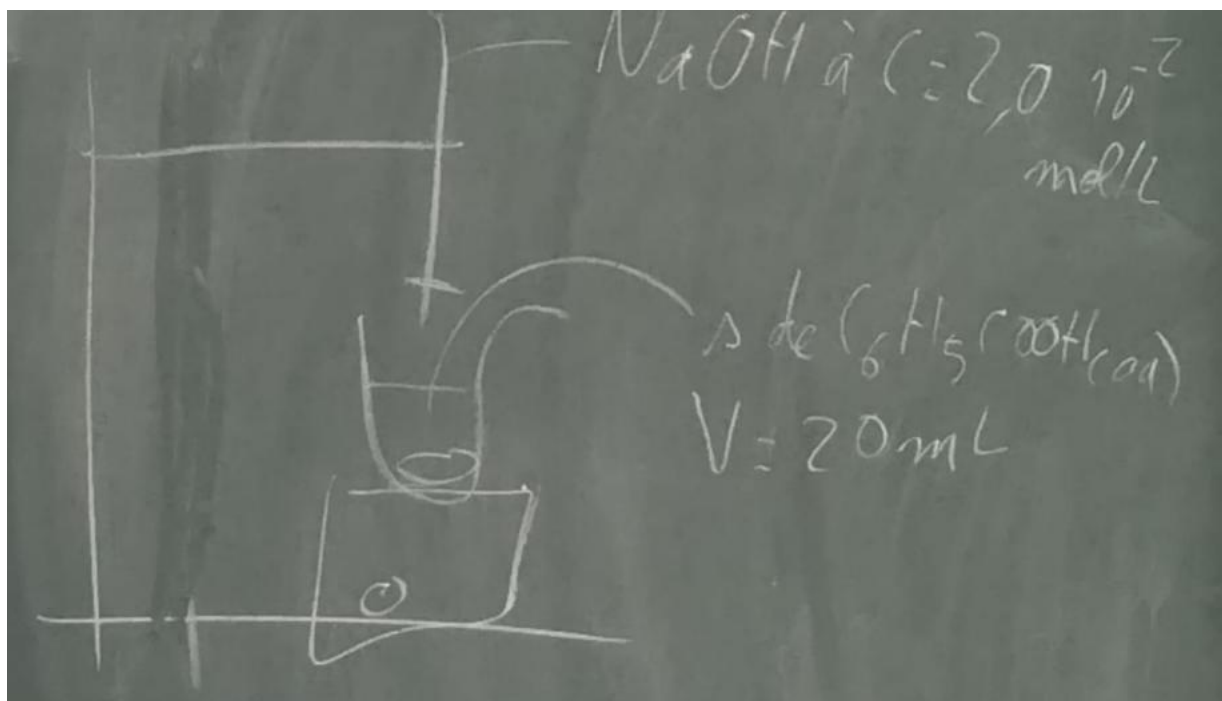
On réalise le tableau d'avancement :

	$C_6H_5COOH_{(s)}$	$C_6H_5COOH_{(aq)}$
t = 0	Présent	0
T_f	Dernier grain	s

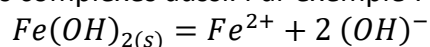
A l'équilibre on a : $K_S = \frac{s}{c^\circ}$

21'

Manipulation 1.



On peut faire des situations plus complexes aussi. Par exemple :



Dans l'eau distillée $pK_s = 15.1$ dans un volume $V = 1L$. On réalise un tableau d'avancement en quantité de matière

n (mol)	$Fe(OH)_{2(s)}$	Fe^{2+}	$(OH)^{-}$
t=0	sV	0	0
T	Dernier grain	sV	2sV

L'équilibre permet d'obtenir : $K_s = \frac{4s^3}{C^{\circ 3}}$

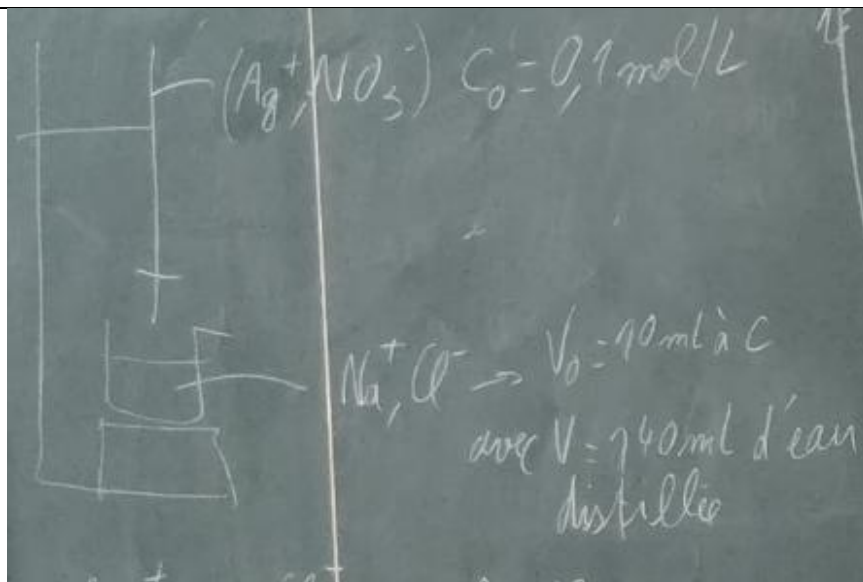
On trouve alors $s = C^{\circ} \sqrt{\frac{K_s}{4}}$ puis AN.

31'

II – Influence de l'environnement

1) Titrage par précipitation

Manipulation 2 :



ON trouve alors, grâce au volume à l'équivalence : $C = (1.027 \pm 0.007)10^{-1} \text{ M}$. A comparer à la valeur 0.1 M indiqué par le constructeur.

2) Influence du pH

Non traité.

Conclusion

Expérience 1 - Titre : Détermination du pKS de l'acide benzoïque

Référence complète : Chimie physique expérimentale Bruno Fosset p 108

Équation chimique et but de la manip : Déterminer la solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau à 0°C.

Modification par rapport au mode opératoire décrit : Pour prélever facilement la solution saturée sans prendre de cristal on équipe une pipette avec un tuyau

Commentaire éventuel : Précautions usuelles du contact verre verre pour les prélèvements à

Phase présentée au jury : Prélèvement de la solution saturée d'acide benzoïque (avec l'astuce du tuyau en caoutchouc + coton). Puis titrage par de la soude et détermination de l'équivalence.

Durée de la manip : 7'

Expérience 2 - Titre : Titrage conductimétrique d'une solution de chlorure de Sodium

Référence complète : Dunod Chimie MPSI p458

Équation chimique et but de la manip :

Modification par rapport au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel : On observe une coloration en noir après un long temps dans le bécher avec AgCl (noircissement caractéristique de solide).

Phase présentée au jury : Prise de points après l'équivalence. Puis ajustement pour déduire le volume à l'équivalence et remonter à la concentration de la solution de chlorure de sodium.

Durée de la manip : 7'

Questions posées et réponses proposées

Question : Pourquoi mettre diagramme de bode en prérequis ?

Réponse : Dans le diagramme $\log(s) = f(\text{pH})$, on réinvestit des outils introduits en électronique (échelle log/log, analyse asymptotique des tendances).

Question : Y a-t-il une façon de regrouper les liquides et solides, pour dire qu'ils ont la même activité (1) ?

Réponse : Corps pur en phase condensée.

Question : Quelle est la définition de pAg ?

Réponse : p est la notation pour dire $-\log$ (déjà vu avec le pH et introduit avec les élèves en amont).

Question : Quelle est la notation la plus commune pour les unités ?

Réponse : mol.L^{-1} et pas vraiment mol/L qui est un peu plus impropre.

Question : Pourquoi relever la température de la solution initiale ?

Réponse : En réalité pour l'expérience ce n'est pas nécessaire, mais si on cherche l'enthalpie standard ou entropie standard, il faut calculer le K_s à différentes températures.

Question : Pourquoi utiliser l'outil python pour présenter les résultats ?

Réponse : Commun en MPSI, et permet d'être visuel devant une classe. Un code comme celui présenté serait attendu pour les élèves.

Question : Quelle valeur du K_s prise pour comparer à l'expérience ?

Réponse : On le calcul avec la donnée de l'enthalpie standard et entropie standard de réaction dans le Handbook.

Question : Quel verrerie utiliser pour réaliser un titrage colorimétrique optimal ? Comment s'assurer que l'indicateur coloré est présent ?

Réponse : On utilise un erlen (c'est beaucoup mieux, on peut plus agiter, moins de risque de le renverser). On observe aussi les volutes de couleurs qui apparaissent quand on verse le réactif titré.

Question : Notation HO^- ou OH^- ?

Réponse : La première car la charge négative est présente sur l'oxygène.

Question : Dans quelle famille de titrage se place ce titrage ? Quelle méthode de titrage de Cl^- ?

Réponse : On peut doser Cl^- (avec droite d'étalonnage conductimétrique, pour le sérum physiologique par exemple). On parle d'argentimétrie (on utilise l'argent pour faire précipiter beaucoup de choses).

Question : Est-ce que le nitrate d'argent est stable ? En particulier, dans la burette

Réponse : Non, son récipient est foncé, il est photosensible et il se dégrade à la lumière. C'est l'effet dans la photographie argentique.

Question : Qu'est-ce que vous traiteriez dans la suite du cours ?

Réponse : Evolution de la solubilité de l'éthanoate d'argent en fonction du pH (car l'éthanoate intervient dans un couple acide-base). Puis il y aurait eu un TD avec : calcul de la solubilité de O_2 , et quelques solides pour entraîner les élèves. Il y aurait un DM sur le CO_2 , montrer en particulier : l'effet des pluies acides, l'acidification des océans qui libère le CO_2 stocké. Puis une partie sur le nettoyage d'une bouilloire avec le vinaigre.

Question : Le BO dit : « Illustrer un procédé de retraitement, de recyclage, de séparation en solution aqueuse. » que traiteriez-vous ?

Réponse : Ce serait fait probablement après le cours sur les diagrammes E-pH.

Question : Est-ce que la phénolphtaléine est toxique ?

Réponse : Le solide est CMR, donc on ne demande jamais aux élèves de préparer une solution d'indicateur coloré. Mais ils peuvent l'utiliser.

Question : Quelles incertitudes apparaissent dans le titrage ?

Réponse : Incertitude sur les prélèvements (liée au pipette jaugées), sur les dilutions (fiolle jaugée) sur le volume à l'équivalence (à la goutte, et graduation de la burette qui limite la précision). Il est plus simple dans ce cas de propager les incertitudes par montecarlo ou GUM MC.

Question : En quoi consiste la méthode de Winkler ? Peut-on comparer la concentration en O_2 à une valeur de référence ?

Réponse : (cf Cachau red-ox). Oui il y a des critères expérimentaux

Question : Nom de l'effet quand il y a plusieurs ions en solution ?

Réponse : On parle d'effet d'ions commun. Par exemple si on ajoute des ions chlorure dans une solution de nitrate d'argent saturé.

Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »

Question posée : Quelle est la place de l'humour dans l'enseignement.

Réponse proposée : Il est important de donner l'envie d'aimer la matière. Pour autant l'humour doit être très clair, et jamais sur les sujets enseignés (pas de blague sur la sécurité en TP). De plus l'humour est sur soi et jamais vers les élèves ou vers les autres professeurs. Il faut aussi respecter la hiérarchie prof-élève.

Commentaires du correcteur :

C'est une bonne réponse, l'humour peut avoir une place en enseignement comme accroche d'un cours ou pour mettre du dynamisme dans l'enseignement. Cependant il ne doit pas se faire sur des choses qui peuvent induire de la confusion chez les élèves (sécurité en TP par exemple) ou sur les élèves en eux-mêmes. Il ne peut se faire qu'en respectant la distance élève-professeur, on peut rire de soit sous forme d'auto-dérision ou de sa matière mais rien de plus.

Champ libre pour le correcteur (compléments, propositions de manipulations ou de bibliographie)

Remarques générales (articulation titre/élément imposé/niveau) :

Le plan était un peu ambitieux, ce qui a amené à ne pas traiter le II.2. Il faut faire en sorte d'être sûr de pouvoir consacrer à peu près le même temps aux deux grandes sections. L'élément imposé a été bien traité (même si le titrage a été raté lors de la présentation), l'ajout d'une deuxième manipulation enrichit la leçon. Un code python a également été présenté pour calculer le produit de solubilité et le présenter avec des incertitudes.

Remarques sur le contenu scientifique de la leçon :

- L'activité de composés chimiques purs en phase condensée (liquide ou solide) est égale à 1. Pour les liquides elle se calcule à partir de la concentration en soluté et pour les gaz on prend en compte la pression partielle.

Argentimétrie

L'argentimétrie rassemble toutes les méthodes de titrage par précipitation mettant en jeu des solutions contenant des ions Ag^+ . La solution titrante est, la plupart du temps, une solution de AgNO_3 et on peut doser un grand nombre d'anion.

Il existe un grand nombre de méthode mettant en jeu le titrage des ions chlorure par des ions argent :

- **Méthode de Charpentier-Volhardt** : Le principe de cette méthode est d'apporter des ions argent en excès pour faire précipiter tous les ions chlorures pour finalement titrer par colorimétrie les ions argent en excès (pour cela ces ions sont complexés avec SCN^- puis lorsque tout les ions Ag^+ sont complexés, la création de complexe FeSCN colore la solution en rouge et indique la fin du titrage).
- **Dosage par étalonnage** : Il est possible de faire un dosage par étalonnage soit par conductimétrie soit avec une électrode spécifique aux ions chlorures.
- **Méthode de Fajans** : La méthode de Fajans consiste à titrer les ions chlorures par AgNO_3 en présence de fluorescéinate de sodium. Lorsque l'équivalence est passée alors les particules de AgCl se colore en orange. En effet, avant l'équivalence, la surface des particules de AgCl était chargée négativement (Cl^- en excès) et après l'équivalence elle devient chargée positivement, c'est alors que les particules AgCl peuvent complexer avec la fluorescéine et prendre la couleur orange caractéristique.
- **Méthode de Mohr** : La méthode est la même que celle de Fajans en changeant l'indicateur coloré. C'est du chromate de potassium qui est ajouté ce qui conduit à l'équivalence à la formation de Ag_2CrO_4 qui est orange.
- **Titrage complexométrique par Hg^{2+}** : Ici le titrage est réalisé par une solution de sels mercuriques qui conduit à la précipitation de HgCl_2 . L'équivalence ressort grâce à l'ajout d'un indicateur coloré.

Il n'est pas nécessaire de connaître toutes ces méthodes mais de savoir qu'il en existe un certain nombre. La plupart de ces titrages met en jeu la réaction entre les ions chlorures et les ions argent avec seulement un changement d'indicateur coloré. Pour contextualiser ce titrage, je conseillerais de titrer les ions chlorures dans un sérum physiologiques plutôt que de présenter le titrage d'une solution de NaCl de concentration plus ou moins connue.

Photographie argentique

Le précipité AgCl devient noir lorsqu'il reste à la lumière, c'est un composé photosensible (doit être conservé dans des flacons foncés). Cette photosensibilité peut expliquer qu'après 4h la solution de AgNO_3 n'est pas forcément toujours aussi concentrée que pendant la préparation et que les points des titrages soient un peu décrochés. La photographie argentique repose sur la photosensibilité des composés à base d'argent.

- La pellicule qu'on utilise est une bande de plastique recouverte d'une émulsion d'halogénure d'argent. Lors de l'exposition à la lumière, l'argent est réduit et se transforme en argent ce qui donne les zones sombres sur la pellicule qu'on peut ensuite développer en l'exposant et en la révélant avec des agents contrastants.

Remarques sur les manipulations :

Deux manipulations ont été réalisées pendant la LC :

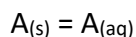
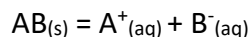
- Détermination du produit de solubilité de l'acide benzoïque (pipetage, titrage colorimétrique, traitement)
- Titrage par précipitation des ions chlorures par du nitrate d'argent (prise de quelques points par conductimétrie et traitement sur régressi)

Lorsque vous présentez deux manipulations, présentez des gestes différents pour varier les compétences que vous montrez au jury. Les deux manipulations sont de très bons choix pour cette leçon et permettent de montrer deux facettes différentes des titrages liés à la solubilité.

Lorsque vous oubliez l'indicateur coloré (ça peut arriver avec le stress), vérifiez que vous avez dépassé l'équivalence en l'ajoutant et en vérifiant que la couleur de l'indicateur se maintient. Cependant, pour le traitement de votre titrage, n'hésitez pas à utiliser la valeur trouvée en préparation. Ça se justifie bien lorsque l'équivalence a été ratée pendant la démonstration d'autant que cela permet de traiter correctement les incertitudes.

Remarques sur les choix pédagogiques et didactiques :

- Pour les définitions, il vaut mieux utiliser un exemple qu'une réaction chimique générique. De plus, ici utiliser $\text{A(s)} = \text{B(aq)}$ pour la solubilité ne paraît pas très logique car on a A qui se transforme en B en se solubilisant (ce qui n'est pas le cas). Si le choix d'utiliser des lettres pour présenter la réaction est conservé alors j'utilisera soit :



- Lorsque Regressi est utilisé en leçon, l'idéal est de l'utiliser sur deux fenêtres ouvertes côte à côte pour que le jury puisse voir l'ajout des points que vous faites directement sur la courbe.
- Pour être totalement rigoureux, il faut respecter l'atome qui porte la charge lorsque vous écrivez des formules d'ions (HO^- et pas OH^-).

Proposition de bibliographie supplémentaire :

Le titrage du sérum physiologique est traité dans le Cachau RedOx.

LC n°2 Titre : Transformations chimiques en solution aqueuse

Niveau : MPSI

Élément imposé : Déterminer expérimentalement la constante d'équilibre d'une réaction acide-base, de précipitation ou d'oxydoréduction

Présentée par : Gilles COLLETTE

Correcteur.ice : Juliette Fenogli

Date : 03/10/2024

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
Des Expériences de la famille Acide-Base	Cachau-Herreillat	De Boeck 2 ^e édition	2-8041-4914-5

Plan détaillé
<p><u>Niveau choisi pour la leçon</u> : MPSI</p> <p>Introduction pédagogique Prérequis : description système et évolution Objectifs : remobiliser avancement, quotient réactionnel, réactions acido-basique, dissociation, précipitation Compétences expérimentales : mesure pH, volume, déterminer constante équilibre, dosage simple direct par pH-métrie Difficultés : outil informatique pour calcul des incertitudes, schémas, document réponse pour faciliter la prise de notes. Choix :</p> <p>Introduction Pb : comment doser l'acide acétique d'un vinaigre ? I. Réaction acido-basique 1) Acide fort/ Base forte Définitions : Acide (Base) (Bronsted) Acide fort : HCl</p>

Acide faible : $\text{CH}_3\text{-COOH}$

Tableau d'avancement en mol/L

Pas totalement dissocié \rightarrow constante d'acidité

2) Constante d'acidité

Tableau présentant les mesures de pH pour différentes concentrations de CH_3COOH et calcul du K_a et du pK_a

Evaluation des incertitudes sous python via méthode Monte-Carlo

3) Loi d'Ostwald

On trace $pK_a = f(\alpha)$ pour différentes concentrations

Produit ionique de l'eau

4) Relation d'Henderson

Rq : diagramme de prédominance et domaine de majorité

Utilité de ces relations pour un dosage

II. Application au dosage du vinaigre

Règle du gamma sur l'échelle de pK_a

Réalisation du dosage

Remonte à C_{vinaigre} et donc au degré.

Conclusion

Application extraction acide benzoïque : différence de solubilité dans l'eau entre l'acide et la base, En acidifiant le milieu – ça précipite, filtration Büchner \rightarrow on récupère une masse d'acide + calcul du rendement

Solubilité dépendant aussi de la température et de la présence par exemple du NaCl

Expérience 1 - Titre : Influence de la dilution sur la force d'un acide : détermination du taux de dissociation de l'acide acétique

Référence complète : Des expériences de la famille Acide-base, Cachau-Hereillat, 2^e édition, édition de boeck, p 141

Équation chimique et but de la manip : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$

Mesure du pH et détermination de la constante d'acidité pour différentes concentrations (10^{-2} et 10^{-3} mol/L)

Modification par rapport au mode opératoire décrit : mesures par pH-métrie et non par conductimétrie

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury : mesure du pH pour différentes concentrations ($c = 10^{-2}$ et 10^{-3} mol/L)

Durée de la manip : 10'

Expérience 2 - Titre : Détermination du pK_a du couple acide acétique/ion acétate (pH-métrie)

Référence complète : Des expériences de la famille Acide-base, Cachau-Hereillat, 2^e édition, édition de boeck, p 137

Équation chimique et but de la manip : $\text{HO}^- + \text{CH}_3\text{COOH} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$

On veut déterminer le volume équivalent puis le pKa du couple

Modification par rapport au mode opératoire décrit : On titre du vinaigre dilué par 10 pour remonter ensuite au degré d'acidité (8° en théorie) du vinaigre

On prend une soude à 0.1mol/L

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury : Mesure de pH pour quelques V_{soude}

Durée de la manip : 5'

Questions posées et réponses proposées

- Prérequis : qu'est-ce que le quotient de réaction ? rapport des produits sur les réactifs, mais pas à l'équilibre (différence avec la constante de réaction qui est Q_r à l'équilibre)
- Dans dernière expérience : quel type d'équilibre \rightarrow Ks, solubilité, équilibre dépend de la Température et des autres espèces présentes
- Séquence ? \rightarrow 1ere séance : réaction A/B, 2e séance : réaction de dissolution/précipitation en quoi la dernière expérience est une bonne transition ? Pourquoi cette différence de solubilité entre l'acide et la base ?
 - \rightarrow Il y a plus d'interactions entre deux molécules d'acide protonnées grâce aux liaisons H, et moins d'interaction avec l'eau puisque l'acide est neutre au contraire de la base qui est ionique.
- Réaction à l'équivalence déjà vue : \rightarrow rappel de lycée
- Tableau d'avancement pour suivre un titrage pertinent ?
 - \rightarrow On ne parle pas vraiment de tableau d'avancement pour un titrage car la réaction support de titrage est totale. On parle plutôt de bilan de matière.
- Repréciser les Objectifs \rightarrow nouvelles notions mais dans un cadre connu
- Acide fort/faible, déjà vu ? définition ?
- Taux d'avancement = difficulté ? \rightarrow permet de simplifier les relations
- Utilisation python pour les incertitudes : pertinent ? comment fonctionne la méthode Monte-Carlo ? \rightarrow pertinent car relation complexe, génère une loi normale pour la concentration (incertitudes liées à la fiole et aux manipulations) et une loi triangulaire pour le pH (instrument)
- Pourquoi ne pas utiliser les valeurs mesurées pour déterminer les incertitudes ? \rightarrow on sort du modèle des solutions infiniment diluées avec certaines de ces mesures
- Activité = ? $\rightarrow a = \gamma \cdot c / c_0$
- Mesure du pH : électrodes \rightarrow combinée / ref+verre : verre poreux, on a besoin d'une référence pour mesurer une différence de potentiel. Cette ddp est liée au pH par une loi affine d'où un étalonnage avec 2 solutions tampons de pH différents
- Autres méthodes pour les incertitudes \rightarrow propagation des incertitudes, ou refaire plusieurs fois l'expérience et calculer la moyenne et l'écart-type
- Comment tracer le Diagramme de distribution ? Le relier au taux d'avancement de la réaction ?
- Pourquoi une réaction de titrage doit être quantitative, rapide et unique ? \rightarrow pas de réaction parasite, tout le réactif d'intérêt doit être consommé

- Autres méthodes de suivi ? → Par conductimétrie, colorimétrie
- Définir le degré d'acidité → masse d'acide dans 100mL de solution
- Diagramme de prédominance/d'existence, quelles différences ? → lié au pKs, présence du solide est nécessaire pour le calcul du Ks,
- Activités à mettre en place sur ces notions ?

Débrief : ne tient pas en 4h prépa car il y a beaucoup d'expériences (aide des techniciens limitées)
En + du python,
Compléter les tableaux préfaits (flexcam)

Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »

Question posée : l'un de vos étudiants s'endort presque systématiquement à tous vos cours, que faites-vous ?

Réponse proposée : différer la réaction pas en début de classe, aller le voir après avoir lancé le cours, discuter avec lui, discuter avec le CPE pour voir si ça se répète sur d'autres cours, si pb d'hygiène de vie

Commentaires du correcteur :

Il faut vérifier que c'est un problème systématique auprès des collègues et pas juste une question de notre cours. Ensuite on peut solliciter l'aide de l'administration pour l'aider à obtenir une chambre à l'internat, au CROUS ou une bourse.

Champ libre pour le correcteur (compléments, propositions de manipulations ou de bibliographie)

Remarques générales (articulation titre/élément imposé/niveau) :

Le titre est très large dans cette leçon. Il s'agit donc de faire un choix et de traiter soit les réactions A/B, soit les réactions d'oxydo-réduction, soit celles de précipitation. Traiter plusieurs thématiques me semble risqué. Le niveau est adapté et la leçon apporte bien des connaissances supplémentaires par rapport à ce qui a été vu au lycée (loi de dilution d'Ostwald par exemple). Le risque en choisissant le thème « A/B » pour cette leçon est de ne pas introduire de notion nouvelle par rapport au lycée, ce qui a été habilement évité.

Remarques sur le contenu scientifique de la leçon :

Le choix thématique de la leçon est pertinent et original, notamment en ce qui concerne l'illustration expérimentale de la loi de dilution d'Ostwald.

Il est bien de donner une définition plus complète d'un acide faible ou un acide fort. Un acide fort est totalement dissocié (l'hydrolyse est une réaction totale). Son pK_a est inférieur à 0.

Remarques sur les manipulations :

Les manipulations étaient quantitatives et tout à fait appropriées.

On peut aussi déterminer le pK_a par lecture du pH à la demi-équivalence (cela se prouve facilement avec la relation d'Henderson).

Remarques sur les choix pédagogiques et didactiques :

C'est très bien de préciser également les prérequis ou objectifs en termes de compétences expérimentales. Pour l'utilisation d'un algorithme de Monte-Carlo, il me semble qu'il faut expliquer son principe de fonctionnement ou alors que cela apparaisse explicitement dans les prérequis.

L'outil numérique peut être une difficulté, mais j'aurais aussi ajouté que l'utilisation du taux d'avancement par rapport à l'avancement plus habituel peut aussi en représenter une.

Le plan est un peu déséquilibré en termes de sous-parties. Soit on fait un plan en trois parties avec deux sous-parties pour chaque partie, soit on rajoute des titres de sous parties à la partie II.

Ex : I. Généralités sur les réactions A/B

1. Réaction
2. Constante d'acidité
- II. Comportement des acides faibles
 1. Loi de dilution d'Ostwald
 2. Relation d'Henderson
- III. Application au dosage d'un vinaigre

Autres traitements possibles :

Il existe une infinité de traitements possibles pour cette leçon. On peut parler de solubilité et déterminer la constante de partage du diiode (réf chimie physique expérimentale, Fosset)

On peut déterminer le pK_a d'un indicateur coloré (détermination du pK_a du BBP dans le Florilège p111)

Proposition de bibliographie supplémentaire :

Voir ci-dessus.

LC n°41 Titre : Thermodynamique d'un système siège d'une réaction chimique

Niveau : TSI 2

Élément imposé : Déterminer l'évolution de la valeur d'une constante thermodynamique d'équilibre en fonction de la température.

Présenté par : François Kamal-Youssef

Correctrice : Manon Leconte

Date : 06/02/2025

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
Chimie physique expérimentale	Fosset, Lefrou, Masson, Mingotaud	Hermann	

Plan détaillé
<p><u>Niveau choisi pour la leçon : TSI 2</u></p> <p>Introduction pédagogique</p> <p>Objectifs :</p> <ul style="list-style-type: none">- Identifier le caractère exothermique ou endothermique d'une réaction chimique- Prévoir le sens d'évolution d'une réaction chimique à l'aide des grandeurs de réaction- Comprendre le lien entre la constante d'équilibre et la température <p>Difficultés :</p> <ul style="list-style-type: none">- Beaucoup de notions de thermodynamique (solution : fiches récapitulatives sur les fonctions d'états en thermochimie) <p>Introduction</p> <p>Problématique : Pourquoi il y a du calcaire dans le côté chaud de la douche ?</p> <p>I- Introduction des grandeurs</p> <p>1) <u>Potentiel chimique et thermodynamique</u></p> <p>1^{er} principe : $dU = TdS - PdV + \frac{\partial U}{\partial n} dn$</p>

$$\text{Or } dG = d(U + PV - TS) = VdP - SdT + \frac{\partial G}{\partial n} dn$$

$$2^{\text{nd}} \text{ principe : } S_c \geq 0 \Leftrightarrow \Delta S - S_e \geq 0$$

Pour une transformation monobare, on a avec le 1^{er} principe : $\Delta H = Q_p$

$$\text{Or } S_e = Q_p/T \Leftrightarrow \Delta S - \frac{\Delta H}{T} \geq 0 \Leftrightarrow \Delta(H - TS) \leq 0 \Leftrightarrow \Delta G \leq 0$$

Donc G est un potentiel thermodynamique

À l'équilibre, G est donc minimisé.

On définit le potentiel chimique comme : $\frac{\partial G}{\partial n} = \mu^*(T, P) \Leftrightarrow G = n\mu^*$ à T, P constant.

μ^* s'exprime en J/mol

On peut exprimer μ^* avec l'expression suivante :

$\mu^*(T, P) = \mu^\circ(T) + RT \ln(a)$ où $^\circ$ désigne les conditions standards où P est fixé à P° et a est l'activité du corps pur.

a = 1 pour un solide

$$= \frac{C}{C^\circ} \text{ pour un soluté}$$

$$= \frac{P}{P^\circ} \text{ pour un gaz}$$

2) Grandeur de réaction

On veut calculer l'entropie d'un mélange avec la formule suivante : $S = \sum n_i S_{m,i}$

On a un problème pour calculer cela à cause de n_i qui varie au cours d'une réaction.

On exprime n_i en fonction de l'avancement : $n_i = n_{i0} + \nu_i \xi$

En dérivant l'équation précédente par ξ , on obtient :

$$\frac{\partial S^\circ}{\partial \xi} = \sum \frac{\partial n_i}{\partial \xi} S_{m,i}^\circ \Leftrightarrow \Delta_r S^\circ = \sum \nu_i S_{m,i}^\circ \rightarrow \text{Loi de Hess (version entropique)}$$

Pour l'enthalpie, on a $\Delta_r H^\circ = \sum \nu_i \Delta_f H^\circ \rightarrow \text{Loi de Hess (version enthalpique)}$

Exemple : $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{SO}_3(\text{g})$

$$\Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ(\text{SO}_3) - 2\Delta_f H^\circ(\text{SO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{O}_2) = -197.8 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Or } \Delta_r H^\circ \xi = \Delta H = Q_p$$

On peut en déduire que pour un avancement positif :

$\Delta_r H^\circ < 0 \rightarrow$ réaction exothermique

$\Delta_r H^\circ > 0 \rightarrow$ réaction endothermique

II- Influence de la température

1) Constante d'équilibre

$$\Delta_r G = \frac{\partial G}{\partial \xi} = \sum \nu_i G_{m,i} = \sum \nu_i \mu_i$$

$$\text{Or } \mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(a_i)$$

$$\text{Donc } \Delta_r G = \sum \nu_i \mu_i^\circ + \sum \nu_i RT \ln(a_i) = \Delta_r G^\circ + RT \ln(\prod a_i^{\nu_i})$$

$$\Leftrightarrow \Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln(Q_r)$$

À l'équilibre, $\Delta_r G = 0$ et $Q_r = K^\circ$

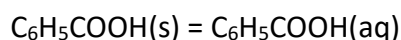
$$\text{Donc } \Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ \Leftrightarrow K^\circ = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$$

On trouve bien la dépendance en température de K° que vous connaissiez sans savoir comment était la dépendance.

$$\text{Sens direct : } \Delta_r G \leq 0 \Leftrightarrow \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_r \leq 0 \Leftrightarrow RT \ln\left(\frac{Q_r}{K^\circ}\right) \leq 0 \Leftrightarrow Q_r \leq K^\circ$$

La réaction évolue dans le sens direct si $\Delta_r G^\circ \leq 0$

2) Expérience : évolution de la constante de solubilité avec T



Pour cette réaction, on a $K_s = \frac{c}{c^\circ}$

On utilise de l'acide benzoïque en excès pour être à saturation dans l'eau. Cela permet de s'assurer d'avoir la réaction à l'équilibre.

Il faut prendre des précautions quand on prélève 10 mL de solution à titrer pour ne pas prendre du solide. Pour cela, on utilise un bout de coton en bout de pipette.

On réalise un titrage colorimétrique avec de la soude à 0.05 mol/L en utilisant la phénolphthaléine comme indicateur coloré.

En utilisant les valeurs de concentration mesurées à différentes températures en préparation, on peut tracer $-RT \ln K^\circ = f(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$ où on trouve $\Delta_r H^\circ = 13 \pm 3 \times 10^{-3}$ kJ/mol et $\Delta_r S^\circ = 13 \pm 10$ J/K/mol

3) Loi de Van't Hoff

$$\ln K^\circ = -\frac{1}{RT}(\Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ) \Leftrightarrow \frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

Si $\Delta_r H^\circ \geq 0$, alors la constante d'équilibre K° est croissante avec la température.

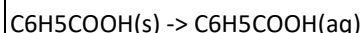
Conclusion

Avec la loi de Van't Hoff, on devrait avoir K° qui augmente avec T si $\Delta_r H^\circ > 0$ donc le calcaire plus soluble dans l'eau chaude. Comme c'est l'inverse qu'on observe, $\Delta_r H^\circ < 0$ pour la dissolution du calcaire.

Expérience 1 - Titre : Dissolution de l'acide benzoïque

Référence complète : Fosset, Chimie expérimentale, p106

Équation chimique et but de la manip :



Mesure de la concentration d'acide benzoïque à saturation en fonction de la température.

La concentration d'acide benzoïque est obtenue par titrage colorimétrique (phénolphthaléine) avec de la soude à 0.05 mol/L.

Phase présentée au jury :

Titration de l'acide benzoïque à température ambiante + exploitation des résultats

Questions posées et réponses proposées

Question posée : C'est quoi le calcaire ? Sa formule brute ? Comment on l'élimine à la maison ?

Réponse proposée : CaCO_3 . On l'élimine avec un acide comme du vinaigre par une réaction acido-basique.

Question posée : Comment évolue H_2CO_3 dans l'eau ?

Réponse proposée : On forme du CO_2 et de l'eau

Question posée : Qu'est-ce qui se passe quand on ajoute du CO_2 dans l'eau ? Quelle est la réactivité de H_2CO_3 ? Quelle est la réaction de H_2CO_3 avec l'eau ? Quelle grandeur on utilise pour évaluer le caractère acide ?

Réponse proposée : L'eau s'acidifie. H_2CO_3 est un acide faible. $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$. On utilise le pH.

Question posée : Que vaut la pression standard ?

Réponse proposée : $P^\circ = 1 \text{ bar}$

Question posée : Qu'est-ce qui se passe quand on a plusieurs composés pour le terme μ_{dn} ?

Réponse proposée : On additionne le μ_{dn_i} de chaque composé.

Question posée : Pourquoi $\Delta_f H^\circ$ vaut 0 pour un corps pur ?

Réponse : Si le corps pur correspond à un état standard (par exemple O_2), $\Delta_f H^\circ$ est nulle par convention. Le corps pur n'est pas un état standard (par exemple H_2O), $\Delta_f H^\circ$ est non nulle.

Question posée : Après avoir réécrit l'équation de formation du trioxyde de soufre, est-ce qu'on pouvait intuitivement le signe de l'enthalpie de réaction ? Calculer le nombre de liaisons de chaque côté de l'équation.

Réponse proposée : C'est une réaction de combustion. 10 liaisons à gauche et 12 liaisons à droite. Comme on forme deux liaisons, on dissipe de l'énergie sous forme de chaleur, donc la réaction est exothermique.

Question posée : Vous avez dit qu'on devait utiliser des gants et des lunettes quand on manipulait, pourquoi ? Comment on sait si on doit utiliser des gants ou non ?

Réponse proposée : Les lunettes sont nécessaires mais les gants dépendent de la situation. On s'informe sur les dangers des produits manipulés.

Question posée : Comment vous avez estimé la quantité de phénolphthaléine à mettre pour le titrage ? Pourquoi il ne faut pas en mettre trop ?

Réponse : La détermination du volume de fin de titrage est affectée par l'ajout d'indicateur coloré. Si on en met trop, on va avoir un volume à l'équivalence ne correspondant pas seulement à la réaction de titrage. En pratique, les solutions proposées sont très diluées donc il n'y a aucun risque de modifier grandement le volume de fin de titrage. Pour en mettre assez, on utilise un bécher de la solution titrante où on ajoute des gouttes de l'indicateur coloré jusqu'à ce que la couleur soit bien visible.

Question posée : Sur quoi va se faire la transition de couleur lors d'un titrage colorimétrique ? Vous avez dit qu'il y a une zone de virage pour la phénolphthaléine, qu'est-ce que ça signifie ?

Réponse : L'indicateur coloré est une espèce qui a des propriétés acido-basiques et dont les formes acide et basique n'ont pas la même couleur en solution. Entre $pK_a - 1$ et $pK_a + 1$, on se situe dans la zone de virage de l'indicateur coloré : il y a présence des formes acide et basique de l'indicateur sans que l'une ne soit largement prédominante.

Question posée : Pourquoi votre bécher s'est décoloré alors qu'on a dépassé l'équivalence ?

Réponse proposée : Il y a une deuxième zone de virage pour la phénolphthaléine à $pH > 12$. Cependant, la décoloration est assez lente donc on peut penser qu'on n'a pas encore atteint l'équivalence alors qu'elle est bien dépassée.

Question posée : Vous étiez peu satisfait de vos valeurs mesurées expérimentales, quels outils statistiques peut-on utiliser pour qualifier ses résultats ? Vous pouvez calculer le z-score ?

Réponse proposée : Le z-score. Il vaut 3.2 dans mon expérience.

Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »

Question posée : Vous faites grève et vous l'annoncez à vos élèves. Un de vos élèves vous demande pourquoi ?

Réponse proposée : En tant que fonctionnaire, on a le droit de faire grève et un devoir de neutralité donc on ne doit pas exprimer ses opinions politiques, philosophiques ou religieuses lors de son service et donc aux élèves.

Commentaires du correcteur : Vous pouvez dire à vos élèves que vous serez absent. En revanche, vous ne pouvez pas leur dire pourquoi vous faites grève.

Champ libre pour le correcteur (compléments, propositions de manipulations ou de bibliographie)

Remarques générales (articulation titre/élément imposé/niveau) :

Cette leçon est très difficile car il faut faire des choix. En effet, le titre de la leçon est très vague et correspond à une partie du BO qui est traitée en plusieurs leçons. Les notions sélectionnées par François sont une proposition de ce qui peut être fait sur cette leçon, mais ce n'est pas l'unique possibilité.

Remarques sur les choix didactiques :

Le BO qui correspond au titre de la leçon est le suivant :

5.1. Thermodynamique d'un système siège d'une réaction chimique.	
Potentiel chimique dans les cas des modèles : - des gaz parfaits ; - d'un constituant en phase condensée pure ; - des solutions infiniment diluées.	Exprimer et utiliser le potentiel chimique d'un constituant. Déterminer la variation d'enthalpie libre d'un système physico-chimique entre deux états d'équilibre thermodynamique.
Grandeur de réaction. État standard. Enthalpie standard de réaction et entropie standard de réaction. Enthalpie standard de formation, état standard de référence d'un élément, entropie molaire standard absolue. Loi de Hess.	Relier entre elles les enthalpie, entropie et enthalpie libre de réaction. Déterminer l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction à l'aide de tables de données thermodynamiques. Associer le signe de l'enthalpie standard de réaction au caractère endothermique ou exothermique de la réaction. Justifier qualitativement ou prévoir le signe de l'entropie standard de réaction.
Effets thermiques pour une transformation monobare : transfert thermique associé à une transformation physico-chimique monobare et monotherme ; variation de température associée à une transformation physico-chimique monobare et adiabatique.	Évaluer la température atteinte par un système siège d'une transformation physico-chimique supposée monobare et adiabatique. Déterminer une enthalpie standard de réaction.
Critère d'évolution, critère d'équilibre dans le cas d'un système chimique dont l'évolution spontanée est modélisée par une seule réaction isotherme et isobare.	Relier l'enthalpie libre de réaction à la constante thermodynamique d'équilibre et au quotient réactionnel. Prévoir le sens d'évolution d'un système chimique à partir de l'enthalpie libre de réaction.
Enthalpie libre standard de réaction. Relation de van 't Hoff.	Déterminer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre à une température quelconque. Exploiter la relation de van 't Hoff fournie dans le cadre de l'approximation d'Ellingham. Déterminer l'évolution de la valeur d'une constante thermodynamique d'équilibre en fonction de la température.
Optimisation d'un procédé chimique : par modification de la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre ; par modification de la valeur du quotient réactionnel.	Identifier les paramètres d'influence et leur contrôle pour optimiser une synthèse ou minimiser la formation d'un produit secondaire indésirable. <u>Capacité numérique</u> : tracer, à l'aide d'un langage de programmation, le taux d'avancement à l'équilibre en fonction de la température pour un système siège d'une transformation chimique modélisée par une seule réaction.

Le minimum à faire sur cette leçon est indiqué en vert. Pour compléter cette partie (qui ne devrait pas prendre plus de 20 min), on peut traiter une case au-dessus ou la case du dessous.

Remarques sur les choix pédagogiques :

Lorsque vous présentez une leçon de thermodynamique, vous devez non seulement être très rigoureux sur le formalisme et sur les notations, mais vous devez également présenter de nombreux exemples pour ne pas perdre vos élèves. L'exemple du calcaire est très riche car on peut discuter de sa formation (par déshydratation) ou de sa consommation dans le procédé Portland. Attention cependant à bien maîtriser la chimie derrière l'exemple que vous choisirez sinon vous tendez le bâton pour vous faire battre...

Remarques sur le contenu scientifique de la leçon :

Le calcaire se forme dans nos salles de bain par la réaction suivante : $2 \text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) = \text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$.

On peut calculer l'enthalpie de réaction : $\Delta_r H^\circ = + 42 \text{ kJ/mol}$ (données des $\Delta_f H^\circ$ issues du Atkins). Cette réaction est endothermique. Ainsi, d'après la relation de van't Hoff, la constante d'équilibre augmente si la température augmente. Cela explique pourquoi le calcaire se forme davantage sur l'arrivée d'eau chaude de la douche et non sur l'arrivée d'eau froide.

Remarques sur les manipulations :

La manipulation proposée est très pertinente. Cependant, le choix de l'indicateur coloré pour le titrage colorimétrique n'est pas judicieux car la solution de soude utilisée pour titrer l'acide benzoïque est trop concentrée. /!\ Dozzaqueux n'indique pas le dernier virage de la phénolphthaléine pour $\text{pH} > 12$. C'est à vous d'y penser !

Pour ne pas avoir trop de difficulté à réaliser le geste de pipetage (et notamment les jauges), il faut retirer l'embout de la pipette dès que le prélèvement dans la solution saturée en acide benzoïque est fait. Pour les températures élevées, si l'on veut éviter la précipitation de l'acide benzoïque dans la pipette, il peut être judicieux de la placer dans l'étuve pour qu'elle soit à une température plus élevée que celle de la solution à prélever.

Pour aider le jury à suivre votre calcul (et pour qu'il vérifie que vous n'avez pas fait d'erreur), il faut écrire au tableau les fonctions que vous tracez. Ici, il faut écrire l'équation qui donne la concentration à l'équivalence et préciser la fonction que vous tracez ($\ln(K^\circ) = f(T)$).

Enfin, il faut **absolument** comparer les valeurs obtenues aux valeurs tabulées. Pour cela, vous devez utiliser le z-score.

Proposition de bibliographie supplémentaire :

Pour réviser la thermodynamique :

- *Thermodynamique, matériaux ; PC*. Jacques Mesplède. Ed. Breal, coll. Nouveaux Précis
- *Thermodynamique chimique ; 2^e année PC/PC**. André Durupthy, Claude Mesnil, Thérèse Zobiri. Ed Hachette Education, coll. H Prépa

Pour des données sur les enthalpies standard de formation :

- Atkins, de Paula et Keeler. *Chimie Physique*. Ed. de Boeck

LC n° 23 Titre : Optimisation d'un procédé chimique

Niveau : TSI 2

Elément imposé : Tracer, à l'aide d'un langage de programmation, le taux d'avancement à l'équilibre en fonction de T pour un système siège d'une transformation chimique modélisé par une seule réaction

Présentée par : Adrien DANGREMONT DI CRESCENZO

Correcteur.ice : Lise BOUTENEGRE

Date : 21/03/2025

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
Chimie tout-en-un PSI PSI*	Fosset - Baudin - Lahitète	Dunod 2014	978-2-10-071371-4

Introduction pédagogique

Niveau choisi pour la leçon : TSI 2

Pré-requis : Thermodynamique physique

Objectifs :

- Prédire l'évolution d'un milieu réactionnel en fonction des paramètres du milieu
- Savoir optimiser une réaction chimique en fonction d'un paramètre donné

Cours Suivant : TD d'application du cours

Evaluation : Epreuve écrite sur la fabrication d'acide nitrique

Difficultés :

- Confusion entre les grandeurs thermodynamiques et celles de réaction. Solution : Définition explicite des grandeurs de réaction et des unités associés.
- Identifier les paramètres intensifs et les relations existants entre eux. Solution : Exercice de calcul de variance

Introduction

Comment peut-on optimiser la synthèse d'hydrogène ?

I. Equilibre d'une réaction chimique

1. Grandeurs de réaction

1er Principe de la thermodynamique : $dU = TdS - PdV + \mu dn$ avec $\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V}$

Mais ce n'est pas pratique de travailler avec S et V constants donc : $dG = d(U - TS + PV)$

$$dG = VdP - SdT + \mu dn \text{ avec } \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P}$$

L'enthalpie libre G est un potentiel thermodynamique donc minimisée à l'équilibre

A T et P constants, on obtient $G = \mu n$

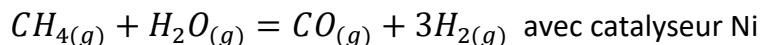
Tel que $\mu(T, P) = \mu^o(T) + RT \ln(a)$ avec a l'activité du corps considéré :

• 1 pour le solide pur ou liquide pur

• $\frac{C}{C^o}$ pour le soluté

• $\frac{P}{P^o}$ pour le gaz

Pour une réaction chimique de conversion du méthane :



t_0	n_{CH_4}	n_{H_2O}	n_{CO}	n_{H_2}
t_{eq}	$n_{CH_4} - \xi$	$n_{H_2O} - \xi$	$n_{CO} + \xi$	$n_{H_2} + 3\xi$

$$G = \sum n_i \mu_i = \sum n_{0,i} \mu_i + \sum \nu_i \xi \mu_i$$

$$\text{donc à T,P constants : } \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum \nu_i \mu_i = -\mu(CH_4) - \mu(H_2O) + \mu(CO) + 3\mu(H_2)$$

En posant $P = P^o$ on définit : $\Delta_r G^o = \left(\frac{\partial G^o}{\partial \xi} \right)_{T,P^o}$ c'est l'enthalpie libre de réaction en $J \cdot mol^{-1}$

$$\text{De même on peut définir } \Delta_r H^o = \left(\frac{\partial H^o}{\partial \xi} \right)_{T,P^o} \text{ et } \Delta_r S^o = \left(\frac{\partial S^o}{\partial \xi} \right)_{T,P^o}$$

$$\text{Loi de Hess : } \Delta_r H^o = \sum \nu_i \Delta_f H^o \text{ et } \Delta_r S^o = \sum \nu_i S_{m,i}^o$$

Définition : Etat standard de référence : état physique du corps simple à T et P^o a $\Delta_f H^o = 0$

$$\text{Exemple à 298 K : } \Delta_r H^o = -\Delta_f H^o(CH_4) - \Delta_f H^o(H_2O) + \Delta_f H^o(CO) + 3\Delta_f H^o(H_2) =$$

$$205,82 kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r S^o = 214,07 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

$$\text{On peut écrire } G = H - TS \rightarrow G^o = H^o - TS^o \rightarrow \Delta_r G^o = \Delta_r H^o - T \Delta_r S^o$$

2. Critère d'évolution

$$\Delta_r G = \sum \nu_i \mu_i = \sum \nu_i \mu_i^o + \sum RT \nu_i \ln(a_i) = \Delta_r G^o + RT \ln(\Pi a_i^{\nu_i})$$

Or à l'équilibre $\Delta_r G = 0$ et $Q_r = \Pi a_i^{\nu_i} = K^o$ donc $\Delta_r G^o = -RT \ln K^o$

$$\text{donc } \Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K^o} \right)$$

• Si $\Delta_r G > 0$ donc $Q_r > K^o$ donc évolution dans un sens indirect

• Si $\Delta_r G < 0$ donc $Q_r < K^o$ donc évolution dans un sens direct

Approximation d'Ellingham : $\Delta_r H^o$ et $\Delta_r S^o$ ne dépendent pas de la température donc :

$$\ln K^o = \frac{-\Delta_r G^o}{RT} \rightarrow \frac{d \ln K^o}{dT} = \frac{\Delta_r H^o}{RT^2} \text{ Relation de Van't Hoff}$$

• Si $\Delta_r H^o > 0$ donc K^o augmente avec T

• Si $\Delta_r H^o < 0$ donc K^o diminue avec T

II. Optimisation d'une réaction chimique

1. Variance d'un équilibre

Définition : Variance d'un système est le nombre maximal de paramètres intensifs que l'on peut choisir sans remettre en cause l'existence de l'équilibre thermodynamique du système étudié

De manière générale, on la calcule en établissant la liste de paramètres intensifs et la liste des relations qu'existent entre paramètres intensifs.

$v = X - Y$ Telque X représente le nombre des paramètres intensifs et Y le nombre de relations entre les paramètres

Exemple conversion du méthane : il y a 4 pressions partielles, pression du système et température donc 6 paramètres intensifs. Pour les relations, il y a celle de K^o et $P = \sum x_i P_i$

Donc $v = 6 - 2 = 4$

Donc on a beaucoup de degré de liberté dans notre système à l'équilibre et on doit en fixer quelques uns. On commence par fixer la température.

2. Température comme paramètre de contrôle

t_0	n_{CH_4}	n_{H_2O}	n_{CO}	n_{H_2}
t_{eq}	$n_{CH_4} - \xi$	$n_{H_2O} - \xi$	$n_{CO} + \xi$	$n_{H_2} + 3\xi$

Par $P_i = x_i P_{tot}$

$$K^o = \frac{P_{CO} P_{H_2}^3}{P_{CH_4} P_{H_2O} P^{o2}} = \frac{(n_{CO} + \xi)(n_{H_2} + 3\xi)^3}{(n_{H_2O} - \xi)(n_{CH_4} - \xi) n_{tot}^2} \frac{P_{tot}^2}{P^{o2}} \quad \text{tq } n_{tot} = n_{CH_4} + n_{H_2O} + n_{CO} + n_{H_2} + 2\xi$$

Pour calculer l'avancement, on utilise un script python. On trouve un lien entre ξ et K^o puis un

$$\text{lien entre } K^o \text{ et } T \text{ ce qui nous donne à la fin : } \frac{1}{T} = \frac{\Delta_r S^o}{\Delta_r H^o} - \frac{R}{\Delta_r H^o} \ln(K^o)$$

Alors par les quantités de matières, l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction, on trouve une courbe de l'avancement à l'équilibre en fonction de T

On trouve qu'à une $T < 950$ K, l'avancement est négatif donc l'évolution est dans le sens indirect et à $T > 950$ K, l'évolution est dans le sens direct.

Conclusion

Contrôler la T du milieu réactionnel va permettre de choisir un sens d'évolution de la réaction. Là On cherche à synthétiser $H_{2(g)}$ donc on privilège une température supérieure à 950 K.

Questions posées et réponses proposées

Q : Pourquoi avoir choisi cette synthèse comme illustration ? Comment on produit de l'hydrogène de façon majoritaire ?

R :

Q : Le CO est un gaz toxique ?

R : oui car on peut s'empoisonner sans se rendre compte.

Q : Commentaire sur les valeurs $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$. Qui est-ce qui dominera entre les 2 ?

R : $\Delta_r H^0 > 0$ donc $Q > 0$ et c'est une réaction endothermique. On produit plus de molécules dans le sens direct donc on augmente le désordre.

Q : T'as mis $K \leq Q$.. Qu'est-ce qu'il se passe si $K=Q$

R : Rien car c'est en équilibre

Q : La variance est hors programme par quoi aurais tu pu la remplacer?

R : La pression

Q : Par python, montre-nous d'autres dépendances autre que la T

R : (il montre un lien entre l'avancement et la pression)

Q : Est-ce que tu connais d'autres procédés pour optimiser une réaction ?

R :

Q : L'intérêt de l'outil numérique ?

R : répéter l'expérience plusieurs fois en changeant les paramètres pour visualiser les courbes de dépendance de l'avancement avec T ou P

Q : Principe de Le Chatelier

R :

Q : C'est le 1er cours de thermochimie ?

R : oui c'est pour cela que dans les pré-requis il n'y a que thermodynamique physique

Q : Qu'est-ce qui se passe si on ajoute un gaz inerte ?

R : On ajoute la pression totale donc Q augmente

Q : D'autres critères qui doivent être pris en compte en industrie

R : temps / système ouvert ou fermé / le prix

Q : Qu'est-ce que tu peux attendre des étudiants en leur montrant ce code

R : Qu'ils soient capables d'identifier les différentes parties du code et leur fonctionnement tout en ajoutant des commentaires

Q : A quoi sert un réacteur ?

R : Avoir différents milieux réactionnels et donc contrôler les différentes réactions. On peut aussi optimiser chaque réaction seule.

Q : Quels paramètres influencent la cinétique ?

R : catalyseurs / la température / les concentrations

Q : Exemple de catalyseur hétérogène

R : Le Nickel qu'on utilise ici dans la réaction de conversion du méthane

Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »
--

Question posée : On aborde le métier de coiffeur en cours et un élève dit que c'est un métier pour les PDs. Que faites-vous ?

Réponse proposée : Je vais le punir car c'est un mot discriminant et inapproprié à ne pas dire. Après le cours je vais discuter avec lui et informer le CPE.

Commentaires du correcteur : L'idéal est de commencer par lui redemander ce qu'il a dit, il y a de forte chance qu'il ne réemploie pas le même terme. Ensuite, il faut lui expliquer pourquoi il n'est pas possible d'employer ce terme en général. Il faut aussi aborder le problème des stéréotypes de genre ou d'orientation sexuelle dans les métiers. Il faut signaler la situation au CPE ainsi qu'au professeur principal de manière à savoir si la situation est répétitive chez cet élève et prendre les mesures associées. Idéalement, organiser aussi une journée sur les discriminations avec des associations engagées permettrait de sensibiliser les élèves.

Champ libre pour le correcteur (compléments, propositions de manipulations ou de bibliographie)

Remarques générales (articulation titre/élément imposé/niveau) :

Il y a eu ici une incompréhension sur l'élément imposé. Le code Python était normalement fourni pour illustrer l'optimisation du procédé Haber-Boch ici l'exemple choisi a été le reformage du méthane.

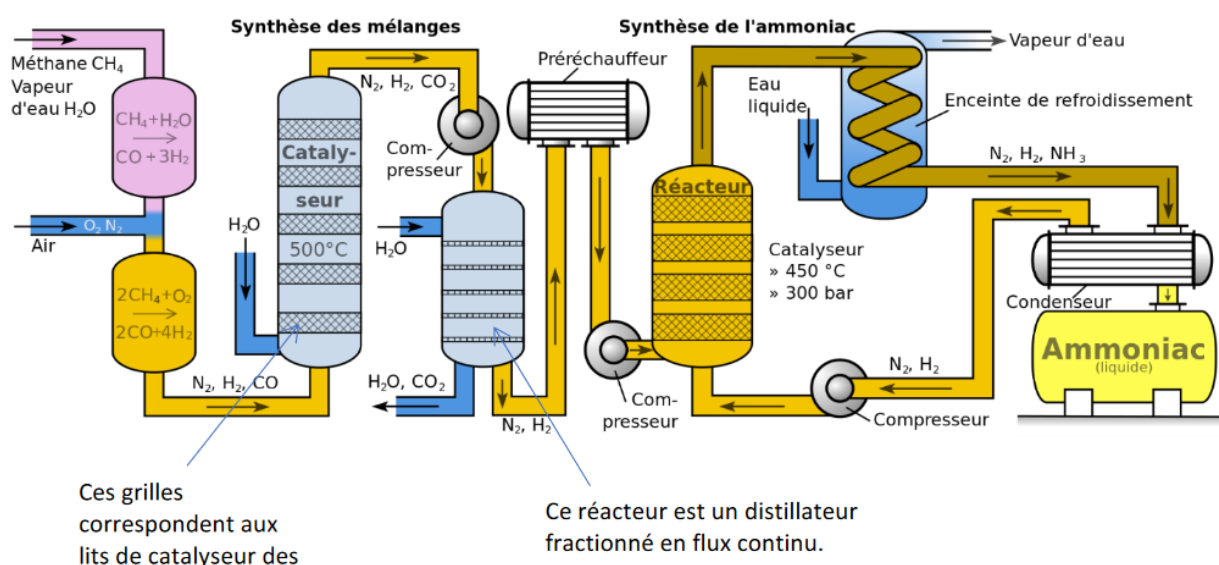
Le plan aurait pu être modifié pour intégrer plus de notions dans les pré-requis et éviter ainsi la première partie sur les grandeurs de réactions et détailler plus les facteurs qui conduisent vraiment à influencer l'équilibre (voir les propositions de plans plus bas).

Remarques sur le contenu scientifique de la leçon :

Le reformage du méthane est un bon exemple de réaction en phase gazeuse pour laquelle tous les coefficients stœchiométriques ne sont pas égaux à 1. Cette réaction consiste à faire réagir le méthane avec de la vapeur d'eau en présence d'un catalyseur pour former du dihydrogène et du monoxyde de carbone. C'est une méthode qui est utilisée pour produire de l'hydrogène à partir du gaz naturel. Cette synthèse est d'ailleurs la première étape du procédé Haber Boch.

La majorité du dihydrogène est produit à partir de combustible fossile parmi lesquels on trouve le méthane. Une manière plus respectueuse de l'environnement pour le produire serait d'utiliser l'électrolyse mais cela représente moins d'1% de la production totale. En 2021, le vaporeformage du méthane représente 62% de la production mondiale.

Le procédé Haber Boch est un procédé qui a permis à son inventeur Fritz Haber de recevoir un prix Nobel de Chimie en 1918. En effet, l'invention de cette méthode de production de l'ammoniac a permis le commencement de l'agriculture intensive (Plus de 80% de l'ammoniac produit sert à produire des engrais).



Ce schéma correspond à l'installation industrielle du Procédé Haber-Bosch dans lequel le premier réacteur correspond à la réaction traitée dans cette leçon de reformage du méthane. Le détail est donné par Manon dans le CR de la LC23 de l'année dernière.

Il est important, dans cette leçon, de bien détailler la notion de variance qui n'aura pas été vu avant. Elle correspond au nombre de paramètres intensifs que l'on peut fixer tout en permettant l'existence d'un équilibre.

Comme exemple de réactions exothermiques on peut citer des réactions de combustion et acidobasiques, pour les réactions endothermiques c'est le cas des réactions de dissolution. Quelques réactions sont athermiques comme certaines estérifications.

Le principe de Le Châtelier indique que si un équilibre dynamique est perturbé par un changement de conditions alors la position d'équilibre se déplace pour contrecarrer le changement afin de rétablir un équilibre.

Remarques sur les manipulations :

Ici aucune manipulation n'a été présentée en plus du code Python, c'est possible mais dans ce cas il faut bien détailler le code et idéalement garder le temps de montrer l'influence de différents paramètres grâce au code Python (et pas uniquement l'influence de la température demandée initialement).

Il aurait sinon été possible de présenter une manipulation pour appuyer le propos comme une manipulation qualitative de compression du gaz roux dans une seringue scellée. Il en existe des toutes prêtes sinon le BUP n°879 décrit le protocole. Ce protocole permet de rester en phase gaz comme l'exemple conducteur du reformage du méthane tout en illustrant le principe de Le Chatelier.

Remarques sur les choix pédagogiques et didactiques :

L'idée d'utiliser une seule et même réaction tout au long de la leçon comme fil conducteur est une très bonne idée qui permet d'ancrer la leçon dans un contexte appliquée. C'est aussi très bien, dans ce contexte, de laisser le tableau d'avancement affiché au tableau pendant toute la leçon.

Avoir les constantes de réaction associées à cette réaction est très bien, l'idéal serait de commenter les valeurs pour indiquer si la réaction est exothermique ou endothermique, ... Cela permet aussi de recontextualiser les notions vues précédemment sur un exemple concret.

Bien insister sur l'intérêt d'utiliser Python avec les étudiants et aussi avoir une idée de leur niveau de maîtrise du langage pour savoir ce qui peut être attendu d'eux ou non en TS12 sur le code en question.

Attention à être bien rigoureux sur les signes des inégalités ainsi que sur les comparaisons pour ne pas embrouiller les étudiants. Par exemple le cas où $\Delta_r G = Q$ se traite séparément des autres. Pour comparer le terme enthalpique et le terme entropique il faut se placer à une température donnée pour éviter toute ambiguïté.

Autres traitements possibles :

Pour le plan, si vous voulez plus détailler le code Python, je conseillerais de complètement retirer la première partie pour pouvoir vous concentrer sur l'optimisation.

I. Optimisation d'un procédé

1. Reformage du méthane
2. Définition de la variance
3. Evolution spontanée d'un système

II. Influence des paramètres sur l'état final

1. Influence de la température
2. Influence de la pression
3. Influence de la composition initiale

Si vous voulez intégrer une manipulation alors il faudra passer un peu moins de temps sur le code Python qui, avec ce plan-là, sera utilisé dans chacune des sous parties du II.

Proposition de bibliographie supplémentaire :

Pour les procédés industriels je vous conseille de vous référer aux Techniques de l'ingénieur en cherchant le numéro adapté à votre leçon.

Pour les ouvrages de thermodynamique chimique, se référer au Brénon-Audat (Thermodynamique Chimique) ou au Mesplède (Thermodynamique Chimique, Matériaux)