

Leçon : Application du premier principe de la thermodynamique à la transformation chimique (CPGE, MP).

élément imposé : Mettre en œuvre une démarche expérimentale mettant en jeu des effets thermiques d'une transformation chimique

8. Transformations chimiques de la matière : aspects thermodynamiques

Les transformations chimiques de la matière ont été abordées dès le début de la classe de MPSI ; le critère d'évolution spontanée d'un système chimique en transformation y a été présenté sans être démontré. Ce dernier a été remobilisé lors de l'étude des transformations chimiques en solution aqueuse.

Le but de cette partie est d'une part d'aborder les transferts thermiques et d'autre part d'établir puis exploiter le critère d'évolution spontanée d'un système engagé dans une transformation physicochimique, ce qui nécessite l'introduction de la fonction enthalpie libre G et du potentiel chimique.

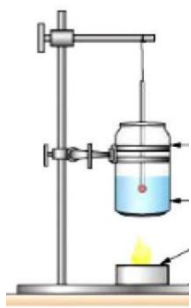
8.1. Premier principe de la thermodynamique appliqué aux transformations physicochimiques

Dans la partie « **Premier principe de la thermodynamique appliqué aux transformations physico-chimiques** », l'étude des transferts thermiques, abordée en première année dans le cadre du cours de physique relatif aux transformations physiques du corps pur, est ici généralisée aux transformations physico-chimiques. Les enthalpies standard de réaction sont considérées comme indépendantes de la température.

Les notions et contenus sont illustrés à travers des applications liées à la vie quotidienne (contenu calorique des aliments, pouvoirs calorifiques des carburants, etc.), à la recherche (apports des techniques calorimétriques modernes, etc.) ou au domaine industriel.

Notions et contenus	Capacités exigibles
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 :- 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 physicochimique et le milieu extérieur. Évaluer la température atteinte par un système siège d'une transformation chimique supposée monobare et réalisée dans un réacteur adiabatique. Capacité numérique : 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.

Liste de matériel :

Energie de combustion <ul style="list-style-type: none">- 1 creuset- Lampe à alcool (éthanol)- 1 canette suspendue à un support- 1 thermomètre- balance		Enthalpie hydratation carbonate de sodium <ul style="list-style-type: none">- Vase Dewar (calorimètre) de valeur en eau connue- Thermomètre numérique pour calorimètre- Eprouvette 200 mL- 1 bécher 400 mL- 2 béchers 150 mL- 4 coupelles de pesée- $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$ anhydre- $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$ décahydraté
Manip d'introduction <ul style="list-style-type: none">- Acide chlorhydrique 1 M- Soude 1 M- 2 béchers 100 mL- 1 bécher 200 mL- thermomètre	Luminol <ul style="list-style-type: none">- Luminol solide- Soude 0,1M- Eau oxygénée commerciale- cristaux d'hexacyanoferrate(II) de potassium- eau de javel	

Prérequis

- Issus de la thermodynamique physique
 - Notion de système (ouvert, fermé, isolé)
 - Convention de signe sur les échanges d'énergie
 - Premier principe de la thermo (U, W et Q).
 - Calculs de Q avec les capacités calorifiques cv et cp
- Issus de la chimie
 - Réaction chimique, avancement

Introduction

Les notions et contenus sont illustrés à travers des applications liées à la vie quotidienne (contenu calorique des aliments, pouvoirs calorifiques des carburants, etc.), à la recherche (apports des techniques calorimétriques modernes, etc.) ou au domaine industriel.

Expérience introductive : Luminol : une réaction chimique peut libérer de l'énergie.

I. Premier principe de la thermodynamique : Fonctions d'état U et H

1. Enoncé du premier principe

Lorsqu'un système fermé échange de l'énergie avec le milieu extérieur, son énergie interne U varie de ΔU :

$$\Delta U = W + Q$$

2. Cas d'une transformation monobare : introduction de l'enthalpie

Dans le cas très commun des transformations monobares à pression fixée (P_{ext} , $P_{\text{réacteur}}$, ...), le travail des forces de pression est donné par la relation $W = \int -P dV = -P\Delta V$.

Sans autre travail, le premier principe devient :

$$\Delta U = Q_p - P\Delta V$$

On introduit alors une nouvelle fonction d'état : l'enthalpie H définie par $H = U + PV$

On obtient alors $\Delta H = \Delta U + P\Delta V + V\Delta P = \Delta U + P\Delta V$ soit $\Delta H = Q_p$

Expérience qualitative : Mélange acide + base : échauffement

II. Enthalpie de réaction

1. Opérateur de Lewis

On appelle opérateur de Lewis, noté Δ_r , l'opérateur dérivation partielle par rapport à l'avancement de réaction, à T et P fixées.

$$\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} \quad \text{soit à T et P fixées :} \quad \Delta_r H = \frac{\Delta H}{\xi} = \frac{Q_p}{\xi}$$

Ainsi $\Delta_r H$ est une grandeur intensive qui s'exprime en J/mol

Si $\Delta_r H > 0$ alors la réaction est endothermique (le système reçoit l'énergie Q_p)

Si $\Delta_r H < 0$ alors la réaction est exothermique (le système cède de l'énergie Q_p au milieu extérieur)

Si $\Delta_r H = 0$ alors la réaction est athermique

Expérience quantitative : Pouvoir calorifique de l'éthanol (en kJ/kg)

Efficacité énergétique de 2 combustibles, « épreuves orales de chimie » H. Porteu

2. Introduction des enthalpies molaires partielles

L'enthalpie d'un mélange dépend des quantités de matière des espèces A_i en présence. On pose l'enthalpie molaire partielle de l'espèce A_i :

$$H = \sum_i n_i H_{m,i} \quad \text{avec} \quad H_{m,i} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,P}$$

Lors de la réaction $\sum_i \nu_i A_i = 0$, l'avancement est tel que $dn_i = \nu_i d\xi$

La variation d'enthalpie du système est alors

$$dH = \sum_i H_{m,i}^{\circ} dn_i = \sum_i \nu_i \cdot H_{m,i} d\xi$$

On obtient alors l'enthalpie de réaction

$$\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i \nu_i H_{m,i}$$

III. Calcul de l'enthalpie de réaction à partir des valeurs standard tabulées

1. Etat standard et approximations

Pour comparer, il est nécessaire de fixer un repère commun. Par convention, l'état standard est fixé par une pression $p^{\circ} = 10^5 \text{ Pa}$.

L'état standard d'un constituant chimique est l'état physique le plus stable de ce corps pur à cette pression. Son enthalpie molaire est alors $H_{m,i} \approx H_{m,i}^{\circ}$, (H_m ne variant que très peu avec la pression) et représente le « contenu calorifique » de ce composé.

Conséquence : $\Delta_r H \approx \sum_i \nu_i H_{m,i}^{\circ} = \Delta_r H^{\circ}$

2. Conventions relatives aux enthalpies standard de formation d'un composé

a. Définition et convention

Un corps simple étant un corps formé à partir d'un seul élément et pris dans son état physique le plus stable dans l'état standard (état de référence)

Exemples : $O_2(g)$ pour l'oxygène / $C(\text{graphite})$ pour le carbone / $H_2(g)$ pour l'hydrogène, ...

L'enthalpie standard de formation, notée $\Delta_f H^{\circ}$ d'un composé correspond à l'enthalpie standard de la réaction de formation d'une mole ce composé à partir de ses éléments constitutifs pris dans leur état standard de référence à la température considérée.

Par convention, l'enthalpie standard de formation d'un corps simple est égale à 0 quelle que soit la température (et l'enthalpie molaire d'un corps simple est prise égale à 0 à 273K)

b. Enthalpie de formation d'un corps composé

Ces enthalpies standard sont tabulées usuellement à 25°C (289 K)

Exemple : L'enthalpie de formation du CO_2 est l'enthalpie de la réaction $C_{\text{graphite}}(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$. On trouve dans les tables $\Delta_f H^{\circ}(CO_2(g)) = -393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

3. Calcul de l'enthalpie standard d'une réaction quelconque

a. Approximation d'Ellingham

On considère les enthalpies standard de réaction comme indépendantes de la température en l'absence de changement d'état (auquel cas il faudrait ajouter les chaleurs latentes)

b. Cycle de Hess

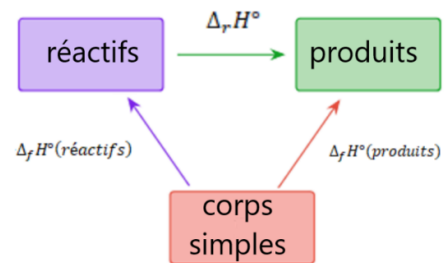
L'enthalpie est une fonction d'état, ainsi l'enthalpie de réaction est indépendante du chemin choisi.

Pour calculer l'enthalpie standard d'une réaction, il suffit alors de dissocier les réactifs en leurs corps simples dans leur état standard de référence puis de les réassocier sous forme de produits : c'est le cycle de Hess.

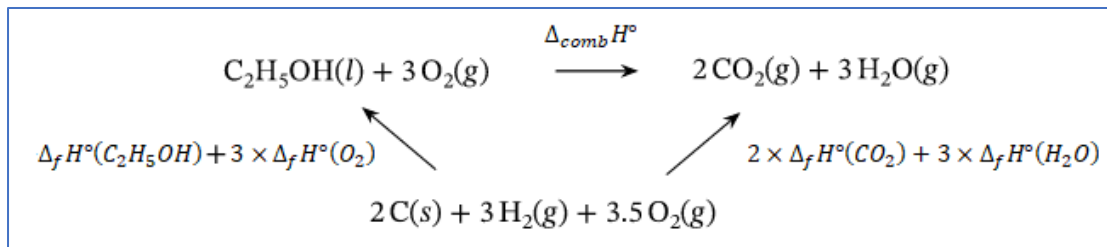
$$\Delta_f H^\circ(\text{réactifs}) + \Delta_r H^\circ - \Delta_f H^\circ(\text{produits}) = 0$$

Pour réaction chimique définie par $\sum_i \nu_i A_i = 0$, on a alors :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \cdot \Delta_f H_i^\circ$$



Retour sur la combustion de l'éthanol :



Données des enthalpies de formation

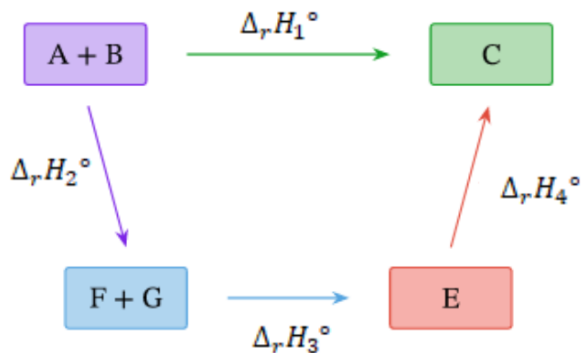
composé	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(l)$	$\text{O}_2(g)$	$\text{CO}_2(g)$	$\text{H}_2\text{O}(l)$	$\text{H}_2\text{O}(g)$
$\Delta_f H^\circ \text{ en } \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-278	0	-394	-285	-242

$$\begin{aligned} \Delta_{comb} H^\circ &= -\Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) - 3 \times \Delta_f H^\circ(\text{O}_2) + 2 \times \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) + 3 \times \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) \\ &= -(-278) + 2 \times (-394) + 3 \times (-242) = -1236 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Comparaison avec la valeur expérimentale

On trouve 2 fois plus que la valeur expérimentale. Vient du protocole de l'expérience (pertes thermiques non négligeables !!! D'où la nécessité de procéder à des mesures avec un calorimètre (vase de Dewar))

c. Loi de Hess : Généralisation à tout cycle enthalpique

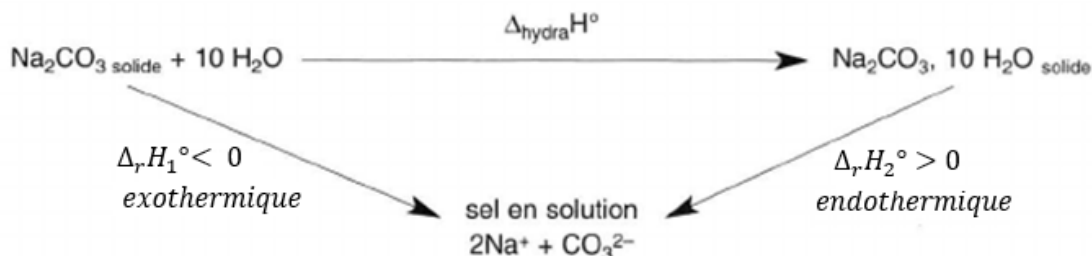


$$\Delta_r H_1^\circ = \Delta_r H_2^\circ + \Delta_r H_3^\circ + \Delta_r H_4^\circ$$

On trouve dans les tables toutes sortes de $\Delta_r H^\circ$:

- De formation
- De changement d'état
- D'ionisation
- De dissociation
- Réticulaire
- Energies de liaison

Application : Enthalpie d'hydratation de Na_2CO_3 – « florilège de chimie pratique » F. Daumarie



Dissolution d'un composé ionique : Dissociation (endothermique, lié à l'énergie réticulaire) et solvation (exothermique). Composé hydraté déjà solvato, ne reste que la dissociation...

Conclusion : Ouverture sur le 2d principe pour l'évolution d'une transformation.

Biblio :

Partie Cours

- Précis de Chimie Thermodynamique et cinétique chimique Prépa PCSI-PC – J.Mesplède – Bréal
- Thermodynamique et cinétique chimique – P. Espeau – Synonyme SOR
- Chimie MP-MP*-PSI-PSI* Tout-en-un – F. Bruneau – Vuibert
- Chimie MP-MP*-PSI-PSI* Compétences prépas – P. Grécias – Tec&Doc

Manipulations

- Epreuves orales de Chimie – F.Porteu – Dunod
- Florilège de chimie pratique – F. Daumarie – Hermann