

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



FIGURE 1 – Les réactions acidobasiques sont exothermiques, mettez bien vos lunettes !


Prérequis :

Niveau : CPGE

- Réactions acido-basiques
- Réaction de combustion
- Premier principe de la thermodynamique
- Fonction d'état (énergie interne, enthalpie)
- Capacité calorifique à pression constante
- État standard, de référence, état standard de référence, loi de Hess, approximation d'Ellingham

Bibliographie :

- 👉 Tables d'enthalpies standard de formation (cf annexe sur le site) [1]
- 👉 Compressees froides [2]
- 👉 Manipulation compressees froides [3]
- 👉 Cours de thermochimie avec remarques sur les températures de flamme [4]
- 👉 Pour trouver pleins d'infos sur pleins de molécules [5]
- 👉 *Tout en un chimie PCSI - Hprepa*, A. Durupthy, J. Estienne [6]

 Chimie générale expérimentale, J. Piard

[7]

[6] Pour toute la leçon [7] pour des petits rappels de calorimétrie qui ne font pas de mal et pour la notion d'état standard.

Rapports de jury :

Nouvelle leçon de 2019

Table des matières

1	Rappels de thermochimie	3
1.1	Définition de $\Delta_r H$	3
1.2	Signification de $\Delta_r H$	4
1.3	�tats standards de référence et réaction de formation	5
1.4	Enthalpie standard de formation, Loi de Hess	5
2	Mesure de $\Delta_r H$ d'une réaction par calorimétrie	5
2.1	Principe de la mesure	5
2.2	Exploitation de l'expérience	6
3	Calcul de la température de flamme	6
4	Idées de manipulations :	7
4.1	Mélange de H_3O^+ et HO^-	7
4.2	Masse en eau du calorimètre	7
4.3	Enthalpie standard de réaction pour la réaction entre H_3O^+ et HO^-	7
4.4	Simulation d'une poche de froid	8
5	Remarques et questions	8
6	Compléments et programme	9

Introduction

Manip : Mélange de H_3O^+ et HO^- pour montrer que la réaction est exothermique.

Remarque : Ne pas utiliser le terme exothermique ici si on considère que les élèves apprennent le terme dans cette leçon. Dans ce cas, dire que l'on constate que la réaction lib  re de de l'énergie thermique.

- On constate avec l'expérience précédente que les réactions acido-basiques (qu'on connaissait déjà et que l'on a déjà appris à caractériser) ont une propriété que l'on ne peut pas expliquer encore avec les outils que l'on possède.
- On constate que lors d'une réaction entre un acide fort et une base forte la température augmente. C'est pour   a qu'il faut manipuler les produits ménagers (qui contiennent souvent des acides forts et des bases fortes) avec précaution.
- *Problématique* : En effet, il y a un échange de proton et donc rupture et création de liaisons. On sent bien que l'**  nergie interne** du système étudié varie, et c'est **ici** que nous allons devoir nous servir du **premier principe de la thermodynamique**.
- On rappelle chimie les conditions font que l'on travaille en général en monobare, ce qui implique que l'on étudie non pas l'énergie interne U mais l'enthalpie H .

Proposition de plan :

1 Rappels de thermochimie

On rappelle ce que l'on vient de dire et qui est important. En chimie on travaille dans des conditions **monobares**, c'est-à-dire que $P_i = P_f = P_e$. Cela implique que l'on étudie l'enthalpie $H(T, P, n_i)$.

Remarque : L'enthalpie H dépend de la température, la pression et des quantités de matière des espèces. Mais il n'est pas facile de travailler avec l'ensemble des quantités de matière, donc on va travailler avec l'avancement. En effet, il existe une relation simple entre les quantités de matières et l'avancement. Donc on peut travailler avec l'avancement à conditions de connaître les quantités de matière initiales (ce qui est le cas).

Donc on travaille avec $H(T, P, \xi)$

1.1 Définition de $\Delta_r H$

On écrit :

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

On définit alors l'enthalpie de réaction, notée $\Delta_r H(T, P)$:

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

Son unité est le $J.mol^{-1}$. Il s'agit d'une grandeur intensive, qui ne dépend pas des quantités de matière.

Pour une transformation chimique **monobare** et **monotherme** (rappeler les définitions à l'oral), on peut écrire :

$$H(T, P, \xi) = \Delta_r H(T, P).d\xi$$

Donc entre un état 1 et un   tat 2 :

$$\Delta_{1 \rightarrow 2} H(T, P, \xi) = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \Delta_r H(T, P) d\xi = \Delta_r H(T, P).(\xi_f - \xi_i)$$

Or en général, $\xi_i = 0$, donc :

$$\boxed{\Delta_{1 \rightarrow 2} H(T, P, \xi) = \Delta_r H(T, P). \xi_f}$$

Pour une transformation chimique monobare et monotherme.

Remarque importante : Il faut ici insister sur le fait qu'on vient d'utiliser des Δ qui ont des significations différentes. L'un désigne une différence entre deux   tats (ce qui est en général la signification de Δ). Mais dans l'enthalpie de réaction, il s'agit d'un choix d'écriture qui désigne alors une dérivée.

L'enthalpie de réaction est attachée (aussi visible avec la notation Δ_r)    **une réaction**.

Par application du premier principe :

$$\boxed{\Delta_{1 \rightarrow 2} H(T, P, \xi) = Q_{1 \rightarrow 2} = C_p \Delta T}$$

On a donc dans ce cas le lien entre l'enthalpie et la température. On peut mesurer la température et donc remonter à H (physique), ou bien on peut mesurer $\Delta_r H(T, P)$ (chimie)

Transition : On vient de définir une nouvelle grandeur, mais à quoi cela va nous servir pour décrire l'énergie dans un système chimique? Quelle interprétation donner à l'enthalpie de réaction?

1.2 Signification de $\Delta_r H$

On va appliquer le premier principe de la thermodynamique. Dans le cas, d'une réaction monobare et monotherme, on peut écrire le principe :

- Pour une réaction monobare et monotherme : $\Delta H = Q$
- Puis définition avec $\Delta_r H$
- En déduire si le système reçoit ou perd de l'énergie en fonction du signe de l'enthalpie de réaction pour $\xi > 0$

Transition : Comment trouver l'enthalpie de réaction?

1.3 États standards de référence et réaction de formation

États standards de référence :

L'état standard de référence d'un composé à la température T est l'état standard du corps pur le plus stable thermodynamiquement à la température T et à la pression P^0 .

Réaction de formation :

On appelle réaction de formation à la température T d'un composé physico-chimique A la réaction de synthèse d'une mole de ce composé à partir de ses éléments constitutifs pris dans leur état standard de référence. Le coefficient stœchiométrique de A est choisi égal à 1.

Exemple : Formation de $\text{CO}_2(\text{g})$

1.4 Enthalpie standard de formation, Loi de Hess

Enthalpie standard de formation :

On appelle enthalpie standard de formation d'un composé physico-chimique A dans son état standard à T, notée $\Delta_f H_A^\circ$ l'enthalpie de réaction standard de la réaction de formation de ce composé.

Par définition, l'enthalpie standard de formation d'un élément pris dans son état standard de référence est nulle.

Exemple : Formation de $\text{O}_2(\text{g})$ et $\text{O}_3(\text{g})$

Loi de Hess :

Pour une réaction quelconque, l'enthalpie standard de réaction s'exprime en fonction des enthalpies standard de formation des réactifs et produits via la loi de Hess :

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

2 Mesure de $\Delta_r H$ d'une réaction par calorimétrie

2.1 Principe de la mesure

- Méthode de calorimétrie.
- [Diapo : Montrer un calorimètre et en présenter les divers parties rapidement](#)
- On doit d'abord trouver la masse en eau du calorimètre (rappel définition)
- Fait en préparation et valeur obtenue : $C_{cal} = 50 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- Étalonnage du calo permet de prendre en compte ses pertes car on a pas un calo idéal mais un calo réel
- On va pouvoir faire une réaction chimique dans le calorimètre.

- On fait la même expérience qu'en introduction : on écrit la réaction au tableau $H_3O^+ + HO^- = 2H_2O$ avec les phases ;)
- Enthalpie fonction d'état donc on va pouvoir décomposer en deux étapes pour faire un   a le long d'un chemin fictif.
- Graphe température en fonction de l'avancement pour bien expliquer cette histoire de chemin fictif
- **Diapo : chemin fictif et étape pour le calcul de l'enthalpie standard de réaction.**
- Calcul au tableau de ΔH et décomposition entre les deux étapes.
- Bien de mettre en évidence qu'on considère l'enthalpie de réaction à la température T_1 du fait du choix du chemin fictif que l'on a fait.
- **Manip : Mesure de l'enthalpie de réaction entre HO- et H3O+**

2.2 Exploitation de l'expérience

Ne pas s'inquiéter pour la manip en direct, c'est de la calorimétrie donc   a va foirer. En préparation mettez les techniciens dessus et demandez 6-7 mesures (  a marche aussi si vous avez un binôme en or!), elle est vraiment très répétitive quand on a le temps de bien faire les choses. En direct on sort la moyenne de notre résultat en expliquant pourquoi   a a raté. En prenant en compte l'écart type pour les incertitudes corrigées du coefficient de student on obtient un bon résultat.

$$\Delta_r H^{exp} = -(56 \pm 2) \text{ kJ/mol pour } \Delta_r H^{theo} = -55.8 \text{ kJ/mol}$$

On a bien une enthalpie de réaction négative, donc une réaction **exothermique**.

Transition : La calorimétrie est adaptée si on a des réactions bien particulières (rapide unique et totale) ce qui n'est pas toujours le cas, on faut développer des outils théoriques pour calculer ces enthalpies de réaction.

3 Calcul de la température de flamme

Je voulais présenter cette partie mais je n'ai pas eu le temps. Je laisse des idées de ce qu'il faut savoir faire, c'est utile d'avoir un minimum de culture dessus, surtout parce que c'est quelque chose de très classique et que j'en parle en ouverture.

- Savoir au moins calculer une température de flamme.
- Connaître la différence entre température de flamme adiabatique et température d'explosion adiabatique.
-   tre capable d'expliquer pourquoi la température de flamme qu'on calcule est plus élevée que celle attendue (limites des hypothèses Ellingham, etc...)

Conclusion :

Résumé de la leçon, ouverture sur la température de flamme ou bien sur les poches de froid des sportifs.

4 Idées de manipulations :

4.1 Mélange de H_3O^+ et HO^- .

Objectif : Montrer que la réaction est exothermique.

Produits	Matériel
solution d'acide chlorhydrique HCl à 2 mol/L	thermomètre
solution de hydroxyde de sodium NaOH à 2mol/L	

En préparation :

- ✓ Préparer un b cher contenant HO^- et un b cher contenant H_3O^+
- ✓ Prévoir un thermomètre, du papier absorbant et de l'eau distillée pour nettoyer le thermomètre.

En direct :

- ✓ Relever la température dans chacun des b chers (normalement ils doivent être à des températures proches)
- ✓ Mélanger les deux b chers et relever la température
- ✓ Noter éventuellement les différentes températures sur une feuille pour les questions.

4.2 Masse en eau du calorimètre

Objectif : Déterminer la masse en eau du calorimètre pour faire des mesures ensuite.

Produits	Matériel
eau	calorimètre
	thermomètre
	bouilloire

En préparation :

✓

En direct :

- ✓ Juste évoquer le fait qu'on l'a déjà fait.
- ✓ Expliquer où  a intervient dans le calcul.
- ✓ Donner la valeur trouvée.

4.3 Enthalpie standard de réaction pour la réaction entre H_3O^+ et HO^- .

Objectif : Mesurer l'enthalpie standard de réaction de la réaction entre H_3O^+ et HO^- .

Produits	Matériel
solution d'acide chlorhydrique HCl à 2 mol/L	thermomètre
solution de hydroxyde de sodium NaOH à 2mol/L	calorimètre

En préparation :

- ✓ Mettre 90mL dans le calorimètre.
- ✓ Mettre 10mL de solution de chlorure de sodium à 2mol/L dans le calorimètre.
- ✓ Noter la température quand elle est stable.
- ✓ Ajouter 10mL de la solution d'hydroxyde de sodium à 2 mol/L dans le calorimètre.
- ✓ Agiter et noter la température la plus haute atteinte par le mélange.
- ✓ Calculer l'enthalpie standard de réaction et évaluer les incertitudes.

En direct :

- ✓ Refaire exactement ce qui a été fait en préparation.
- ✓ Calculer les incertitudes et comparer à la valeur tabulée $\Delta_r H^\circ = -55.8 \text{ kJ.mol}^{-1}$

4.4 Simulation d'une poche de froid

Objectif : Montrer que l'ajout de certains sels dans l'eau induisent une réaction endothermique. c'est le principe de la compresse de froid.

Cette manipulation est décrite dans le [3]

5 Remarques et questions

Remarques :

Le correcteur a bien aimé la leçon parce qu'elle était rigoureuse et que j'ai réussi à montrer que j'avais compris la théorie derrière. Cependant il ne faut pas perdre de vue qu'on fait cours à des gens qui ne connaissent pas encore bien les notions, il faut bien insister sur où est le premier principe dans la leçon.

Questions :

- Pourquoi pas une pipette jaugée pour mettre 10mL ?
- Est-ce que un état de référence et un état standard c'est la même chose ?   tat de référence du carbone=  tat standard du carbone ?
- Dans intro, quand on a fait la manip. Réaction exothermique maintient cette affirmation ? Oui car on lib  re de l'énergie thermique mais a ne pas dire au début de la leçon car les élèves ne connaissent pas encore le terme
- Pourquoi c'est un H alors que c'est l'enthalpie ?
- comment expliquer à un élève avec les mains le caractère en endo ou exothermique d'une réaction ? Pourquoi il existe des réactions endo ou exo ? Remonter aux liaisons. Il y a de l'énergie dans les liaisons. Quand passe d'une état fortement lié vers une état faiblement lié, vont libérer de l'énergie. Quand athermique, liaisons a peu près les mêmes dans les produits et réactifs
- Réaction endothermique ? Dissolution NaCl dans l'eau ou nitrate d'ammonium
- C'est quoi l'état standard de référence ?
- Si on a les enthalpies standard de formation pas nulles comment on a ces données ? On les calcule avec les énergies de liaisons et on travaille avec les changements de phases

- Comment calculer une énergie de liaison expérimentalement ?
-  crire réaction de formation de CO.  crire la loi de Hess. Quel est l'état standard de ref de C ? Graphite, de O c'est O_2 , et Br $Br_2(l)$, et Hg ? $Hg(l)$
- Comment arriver à la température d'une flamme en regardant une flamme ? avec sa couleur, méthode spectroscopique

6 Compléments et programme

Quelques définitions pour comprendre quelque chose à cette leçon :

Un **corps pur** est ce qui s'oppose à un **mélange**.

Un **corps pur** est une matière composée d'une seule **espèce chimique**. C'est à dire de l'eau pure ou bien un cristal de NaCl. Un **mélange** est composé de **plusieurs corps purs**, par exemple de l'eau salée.

Cependant, il existe des corps purs **simples** ou **composés**. L'eau pure ou un cristal de NaCl sont des **corps purs composés**, car ils sont constitués de **plusieurs entités chimiques** (H, O, Na, Cl), bien qu'ils ne constituent qu'une seule **espèce chimique** (H_2O , NaCl).

En revanche, Fe est un **corps pur simple**, et il est forcément composé d'une seule **entité chimique** (Fe).

Attention, une solution contenant Cl_2 et l'ion Cl^- est un mélange de **deux corps purs simples** (et oui, Cl_2 est composé de deux fois la même **entité chimique**!), et Cl_2 et Cl^- sont deux **espèces chimiques** différentes.

Il est parfois utilisé ** l ment chimique**, pour parler d'**entité chimique**.

Notions et contenus	Capacités exigibles
1. Application du premier principe à la transformation physico-chimique	
�tat standard. Capacité thermique standard à pression constante. Enthalpie standard de réaction. Enthalpie standard de changement d'état. �tat standard de référence d'un élément, enthalpie standard de formation. Loi de Hess.	Déterminer l'enthalpie standard de réaction à l'aide de tables de données thermodynamiques et de la loi de Hess.
Enthalpie standard de dissociation de liaison.	Estimer l'ordre de grandeur d'une enthalpie standard de réaction à partir des énergies de liaison.
Effets thermiques pour une transformation isobare : - transfert thermique causé par la transformation chimique en réacteur isobare isotherme (relation $\Delta H = Q_p = \xi \Delta_r H^\circ$) ; - transfert thermique causé par un changement d'état physique isobare isotherme ; - transformation exothermique ou endothermique.	Déterminer le transfert thermique entre le système en transformation physico-chimique et le milieu extérieur. �valuer la température atteinte par un système siège d'une transformation physico-chimique supposée isobare et réalisée dans un réacteur adiabatique. Mettre en œuvre une démarche expérimentale mettant en jeu des effets thermiques lors d'une transformation chimique.

FIGURE 2 – Programme de PSI