

Application du premier principe de la thermodynamique à la réaction chimique

Niveau : CPGE (PSI)

Prérequis : réactions acido-basiques, fonctions d'état, premier principe de la thermodynamique, calorimétrie

Biblio : Tout-en-un Chimie PSI, Cachau acide-base, Techniques expérimentales

Expériences : réaction acido-basique, fusion de l'eau

Intro : on a déjà rencontré le premier principe de la thermodynamique qui fait le lien entre variation d'énergie d'un système et transfert thermique, en expliquant notamment certaines variations de température. On peut observer des variations de température lors de réactions chimiques, expérience avec bécher sous agitation avec thermomètre contenant 50mL de HCl 1mol.L-1 auquel on ajoute 50mL de NaOH 2mol.L-1. $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, on peut faire de même en diluant 10 fois. On observe donc des effets thermiques en chimie, qui ont de nombreuses applications comme la combustion, ce qui nous mène vers le traitement **thermodynamique** des réactions chimiques.

I – Etude thermodynamique d'une réaction chimique

1) Enthalpie de réaction

La plupart des réactions chimiques ont lieu à pression constante donc le transfert thermique va être mesuré par la variation d'enthalpie ΔH et le premier principe s'écrit alors $\Delta H = Q_p$. Le système étudié est le siège d'une réaction chimique où les quantités de matière sont données par l'avancement, on a donc un jeu de trois variables T , P , ξ et la différentielle de l'enthalpie peut s'écrire $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,\xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\xi} dP + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,P} d\xi$ où $\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \Delta_r H(T, P, \xi)$ est l'enthalpie de réaction en J.mol⁻¹. Elle dépend de la réaction chimique et des conditions physiques, on cherche donc à avoir des valeurs tabulées, relatives à des conditions et réactions bien définies, on définit donc des états particuliers et on étudiera le système fictif où chaque constituant (constituant physico-chimique : espèce avec phase précisée) est pris dans cet état.

2) Etat standard

Les états standards sont conventionnels, ils correspondent à une pression dite standard de 1 bar soit 10⁵ Pa mais pas à une température standard : à chaque température correspond un état standard particulier, il faut donc préciser le constituant et la température. Définir pour un solide et un liquide (pur à P°), un soluté (solution infiniment diluée ayant les propriétés d'une solution hypothétique à P° et c°) et un gaz (parfait pur à P°) **slide**. Considérons l'eau à 120°C **slide**, sous une pression de 5 bars elle est liquide et l'état standard correspond à l'eau liquide pure à 120°C sous 1 bar, ce qui n'existe pas mais sous une pression de 5 mbar elle est sous forme de vapeur et l'état standard correspond à l'eau gp pure à 120°C sous 1 bar, qui est un état réel. L'état standard n'implique donc pas que le constituant soit stable aux température et pression standards. L'état standard de référence d'un élément est l'état standard du corps simple dans l'état le plus stable à la température considérée. Par exemple à 25°C pour le sodium c'est le sodium solide sous 1 bar et 25°C et pour l'oxygène c'est le dioxygène gaz parfait sous 1 bar et 25°C. Exceptions : carbone graphite standard à toute température, gaz parfait diatomique à 25°C si stable. On peut alors définir des réactions standards entre constituants standards auxquelles on associe une enthalpie standard H° et on considère (gaz presque

parfaits, phases condensées) que $\Delta_r H(T, P, \xi) \approx \Delta_r H^\circ(T)$. On va utiliser ces nouveaux outils théoriques pour décrire les effets thermiques associés aux réactions chimiques.

II – Influence d’une réaction sur la température

1) Transformation isobare et isotherme

On a $dH = \Delta_r H d\xi = \delta Q_{P,T}$ soit en tenant compte de l’approximation $Q_{P,T} = \Delta_r H^\circ \Delta\xi$. Une réaction est dite endothermique si elle nécessite de la chaleur pour se produire, $Q > 0$ soit $\Delta_r H^\circ > 0$, exothermique si elle dégage de la chaleur, $\Delta_r H^\circ < 0$ (athermique si $=0$) **slide**. Les réactions A/B généralement exothermiques comme on l’a vu. On va chercher à mesurer une enthalpie standard, pour un changement d’état de l’eau comme on vient de voir, mais fusion.

2) Détermination d’une enthalpie de fusion

On utilise un calorimètre, calorifugé donc transformation adiabatique $\Delta H = Q = 0$. Détermination de capacité du calorimètre en préparation. Système calorimètre, eau (refroidissent), glaçons. $0 = \Delta H = m_{\text{glace}} \Delta_{\text{fus}} H + m_{\text{glace}} c_{\text{eau}} (T_f - T_0) + (m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} + C_{\text{calo}}) (T_f - T_{\text{eau}})$ dont on tire $\Delta_{\text{fus}} H$ à comparer avec ce qui est tabulé. Réaction endothermique et réchauffement climatique. Maintenant qu’on sait mesurer une enthalpie on va développer des méthodes pour en calculer théoriquement à partir d’états standards.

III – Calcul d’enthalpie de réaction

1) Enthalpie standard de formation

Enthalpies des corps composés à partir des enthalpies standards **slide**. Par exemple on construit une mole d’eau à 25°C et P° à partir des éléments qui la constituent pris dans leur état standard de référence : $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ et on y associe une enthalpie standard de formation tabulée $\Delta_f H^\circ$, pour un corps simple dans un état de référence elle est nulle.

2) Loi de Hess

L’enthalpie de réaction étant une fonction d’état, elle ne dépend pas du chemin suivi, faire le cycle pour la réaction acido-basique $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - \Delta_f H^\circ(\text{H}^+(\text{aq})) - \Delta_f H^\circ(\text{HO}^-(\text{aq})) = -55.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bien exothermique. Loi de Hess : pour une réaction modélisée par $\sum_i \nu_i a_i = 0$ l’enthalpie de réaction est donnée par $\Delta_r H^\circ(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ_i(T)$ où ν_i est le coefficient stœchiométrique algébrique. Déterminer l’enthalpie pour la réaction acido-basique au calorimètre et comparer.

Conclusion : on a vu comment le premier principe permettait d’étudier des équilibres chimiques et de déterminer le caractère exothermique d’une réaction, on a également confronté les calculs et l’expérience **slide**. Néanmoins on n’a fait que des bilans énergétiques et on n’a rien dit sur l’évolution des réactions (second principe).

Questions : réaction entre acide et base fortes, constituants, thermomètres, grandeurs intensives, état fictif, capacité thermique, Ellingham, chauffage et aspects cinétiques, relations de Kirchhoff, valeur en eau, énergies de liaisons, entropie.