

LC 19 Titre : Application du premier principe de la thermodynamique à la réaction chimique (CPGE)

Présentée par : Alfred Kirsch

Correcteur : Clément Guibert

Date : 28/01/21

## Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

### Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

Programme PSI :

<b>1. Application du premier principe à la transformation physico-chimique</b>	
État standard. Capacité thermique standard à pression constante. Enthalpie standard de réaction. Enthalpie standard de changement d'état. État 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.  Évaluer la température atteinte par un système siège d'une transformation physico-chimique supposée isobare et réalisée dans un réacteur adiabatique.  <b>Mettre en œuvre une démarche expérimentale mettant en jeu des effets thermiques lors d'une transformation chimique.</b>

Il s'agit d'une leçon à programme dont le contenu est très balisé. Quelques notions sont néanmoins assez délicates mais nécessaires à définir. C'est le cas en particulier des états standard et de référence, dont la définition peut être plus ou moins claire selon les ouvrages. On peut se référer aux définitions IUPAC :

- État standard : State of a system chosen as standard for reference by convention. Three standard states are recognized: For a gas phase it is the (hypothetical) state of the pure substance in the gaseous phase at the standard pressure  $p^\circ$ , assuming ideal behaviour. For a pure phase, or a mixture, or a solvent in the liquid or solid state it is the state of the pure substance in the liquid or solid phase at the standard pressure  $p^\circ$ . For a solute in solution it is the (hypothetical) state of solute at the standard molality  $m^\circ$ , standard pressure  $p^\circ$  or standard concentration  $c^\circ$  and exhibiting infinitely dilute solution behaviour.

For a pure substance the concept of standard state applies to the substance in a well defined state of aggregation at a well defined but arbitrarily chosen standard pressure.

- État de référence : The state in which the element is stable at a chosen standard-state pressure and for a given temperature.

On parle donc d'états standard de référence uniquement pour les corps simples.

### Avis sur le plan proposé, choix des exemples et des expériences :

Malgré le fait que le programme soit très détaillé, n'y a pas à mon avis de plan complètement évident pour cette leçon. En particulier, l'articulation entre expérience et théorie est à adapter selon vos préférences. Le plan présenté était tout à fait cohérent et acceptable selon moi.

Il semble approprié de commencer quoi qu'il en soit cette leçon par un exemple de réaction endo ou exothermique, de préférence en mettant en évidence la variation de température à l'aide d'un thermomètre (et non uniquement la visualisation de condensation sur la paroi de la verrerie).

Par ailleurs, selon moi, la calorimétrie peut être vue lors de ce cours et non placée en pré-requis : il est assez difficile d'imaginer un cours antérieur où celle-ci aurait été vue au préalable. (N.B. : la notion d'énergie libérée lors d'une réaction sous forme de chaleur est abordée en 1<sup>ère</sup>, cf Annexe).

Au rang des applications, on peut voir directement celle des poches de froid ou des chauffeuses, et ouvrir à des implications pratiques incontournables (dépôts de tartre, réactions exothermiques à surveiller...).

### Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

L'approche par définition de deux fonctions enthalpie –  $H_G(P,T,n_i)$  selon Gibbs et  $H_D(P,T,\xi)$  selon de Donder – est originale et intéressante mais, à mon avis, source potentielle de confusion. Je ne la trouve pas indispensable, d'autant qu'il est assez facile selon moi de montrer qu'on passe de  $n_i$  à  $\xi$  par simple changement de variable.

Remarque : dans de nombreux ouvrages anglo-saxons ou traduits de l'anglais, la notation  $\Delta_r H$  n'est pas utilisée et les auteurs écrivent  $\Delta H$  à la place, ce qui n'est évidemment pas rigoureux du tout, en particulier en matière de dimension...

La discussion sur le caractère idéalisé/irréel des états standard est délicate et, à mon avis, il faut être bien au clair sur son contenu pour ne pas s'embrouiller en l'abordant et l'évoquer néanmoins. Le cas le plus évident du caractère hypothétique de ce type d'état est celui des solutés, puisqu'on les considère alors à la concentration  $c = c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$  mais comme ayant le même comportement qu'en solution infiniment diluée, ce qui n'est évidemment qu'une extrapolation.

Pour la justification de l'approximation  $\Delta_r H^\circ \approx \Delta_r H$  pour une phase condensée, voici à ce sujet un extrait du livre *Thermodynamique chimique* de Brénon-Audat et al. (collection Hachette Supérieur, livres gris, p.89 sq) :

Avec une bonne approximation :

$$\Delta_r H \approx \Delta_r H^\circ$$

(IV.9)

L'enthalpie de réaction est pratiquement égale à l'enthalpie standard de réaction et donc indépendante de l'avancement de la réaction.

### Justification de l'approximation IV.9

L'enthalpie molaire partielle du constituant  $i$  dans le mélange à l'avancement  $\xi$  est fonction de la composition, donc fonction de la fraction molaire  $x_i$  de  $i$  :

$$H_i(T, p, \xi) = H_i(T, p, \text{composition}) = H_i(T, p, x_i).$$

- Dans le cas d'un mélange idéal, comparons  $H_i(T, p, x_i)$  à l'enthalpie molaire du constituant pur à la température  $T$  et sous la pression  $p$ ,  $H_i^*(T, p, \text{pur})$ .

Pour un mélange idéal gazeux ou en phase condensée, le potentiel chimique est selon les relations III.21 et III.27 :  $\mu_i(T, p, x_i) = \mu_i^*(T, p, \text{pur}) + RT \ln x_i$ .

L'enthalpie molaire partielle est obtenue par la variation de  $\frac{\mu_i}{T}$  avec  $T$  (relation de Gibbs-Helmholtz III.17) :

$$\left( \frac{\partial \left( \frac{\mu_i}{T} \right)}{\partial T} \right)_{p, x_i} = - \frac{H_i(T, p, x_i)}{T^2} = \left( \frac{\partial \left( \frac{\mu_i^*(T, p, \text{pur}) + RT \ln x_i}{T} \right)}{\partial T} \right)_{p, x_i} = - \frac{H_i^*(T, p, \text{pur})}{T^2} + 0$$

D'où :  $H_i(T, p, x_i) = H_i^*(T, p, \text{pur})$ .

– L'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température, dans ce cas :

$$H_i^*(T, p, \text{pur}) = H_i^\circ(T, p^\circ, \text{pur}).$$

– Dans le cas d'un corps condensé, l'enthalpie varie très peu avec la pression, alors :

$$H_i^*(T, p, \text{pur}) \approx H_i^\circ(T, p^\circ, \text{pur}).$$

Il en résulte que  $\Delta_r H = \sum_i \nu_i \cdot H_i(T, p, x_i) \approx \sum_i \nu_i \cdot H_i^\circ(T, p^\circ, \text{pur}) = \Delta_r H^\circ$ .

- Dans les autres cas, l'écart à l'idéalité représente un terme correctif faible et l'approximation  $\Delta_r H \approx \Delta_r H^\circ$  est d'autant meilleure que les écarts éventuels faibles affectent de façon voisine les enthalpies molaires des produits ( $\nu_i > 0$ ) et celles des réactants ( $\nu_i < 0$ ).

Le programme de PSI précise bien : « On se place systématiquement dans le cadre de l'approximation d'Ellingham. ». Il peut néanmoins être utile d'avoir en tête si cette approximation est pertinente sur les plages de température considérées, ce qui peut s'évaluer au travers du terme  $\Delta_r C_p^\circ$ .

### Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :

Expérience 1 : dissolution d'urée dans un bécher d'eau du robinet

Expérience pertinente mais caractère endothermique à mettre en évidence à l'aide d'un thermomètre.

Expérience 2 : mesure de l'enthalpie d'hydratation de  $\text{Na}_2(\text{CO}_3)$

Expérience un peu complexe car mettant en jeu des différences d'enthalpie de dissolution (entre celle du composé hydraté et celle du composé anhydre). Elle a à mon avis toute sa place dans cette leçon et peut d'ailleurs permettre d'aborder des notions plus complexes qu'une simple mesure de chaleur de réaction (puisqu'elle permet de mettre en place des cycles de transformation et d'illustrer le caractère indépendant du chemin suivi/fonction d'état de l'enthalpie de réaction), mais il vaut mieux la présenter en deux étapes : celle d'une mesure d'enthalpie de dissolution tout d'abord, puis celle du calcul de la différence entre deux enthalpies de dissolution ensuite.

## **Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté :**

### ***Quelle est la place de l'utilisation des réseaux sociaux dans le cadre d'enseignements dispensés au lycée ?***

La question est moins facile à trancher qu'il n'y paraît et il convient d'avancer prudemment quand on y répond. Le point le plus important est commencer par constater que *L'Education nationale s'est donnée le devoir d'éduquer les jeunes en développant « les connaissances, les compétences et la culture nécessaires à l'exercice de la citoyenneté dans la société contemporaine de l'information et de la communication »*. En effet, l'éducation doit pouvoir être considérée comme la meilleure façon d'armer les jeunes citoyens contre les nombreux problèmes liés à l'usage du numérique et qui peuvent par ailleurs affecter la vie de la classe : *cyberharcèlement, rumeur et e-réputation dégradée, plagiat, violation du droit à l'image, usurpation d'identité, etc.*

Cependant, deux principaux obstacles peuvent être aisément identifiés : la difficulté de mettre en place une scénarisation permettant le recours utile aux réseaux sociaux en physique-chimie et les complexités légales à avoir recours aux réseaux sociaux tout en protégeant les données personnelles des élèves.

À ces sujets, vous trouverez de nombreux exemples et compléments de réflexion dans le document *Guide d'utilisation des réseaux sociaux en classe* publié par l'académie de Paris en 2019 dont sont extraites les citations ci-dessus et qui est joint à ce compte-rendu.

### **Propositions de manipulations – Bibliographie :**

Expériences de calorimétrie :

- réaction entre un acide fort et une base forte (Cachau),
- dosage de l'acide phosphorique (Cachau, Fosset),
- réaction rédox (Cachau),
- hydratation du carbonate de sodium (Daumarie).

### **Annexe**

Extrait du programme 2019 de physique-chimie de première :

C) Conversion de l'énergie stockée dans la matière organique	
Combustibles organiques usuels.	Citer des exemples de combustibles usuels.
Modélisation d'une combustion par une réaction d'oxydo-réduction.	Écrire l'équation de réaction de combustion complète d'un alcane et d'un alcool.
Énergie molaire de réaction, pouvoir calorifique massique, énergie libérée lors d'une combustion.	Estimer l'énergie molaire de réaction pour une transformation en phase gazeuse à partir de la donnée des énergies des liaisons. <i>Mettre en œuvre une expérience pour estimer le pouvoir calorifique d'un combustible.</i>
Interprétation microscopique en phase gazeuse : modification des structures moléculaires, énergie de liaison.	
Combustions et enjeux de société.	Citer des applications usuelles qui mettent en œuvre des combustions et les risques associés. Citer des axes d'étude actuels d'applications s'inscrivant dans une perspective de développement durable.

LC 19 Titre : Application du 1<sup>er</sup> principe de la thermodynamique à la réaction chimique.

Présentée par : Alfred Kirsch

Correcteur : Clément Guibert

date : 28/01/21

## Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN

Plan détaillé
<p><u>Niveau choisi pour la leçon</u> : CPGE</p> <p><u>Prérequis</u> : 1<sup>er</sup> principe (physique), Calorimétrie.</p> <p><b>I – Fonctions d'état utiles à cette étude (14min)</b> <b>II – Utilisations pratiques de conventions (ESR) (24min)</b> <b>III – Approximation d'Ellingham (non-traitée)</b></p> <p>Intro : on observe que les réactions chimiques peuvent changer la température du milieu.</p> <p>Manip intro : dissolution d'urée dans un bécher d'eau -&gt; effet refroidissant (endothermique) important. C'est le principe des poches de froid commerciales. (2min)</p> <p><b>I – Fonctions d'état utiles à cette étude</b> <b>1) Premier principe</b> Pour un système fermé, <math>\Delta U = W + Q</math></p> <ul style="list-style-type: none"><li>• Si monochore/isochore : <math>W = -PdV = 0</math>, donc <math>\Delta U = Q</math></li><li>• Si monobare/isobare (cas le plus fréquent car manips à <math>P = P_{atm}</math>) : on utilise plutôt l'enthalpie <math>H = U + PV</math> car <math>dH = VdP + dQ \rightarrow \Delta H = Q</math></li></ul> <p>Diapo : introduction au calorimètre <math>dH = dU = 0</math></p>

## 2) Paramètres d'états utiles à la modélisation

$U(V,T,...)$  et  $H(P,T,...)$

Gibbs propose de suivre aussi la quantité de matière de chaque espèce (réactifs + produits)  $n_i$

- $H_G(P,T,n_i)$

On a  $n_i = n_{i,0} + \nu_i \xi$  ou  $\xi$  est l'avancement de la réaction

De Donder propose donc d'utiliser l'avancement.

- $H_D(P,T, \xi)$

On a bien sur  $H_D(P,T, \xi) = H_G(P,T,n_i(\xi))$

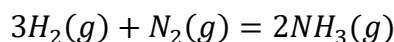
A  $P,T$  fixés on peut être la dérivé partielle suivante :

$$\left. \frac{\partial H_D}{\partial \xi} \right|_{P,T} = \sum_{i=1}^n \frac{dn_i}{d\xi} \left. \frac{\partial H_G}{\partial n_i} \right|_{P,T}$$

Qui peut être réécrite :  $\Delta_r H = \sum \nu_i H_{m,i}$  où :

- $\Delta_r H$  est l'enthalpie de réaction
- $H_{m,i}$  sont les enthalpies molaires partielles

*Diapo : procédé de Haber(-Bosch) pour la synthèse de l'ammoniaque, importance dans industrie.*



$$\Delta_r H = 2 H_{m,NH_3} - H_{m,N_2} - 3 H_{m,H_2} = -92.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On voit que  $\Delta_r H < 0 \rightarrow$  chaleur est perdue, chauffe le milieu : EXOTHERMIQUE.

Si  $\Delta_r H > 0$ , endothermique (comme urée)

## II – Utilisations pratiques de conventions (ESR)

### 1) Utilisation pratique

On définit des valeurs standards tabulées à  $P=P^0=1 \text{ bar}$  (mais a une variété de  $T$ )

$$Q = \Delta_r H = \Delta H$$

Comment peut-on calculer ?  $H$  est une fonction d'état donc ne dépend pas du chemin suivi. On peut donc utiliser des étapes intermédiaires fictives afin de ne changer qu'un seul paramètre à chaque étape (e.g. avancement, température, etc...)

$$S_i \rightarrow S_{\text{intermédiaire}} \rightarrow S_f$$

### 2) Convention et intérêt de l'état standard de référence

Définition : Un élément est dans son état standard de référence ssi il est :

- $P=P^0$
- Thermodynamiquement stable à la température  $T$  e.g.
  - C a 25C  $\rightarrow$  graphite
  - C a  $T_{\text{Jupiter}}$   $\rightarrow$  diamant !
- Idéalisé (e.g. Gaz Parfait, soluté infiniment dilué, etc...)

Def : Enthalpie standard de formation = enthalpie de la réaction donnant 1mol de composé partant des éléments constitutifs dans leur ESR à  $T$ .

On peut alors établir la Loi de Hess :  $\Delta_r H = \sum \nu_i \Delta_f H^0$

Expérience : déterminer l'enthalpie de réaction de l'hydratation du  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en mesurant les enthalpies de réaction du carbonate de sodium anhydre et décahydraté

On trouve une valeur plus faible -> en partie due à l'hydratation/déshydratation des réactifs dans leurs pots. Mais aussi T n'est clairement pas constant !

Ceci nous amène à discuter de l'approximation d'Ellingham.

### Questions posées

- Que voulez vous que les élèves puissent faire après cette leçon ? utiliser  $\Delta_f H^0$ , loi de Hess, créer des chemins de calculs.
- Ou est T dans les chemins que vous avez dessinés ? -> approx d'Ellingham  $T \sim \text{cst}$  ?
- Pourquoi vous avez omis les standards sur vos notations ? -> mesures expérimentales et pas tabulées. On aurait dû mettre l'expérience avant la discussion sur les ESR.
- Pourquoi on fixe P mais pas T dans les valeurs tabulées ? -> T varie pour les applications / réactions donc on tabule à plusieurs T. en pratique P est très souvent  $P_{\text{atm}}$ , et en plus la variation en  $f(P)$  est négligeable pour les phases liquides.
- Démontrer que la variation en  $f(P)$  est négligeable ? pas répondu...
- Pourquoi appelle t'on ça l'« approximation » d'Ellingham, quand est-elle valable ? -> pas valable dans variations de T trop élevée ? on voulait faire une expérience acide base a plusieurs températures pour montrer rôle de T.
- Comment on calcule variation de  $\Delta_r H$  avec T (premier ordre) -> dev limité, on identifie le second terme à  $\Delta_r C_p$
- Justifiez que vous n'avez pas utilisé des gants/lunettes pour manip d'urée et décahydraté ? -> urée inoffensive mais décahydraté risque d'irritation oculaire donc aurait dû utiliser gants et lunettes.
- Vous avez agité les réactifs dans le calorimètre, cela pourrait-il être problématique ? -> il faut accélérer dissolution sinon lent p/r au pouvoir calorifique de calorimètre, mais travail apporté peut contribuer au chauffage.
- Etat irréalisé/idéal pour ESR. Y-a-t'il vraiment des états irréalisables ? -> solution inf. diluée mais aussi à c standard ?
- Pourquoi le procédé Haber-Bosch est aussi important ? fabrication de nitrate d'ammonium (engrais) et importance industrielle

## Commentaires

**Expérience 1 - Titre :**

**Référence complète :**

Équation chimique et but de la manip :

Modification par rapport  
au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury :

Durée de la manip :



**Expérience 2 - Titre :**

**Référence complète :**

Équation chimique et but de la manip :

Modification par rapport  
au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury :

Durée de la manip :

**Expérience 3 - Titre :**

**Référence complète :**

Équation chimique et but de la manip :

Modification par rapport  
au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury :

Durée de la manip :

**Expérience 4- Titre :**

**Référence complète :**

Équation chimique et but de la manip :

Modification par rapport  
au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury :

Durée de la manip :

**Expérience 5 - Titre :**

**Référence complète :**

Équation chimique et but de la manip :

Modification par rapport  
au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury :

Durée de la manip :

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

**Question posée :** Quel usage feriez-vous des réseaux sociaux en classe ?

**Réponse proposée :** peut permettre d'intéresser avec ressources numériques, vidéos etc... et de maintenir le lien à distance. Aussi encourager le partage scientifique et la discussion entre élèves. MAIS attention aux soucis de données privées, aux entreprises privées (e.g. Facebook), au droit à l'information. Il faudrait donc trouver une plateforme appropriée.

**Commentaires du correcteur :**