

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

Niveau : CPGE

Pré-requis :

- Premier principe de la thermodynamique
- Calorimétrie
- Réactions acido-basique et oxydo-réduction

REFERENCES :

[1] Blabla

Affichage titre leçon sur slide 1

Introduction :

- Montrer la vidéo <https://www.youtube.com/watch?v=K6btETvO6gk>

Explication manip : (Caractère exothermique d'une réaction entre un acide fort et une base forte : $H_3O^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \rightarrow 2H_2O_{(l)}$)

- Bécher sous agitation contenant 50 mL d'acide chlorhydrique à 1 mol. L⁻¹, avec mesure de température. On verse 50 mL de soude à 1 mol. L⁻¹ : on remarque une élévation de la température.

EXPERIENCE 1

- On observe des effets thermiques dus aux réaction chimiques, ici un « dégagement de chaleur ». On pourrait faire l'expérience et noter que ce dégagement de chaleur est d'autant plus grand que les quantités de matière mises en jeu sont grandes.
- Il apparaît donc nécessaire de traiter thermodynamiquement la réaction chimique
- On s'intéressera plus particulièrement à l'enthalpie, adaptée pour l'étude des transformations monobares.

I. Le formalisme de la thermodynamique appliqué à la réaction chimique

- Un système physico-chimique est un ensemble de constituants chimiques dans des états physiques définis et susceptibles d'évoluer par l'intermédiaire de réactions chimiques.
- On se limitera dans le cadre de cette leçon aux systèmes physico-chimiques fermés (sans échange de matière avec le milieu extérieur).

a) Grandeurs de réaction, enthalpie de réaction

- Dans un système où a lieu une réaction chimique, l'enthalpie va dépendre de la température T , de la pression P , et de l'avancement de la réaction ξ (en fait des quantités de matières mais toutes peuvent être reliées facilement à ξ ...). Ainsi pour une transformation infinitésimale :

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

- On appelle le terme $\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,P}$ enthalpie de réaction, et on la note $\Delta_r H(T, P, \xi)$ et est exprimée en $J \cdot mol^{-1}$.

Transition : En pratique $\Delta_r H$ ne peut pas être calculé, c'est pourquoi on introduit des états particuliers appelés états standards pour avoir une estimation de $\Delta_r H$.

b) Etat standard

- On définit une pression standard $P^0 = 1 \text{ bar}$.

- Il n'y a pas de température standard. Il existe donc des états standards pour chaque température. De plus, à chaque température, les différents états physiques peuvent conduire à l'existence de plusieurs états standards (certains réels et d'autres hypothétiques).

- A chaque état physique, on associe un état standard.

Montrer slide 2

c) Enthalpie standard de réaction

- Considérons une réaction chimique entre différents constituants. L'enthalpie standard de réaction, notée $\Delta_r H^0$ et exprimée en $kJ \cdot mol^{-1}$, est l'enthalpie de réaction associée à la réaction chimique entre ces constituants pris dans leur état standard.

- On rappelle que les constituants dans leurs états standards sont purs et seuls dans leurs phases. Ainsi lors de cette la **réaction standard**, on considère donc qu'il n'y a pas d'interaction entre les différents constituants.

Remarque : $\Delta_r H^0$ **ne dépend que de la température** car la pression est fixée à $P^0 = 1 \text{ bar}$ et que l'on a :

$$H^0(T, \xi) = \sum_i n_i H_{m,i}^0(T) = \sum_i (n_i^{(0)} + \xi \nu_i) H_{m,i}^0(T)$$

Ainsi $\Delta_r H^0 = \left(\frac{\partial H^0}{\partial \xi}\right)_T$ ne dépend bien uniquement de T .

- On admet que dans pour les constituants considérés ici (gaz presque parfaits, phases condensées), on a $\Delta_r H \approx \Delta_r H^0$. Ainsi, si l'on sait calculer $\Delta_r H^0$ alors on aura une bonne estimation de l'enthalpie de réaction d'une réaction chimique réelle.

Transition : Grâce aux outils que l'on vient de développer, on va pouvoir quantifier les effets thermiques associés aux réactions chimiques.

II. Effets thermiques d'une transformation chimique

a) Transformation isobare et isotherme

- Pour une transformation isotherme et isobare : $dH = \Delta_r H d\xi = \delta Q$.
- Après intégration et en tenant compte de l'approximation donnée en fin de partie précédente :

$$Q = \Delta H = \Delta_r H^O(T) \xi$$

- On dit d'une réaction qui dégage de la chaleur qu'elle est **exothermique**. Celle-ci est caractérisée par $Q < 0$. Comme la réaction est faite en sens direct $\xi > 0$. Ainsi $\Delta_r H^O(T) < 0$.
- On dit d'une réaction qui consomme de la chaleur ($Q > 0$) qu'elle est **endothermique**. Celle-ci est caractérisée par $\Delta_r H^O(T) > 0$.
- Une réaction qui ne produit ni ne consomme de chaleur est dite **athermique**. Celle-ci est caractérisée par $\Delta_r H^O(T) = 0$.

Transition : Comment mesure-t-on en pratique les enthalpies de réaction ?

b) Détermination d'une enthalpie standard de réaction par calorimétrie

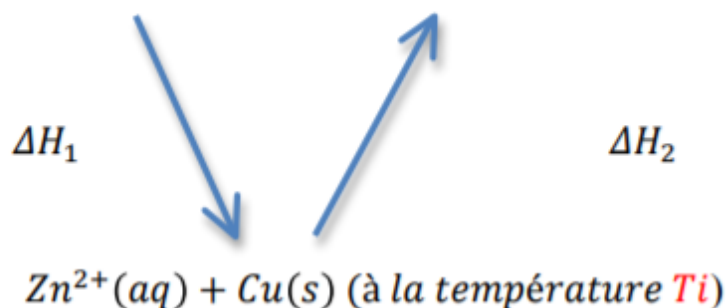
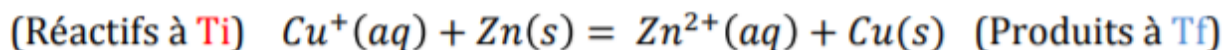
Montrer slide 3

Explication manip : (Mesure de l'enthalpie standard de réaction d'une réaction d'oxydo-réduction)

- Vidéo démontrant le caractère exothermique de la réaction entre les ions cuivre (II) et le zinc :
<https://www.youtube.com/watch?v=dtXQGi39hhE>
- Premièrement, on détermine par la méthode des mélanges la capacité thermique du calorimètre :
 - On introduit dans le calorimètre de capacité calorifique C_{calo} une masse m_{froid} d'eau froide. On attend que le système atteigne l'équilibre thermique et la température T_{froid} .
 - On verse alors une masse m_{chaud} d'eau chaude à T_{chaud} dans le calorimètre que l'on ferme et on attend que l'équilibre thermique soit atteint (système à la température T_{∞}). De plus la capacité calorifique massique de l'eau est de c_{eau} (à 25°C mais supposée constante) est de $4,18 J \cdot g^{-1}$.
 - Cette transformation est adiabatique et donc :
$$Q = 0 = m_{froid} c_{eau} (T_{\infty} - T_{froid}) + m_{chaud} c_{eau} (T_{\infty} - T_{chaud}) + C_{calo} (T_{\infty} - T_{froid})$$
Ce qui permet de déterminer C_{calo} .
- Pour la suite on s'appuie sur le **slide 3**

EXPERIENCE 2

- Cette transformation est adiabatique donc $\Delta H = 0$. De plus comme l'enthalpie est une grandeur d'état, sa variation ne dépend pas du chemin suivi. On propose alors le chemin thermodynamique suivant (on néglige les capacités calorifiques des constituants chimiques autres que l'eau):



L'enthalpie étant une fonction d'état, sa variation ne dépend pas du chemin suivi, on crée donc un chemin fictif.

Dans un calorimètre, supposé adiabatique, $\Delta H = 0$ or $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$ donc $\Delta H_1 = -\Delta H_2$ et :

$$\Delta H_1 = \Delta_r H^\circ \cdot \xi \quad (\text{où } \xi = n_{\text{Cu}^{2+}} \text{ car } \text{Cu}^{2+} \text{ est le réactif limitant})$$

$$\Delta H_2 = (C_{\text{calo}} + C_{\text{sol}}) \cdot \Delta T$$

$$\text{Finalement } \Delta_r H^\circ = - \frac{(C_{\text{calo}} + C_{\text{sol}}) \cdot (T_f - T_i)}{n_{\text{Cu}^{2+}}}$$

Transition : Afin de remonter à cette grandeur que nous venons de définir et de mesurer, nous allons introduire des outils permettant de se ramener à des grandeurs tabulées, le cycle de Hess.

III. Calcul d'enthalpie de réaction et loi de Hess

a) Etat standard de référence

- On a vu que pour une même température on pouvait associer à un élément plusieurs états standards (exemple de l'eau à 25°C), parmi tous ces états on va distinguer l'un d'entre eux : **l'état standard de référence**.

Définition (état standard de référence) : L'état standard de référence à la température T d'un élément est l'état standard de son corps simple le plus stable dans sa phase la plus stable à la température donnée.

- Exemples :

- Le carbone existe sous plusieurs variétés allotropiques : entre autres le carbone graphite et le carbone diamant. L'état standard du carbone est le carbone graphite pour toutes les températures.

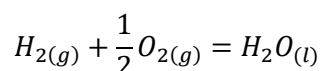
- Pour tous les éléments qui à 25°C sont stables sous la forme d'un gaz diatomique, l'état de référence est le gaz parfait diatomique à toutes les températures (exemples : $O_{2(g)}$, $H_{2(g)}$, $N_{2(g)}$, $Cl_{2(g)}$...).

Transition : A présent on va pouvoir écrire la réaction de synthèse d'une molécule à partir des éléments la constituant, chacun pris dans leur état standard de référence. Il s'agit d'une réaction de formation et on lui associe une enthalpie standard de formation.

b) Enthalpie standard de formation

- Prenons l'exemple de la réaction de formation de l'eau liquide à 25 °C.

- L'état standard de référence de l'oxygène et de l'hydrogène sont $O_{2(g)}$ et $H_{2(g)}$.



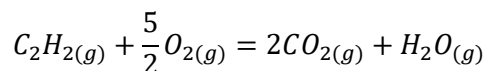
- Dans ce cas $\Delta_r H^0 = \Delta_f H_{H_2O_{(l)}}^0(T = 25\text{ °C})$ qui est ce qu'on appelle l'enthalpie standard de formation de l'eau. De manière générale, l'enthalpie standard de formation d'un composé chimique est la variation d'enthalpie mise en jeu lors de la formation d'une mole de ce composé à partir des corps simples, purs, pris dans leur état standard de référence à la température T .

Transition : Ces enthalpies standards de formation vont être utiles car elles sont tabulées et permettent de calculer des enthalpies standard de réaction.

c) Loi de Hess

- On considère la combustion adiabatique de n moles d'acétylène C_2H_2 sous une atmosphère initialement constituée de 80% en quantité de matière de diazote et de 20% de dioxygène et à $T_i = 298\text{ K}$. La pression est maintenue tout au long de la transformation à $P = P^0 = 1\text{ bar}$.

- La réaction de combustion est équilibrée de la manière suivante :



- On considère de plus que la réaction est totale que le dioxygène avait été introduit en quantité **stoechiométrique** avec l'acétylène (écrire ce tableau d'avancement) :

	$C_2H_{2(g)}$	+	$\frac{5}{2}O_{2(g)}$	=	$2CO_{2(g)}$	+	$H_2O_{(g)}$	$N_{2(g)}$
Etat initial	n		$\frac{5}{2}n$		0		0	$4 \times \frac{5}{2}n = 10n$
Etat final	0		0		$2n$		n	$10n$

- Le but de cette application est de trouver la valeur de la température T_f atteinte par le système à la fin de la réaction (température de flamme).

- Pour ce faire nous allons utiliser les valeurs des enthalpies standard de formation des différents composés.

Données :

$$\Delta_f H_{C_2H_{2(g)}}^0(T_i) = 230 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_{O_{2(g)}}^0(T_i) = 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_{CO_{2(g)}}^0(T_i) = -390 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_{H_2O_{(g)}}^0(T_i) = -240 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_{p,m,H_2O_{(g)}}^0 = 40 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_{p,m,CO_{2(g)}}^0 = 40 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_{p,m,N_{2(g)}}^0 = 30 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Montrer le slide 4 où la réaction de combustion a été décomposée en plusieurs étapes afin de faciliter le calcul de la variation d'enthalpie durant la transformation. Dire que l'on a le droit de procéder ainsi car l'enthalpie est une grandeur d'état.

Montrer sur le slide 5 l'illustration de la loi de Hess sur un exemple concret

- Afin de trouver ΔH_3 on utilise les capacités calorifiques molaires des espèces chimiques présentes à la fin de la réaction :

$$\Delta H_3 = n(C_{p,m,H_2O_{(g)}}^0 + 2C_{p,m,CO_{2(g)}}^0 + 10C_{p,m,N_{2(g)}}^0)(T_f - T_i)$$

- On a :

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 0 = n \times \Delta_r H_{comb}^0(T_i) + n(C_{p,m,H_2O_{(g)}}^0 + 2C_{p,m,CO_{2(g)}}^0 + 10C_{p,m,N_{2(g)}}^0)(T_f - T_i)$$

- On en déduit numériquement que $T_f \approx 3300 \text{ K}$.

Remarque : La loi de Hess est un outil pratique pour prévoir des enthalpies de réactions en se référant à des valeurs tabulées d'enthalpies standard de formation.

Conclusion : Blabla

