

LC19 : Application premier principe à la réaction chimique

Louis Heitz et Vincent Brémaud

Sommaire

Extrait du bulletin officiel	3
Bibliographie	3
Introduction	4
I Enthalpie de réaction	4
I.1 Rappels de thermodynamique	4
I.2 Définition	4
I.3 Calcul de $\Delta_r H$: grandeurs tabulées	5
II Effets thermiques en réacteur monobare	6
II.1 Variation de température	6
II.2 Application : calorimétrie	6
Conclusion	6
A Commentaires et questions	6
B Liste matériel	6

Le code couleur utilisé dans ce document est le suivant :

- → Pour des éléments de correction / des questions posées par le correcteur
- Pour les renvois vers la bibliographie
- *Pour des remarques diverses des auteurs*
- ⚠ Pour des points particulièrement délicats, des erreurs à ne pas commettre
- Pour des liens cliquables
- ✂ Pour les manipulations

Extrait du bulletin officiel

Bibliographie

Introduction

Niveau : CPGE

PR : 1er principe de la thermodynamique, notion de fonction d'état, réaction de combustion, réaction d'oxydo-réduction

On sait que les réactions chimiques peuvent libérer de l'énergie. Typiquement c'est ce qu'on utilise lors d'une combustion. Serait-il possible de prévoir l'énergie libérée par une réaction quelconque?

I Enthalpie de réaction

I.1 Rappels de thermodynamique

⚠ **Diapo sur 1er ppe**

On cherche donc à calculer ΔH dans le cas d'une réaction chimique.

I.2 Définition

On associe alors à chaque réaction une enthalpie de réaction $\Delta_r H$

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

C'est la variation d'enthalpie pour une mole de réaction. Puisque $\delta Q = \Delta_r H d\xi$ on peut d'ore et déjà dire que si $d\xi > 0$ (évolution dans le sens direct) alors δQ est du même signe que $\Delta_r H$. Soit :

- $\Delta_r H < 0$: réaction exothermique, le système libère de l'énergie
- $\Delta_r H > 0$: réaction endothermique, le système consomme de l'énergie pour se faire.

Pour une transformation finie on a (sous certaines conditions **Hprépa thermodynamique chimique p.72** qui seront toujours vérifiées pour ce qui nous concerne) : (toujours à T, P fixés)

$$\Delta H = \int_{\xi_i}^{\xi_f} \Delta_r H d\xi \simeq \Delta_r H (\xi_f - \xi_i) = Q$$

Ça revient à dire que ça dépend pas de l'avancement: c'est raisonnable. Mais que vaut $\Delta_r H$? Comment peut-on le calculer ?

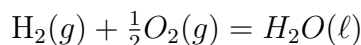
I.3 Calcul de $\Delta_r H$: grandeurs tabulées

On ne pourrait tabuler ça pour toutes les réactions, il faut se donner des "briques de base". On définit ainsi les états standards de référence pour chaque élément.

⚠ **Diapo ESR Lavoisier PC/PC*, p.68**

On définit alors l'enthalpie standard de formation d'une espèce : formation à partir des éléments qui le composent dans leur ESR, avec une stoechiométrie de 1 pour l'espèce formée par convention.

Exemple de l'eau :

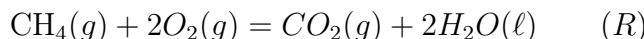


Remarque : Pour un élément dans son ESR cette enthalpie standard de formation est nulle.

On sait maintenant calculer la variation d'enthalpie standard pour un corps composé donné. Pour une réaction quelconque on utilise la loi de Hess : si la réaction est une CL d'autre réaction, on peut effectuer la même CL pour les $\Delta_r H^\circ$. En faisant l'approximation que $\Delta_r H = \Delta_r H^\circ$ à la température considérée, avec les enthalpies standard de formation on peut tout calculer !

Exemple : combustion du methane

⚠ **diapo**



C'est une combinaison linéaire de 4 réactions :

- $C + 2H_2(g) = CH_4(g)$ (1)
- $O_2(g) = O_2(g)$ (2)
- $C + O_2(g) = CO_2(g)$ (3)
- $H_2(g) + 1/2O_2(g) = H_2O(\ell)$ (4)

On a alors $(R) = (3) + 2(4) - (1) - 2(2)$, soit : $\Delta_r H^\circ = \Delta_r H_3^\circ + 2\Delta_r H_4^\circ - \Delta_r H_1^\circ - 2\Delta_r H_2^\circ$
Soit encore $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(CO_2(g)) + 2\Delta_f H^\circ(H_2O(\ell)) - \Delta_f H^\circ(CH_4(g)) - \Delta_f H^\circ(O_2(g))$. Finalement :

$$\Delta_r H^\circ = -890.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Remarque : cette approximation revient à considérer les constituants comme des GP ou des constituants en phase condensée.

Transition : Mais que devient cette énergie libérée ? Pour une combustion on sait que provoque une augmentation de température. Comment la calculer ?

II Effets thermiques en réacteur monobare

II.1 Variation de température

On a dit que c'était à T et P constants qu'on calcule ΔH . Il faut alors considérer deux étapes (H fonction d'état) :

1. La réaction se fait à T fixée et libère/consomme de l'énergie
2. Les espèces en présence changent de température à composition fixée.

Et on suppose que tout cela se fait de manière **adiabatique** : $Q = 0$

⚠ Diapo sur le calcul

On parle de température de flamme.

II.2 Application : calorimétrie

A partir de $\Delta_r H$ on a pu calculer ΔT . Mais on peut faire l'inverse, c'est comme ça que les grandeurs sont tabulées !

⚠ Diapo calorimètre

✂ Détermination de $\Delta_r H$ pour une réaction quelconque.

Conclusion

On s'est donné les outils pour déterminer l'énergie libérée / consommée pour une réaction, grâce à la tabulation de grandeurs standards. Maintenant il s'agirait de savoir si la réaction est spontanée ou non : second principe.

A Commentaires et questions

B Liste matériel

✂ Manips :