

27 juin 2020

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

Gauthier Legrand et Francis Pagaud

27 juin 2020

Bibliographie

- Chimie PC-PC*, **GréCIAS** (édition de 2014 rouge et blanc) c'est globalement toute la leçon
- Hprépa Thermodynamique chimique PC-PC*, **Durupthy** (Complémentaire bonus)
- http://agregationchimie.free.fr/fichiers/cours_thermodynamique.pdf le cours de Martin Vérot pour avoir des précisions

Pré-requis :

- Premier principe en physique
- Équation bilan et constante d'équilibre
- Tableau d'avancement : variable de de Donder

Table des matières

1 Prédire une évolution	3
1.1 Formulation du premier principe en chimie	3
1.2 Enthalpie de réaction	3
1.3 États standards et enthalpie standard de réaction	4
1.4 Application :	5
2 Détermination de grandeurs thermodynamiques	5
2.1 Par le calcul : cycle de Hess	5
2.2 Par la mesure : calorimétrie	5
2.3 En ordre de grandeur : énergie liaisons	6
Matériel nécessaire : sels () pour l'expérience introductive	

Programme

Notions et contenus (MP / PSI / PT)	Capacités exigibles
Application du premier principe à la transformation chimique État standard. Enthalpie standard de réaction. Enthalpie standard de changement d'état. Enthalpie standard de formation, état standard de référence d'un élément. Loi de Hess. Effets thermiques pour une transformation isobare : - transfert thermique causé par la transformation chimique en réacteur isobare isotherme (relation $\Delta H = Q_p = \xi \Delta_r H^\circ$) ; - transformation chimique exothermique ou endothermique.	Déterminer l'enthalpie standard de réaction à l'aide de tables de données thermodynamiques ou de la loi de Hess. Prévoir le sens du transfert thermique entre le système en transformation chimique et le milieu extérieur. Évaluer la température atteinte par un système siège d'une transformation chimique supposée isobare et réalisée dans un réacteur adiabatique. Mettre en œuvre une démarche expérimentale mettant en jeu des effets thermiques d'une transformation chimique.

Commentaires du jury

— rien du tout

Introduction pédagogique

C'est un chapitre d'introduction à la thermochimie, le formalisme des grandeurs molaires, formule d'Euler etc ont déjà été vu dans un chapitre 0 sur la thermochimie.

Le cas isochore est passé à la trappe, on se concentre plus sur le cas isobare, plus courant.

But :

Introduction

Regarder de suite les commentaires à l'issue du passage de Rémi, des choses pertinentes.

Reste à faire : trouver les $\Delta_r H^\circ$ pour l'expérience introductive

Expérience introductive : dissolution de la soude et du nitrate d'ammonium dans deux béchers différents, dans un même volume d'eau. On constate respectivement une

hausse et une baisse de température. Bien noter la masse de sel ajoutée et la masse d'eau.

Lien pour le montrer : <https://www.youtube.com/watch?v=AsVegL2jJkU>

Problématique : Interprétation énergétique de réactions

1 Prédire une évolution

Grécias chapitre 3 (page 63)

1.1 Formulation du premier principe en chimie

On se limite ici aux systèmes fermés (les atomes et charges sont conservés).

Comme en physique la phase est importante. C'est une donnée capitale qu'il ne faut jamais oublier de préciser en thermodynamique, c'est pourquoi on utilisera toujours le **Constituant physico-chimique** : entité (atome, molécule, ion, particule) présente dans le système, dont on précise l'état physique (solide, liquide). Donner les exemples par rapport à l'expérience introductive.

Description d'une transformation en chimie : le plus fréquemment elles ont lieu à pression constante (monobare) et en contact avec l'extérieur qui est considéré être à température constante (monotherme). La température du système peut évoluer. Dans certaines expériences le système est isolé et donc la transformation est adiabatique, on étudiera en détail ces transformations plus tard. Donner les exemples par rapport à l'expérience introductive.

On peut alors écrire le premier principe.

Au cours d'une transformation thermodynamique quelconque d'un système fermé, la variation d'énergies'écrit : $\Delta E_{macro} + \Delta U = Q + W$ avec W le travail des forces de pression et autres travaux reçus et Q le transfert thermique reçu.

Comme on l'a dit on se place dans le cadre monobare, c'est donc l'enthalpie qui nous intéresse et dans ce cas le premier principe donne $\Delta H = Q$.

Transition : Comment appliquer ceci à la réaction de l'expérience introductive ?

1.2 Enthalpie de réaction

Comme on est à pression constante on peut écrire :

$$dH = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_{(P, \{n_i\})} dT + \sum_i \left. \frac{\partial H}{\partial n_i} \right|_{(P, \{n_{j \neq i}\})} dn_i = C_P dT + \sum_i \left. \frac{\partial H}{\partial n_i} \right|_{(P, \{n_{j \neq i}\})} \nu_i d\xi$$

On définit alors l'enthalpie de réaction $\Delta_r H = \left. \frac{\partial H}{\partial \xi} \right|_{(T, P)} = \sum_i \nu_i \left. \frac{\partial H}{\partial n_i} \right|_{(P, \{n_{j \neq i}\})}$

- C'est la pente de la courbe d'évolution de H en fonction de ξ
- Comme pour la capacité calorifique, on peut voir cette grandeur comme "l'énergie qu'il faut apporter au système pour augmenter son avancement de 1 mol" (**ça vaut ce que ça vaut...**)

- Il faut garder en tête que l'enthalpie est une fonction d'état et ne dépend pas du chemin suivi, mais seulement de l'état initial et de l'état final du système

LE MOMENT CLÉ DE LA LEÇON

Transition : A priori cette enthalpie standard de réaction dépend de T, P, ξ et des espèces présentes dans le système, il faut donc introduire des états de référence bien connues afin d'exploiter au mieux le fait que H est une fonction d'état. Faire un schéma de l'évolution de H en fonction de ξ : évolution réelle versus évolution fictive plus simple.

1.3 États standards et enthalpie standard de réaction

Grécias page 68

On sera amené à faire des approximations sur les grandeurs qu'on manipule. Il faut donc que le chemin fictif ne soit pas trop éloigné du chemin réel. On introduit alors les états standards, qui ont des comportements bien connus et tabulés.

- Chaque gaz est assimilé à un gaz parfait (absence d'interaction) à $P = P^o$
- Chaque état condensé est supposé incompressible, sous la même phase allotropique à $P = P^o$
- Solutions infiniment diluées à $C = C^o$ et à $P = P^o$
- Approximation des mélanges idéaux : interactions A-A, A-B, B-B identiques

Toujours sous la même température

Ces états n'ont pas toujours de réalité chimique, ils sont souvent hypothétiques.

On va exploiter ces états standards : On associe alors au système réel un système standard (le même mais avec les constituants dans leur état standard) et on définit

- l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^o(T)$, généralement exprimée en kJ/mol . Elle ne dépend que de T : la pression est fixée à P^o et les composés sont considérés comme isolés (ie sans interaction) dans leur phase.
- la capacité thermique standard à pression constant $C_p^o(T)$

Montrer que $\Delta_r H^o$ ne dépend que de T (à voir s'il faut le faire dans la leçon) cf Dunod PSI page 109

- Avec les mains "dans l'état standard les constituants sont purs et sans interaction, donc pas de dépendance en ξ attendue"
- H est une fonction extensive, donc homogène d'ordre 1 en les $\{n_i\}$, on peut donc écrire (démonstration en exercice par exemple) : $H(T, P, \{n_i\}) = \sum_i n_i H_{m,i}(T, P, \{n_{j \neq i}\})$. Or on a $H_{m,i}(T, P, \{n_{j \neq i}\}) \simeq H_{m,i}^o(T, P = P^o)$ cf cours sur les potentiels (qui ne dépend pas des n_j puisque le corps est considéré comme pur).
- Ensuite il suffit d'écrire $n_i = n_i^{(0)} + \nu_i \xi$, on obtient alors $H(T, P, \{n_i\}) = \sum_i (n_i^{(0)} + \nu_i \xi) H_{m,i}^o(T)$, d'où $\Delta_r H^o = \sum_i \nu_i H_{m,i}^o(T)$

On admet l'approximation d'Ellingham : $\Delta_r H^o(T)$ indépendant de T pour les petits écarts en température et s'il n'y a pas de changement de phase. Donner ordg (Grécias page 83)

Cette grandeur est très utile, car pour un système standard, la variation d'enthalpie lors d'une réaction s'écrit $\Delta H = Q = \Delta_r H^o \xi_f + \int C_p^o dT$, il suffit alors de connaître l'avancement final pour connaître le premier terme.

1.4 Application :

Faire le calcul pour la réaction d'introduction (dissolution de la soude ou du nitrate d'ammonium) connaissant le $\Delta_r H^\circ$. On considère que dans le bécher il n'y a que de l'eau ($c_p^\circ = 4,185 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$).

On fait réagir ξ mol de réactifs dans une masse m d'eau. On obtient alors $\Delta T = -\frac{\Delta_r H^\circ}{mc_p^\circ} \xi$ = (bien détailler les incertitudes)

C'est le moment de définir :

- réaction exothermique
- réaction endothermique
- réaction athermique

Les valeurs des enthalpies de réaction des sels vus en intro sont ici : https://en.wikipedia.org/wiki/Enthalpy_change_of_solution#Dependence_on_the_nature_of_the_solution

Transition : On va voir comment en pratique on exploite tout ça, notamment comment on parvient à déterminer ce $\Delta_r H^\circ$.

2 Détermination de grandeurs thermodynamiques

2.1 Par le calcul : cycle de Hess

Source : Grécias p. 79

Il faut définir ici l'état standard de référence, ainsi que les enthalpies de formation d'un composé. **Attention à l'état de la phase! L'eau est liquide dans les CNTP notamment.**

On fait le schéma, on explique comment ça marche, on fait un exemple. Un exemple sympa : <https://www.youtube.com/watch?v=xJhjdFEHDv8>. Le cycle de Hess peut se trouver : <https://cahier-de-prepa.fr/tsi2-riquet/download?id=481>.

L'application suivante est chelou, elle arrive à un moment où l'on cherche à retrouver l'enthalpie de réaction et elle nous fait remonter à la température de flamme comme dans l'exercice précédent !

Application : Température de flamme (ça serait cool de trouver une application à une allumette, comma ça on peut vérifier avec la loi de Wien la température). On fait le graphe T en fonction de ξ avec le chemin réel et le chemin fictif : une portion est à pression constante on peut donc appliquer la première partie

2.2 Par la mesure : calorimétrie

Grecias page 88 pour le principe

Rémi arrive à cette partie au bout de 30 minutes. C'est peut-être jouable.

JFLM1 p257 pour "Chaleur d'une réaction acido-basique"

Cachau p. 190 pour acide phosphorique (triacide)

Précisions expérimentales issues des TP :

- "Pour obtenir des résultats satisfaisants, il est nécessaire d'opérer avec une grande régularité pendant tout le titrage. La contribution des pertes thermiques doit être ainsi constante au cours du temps."
- Hypothèses : Néglige les pertes, l'influence de la dilution (différence de température + sphère de solvation). Ellingham + phase condensée : $\Delta_r H^\circ$ cste.

2.3 En ordre de grandeur : énergie liaisons

Hors-Programme ?

Conclusion

Les transformations en chimie sont en théorie très compliquées, on parvient à s'émanciper de cette difficulté grâce à la propriété de l'enthalpie : c'est une fonction d'état. Il faut interpréter les molécules comme des systèmes énergétiques qui interagissent entre elles en prenant de l'énergie ailleurs (algébriquement). Intuitivement on comprend que le système va évoluer vers un minimum d'énergie, mais comment le formaliser ?

Ouvertures possibles : le $\Delta_r H^\circ$ donne aussi d'autres informations que l'on verra dans le prochain cours sur les constantes d'équilibres, notamment via la loi de Van't Hoff,

Commentaires pendant la prépa aux oraux

Questions sur le passage de Rémi 22/05

- Dans quel type de système il y a mouvement macro en chimie ? Réacteurs ouverts, agitation. Quand est-ce que l'on considère d'autres travaux ? Electrochimie. Comment le prendre en compte ? Nouveau potentiel.
- Quelles autres grandeurs de réactions sont utilisées en chimie ?
- Lien entre enthalpie libre et enthalpie de réaction ?
- Retour sur certaines hypothèses de l'état standard, etc. Quelle différence entre enthalpie molaire de réaction standard et non standard ? L'enthalpie molaire et l'enthalpie de réaction ? Enthalpie molaire seul dans sa phase ou dans le système composé ? (assimilées égales dans l'hypothèse parfaite)
- Est-ce l'enthalpie molaire standard dans un état standard de référence qui est nulle ? Non, c'est celle de formation.
- Pour un calcul de température comment tu prends en compte un changement d'état ?
- **Hypothèses de l'exp de calorimétrie ?** On néglige l'enthalpie de dissolution (entre autres).
- Comment faire le lien entre 2nd principe et évolution ?
- **Valeurs de la République :** Refus d'un élève de nettoyer sa paillasse ?

Remarques sur le passage de Rémi 22/05

Attention à introduire l'outil avant de l'utiliser / justifier son utilité avant !

Typiquement, introduire l'exemple pour la loi de Hess avant de faire le cycle et de généraliser.

Bien introduire la variation en quantités de matière, c'est la spécificité de la chimie.

Ne pas utiliser le terme "chaleur" mais "transfert thermique". **Revenir sur l'exemple introductif avec des valeurs !** + projeter des valeurs tabulées.

La calorimétrie est à la fin, il ne faut pas la bâcler pour autant ! faire les calculs + hypothèses proprement.

Questions

Autres étapes de la métallurgie du zinc ? lixiviation, élimination des ions fer (III), cémentation et enfin électrolyse (voir Techniques de l'ingénieur M2270 V2, Métallurgie du zinc).

Grillage de la blende : sulfure de zinc en oxyde de zinc, avec production de dioxyde de soufre (utiliser pour la production de soufre), on obtient de la calcine

Lixiviation de la calcine : mise en solution du zinc par oxydation avec acide sulfurique

Electrolyse après élimination de toutes les autres espèces en solution : réduction des ions zinc (II) pour obtenir du zinc solide

Comment sont déterminées les enthalpies standard de formation ? Par calorimétrie et cycles thermodynamiques.

De quoi est constitué le système ? Système fermé siège d'une unique réaction chimique.

Que représente l'enthalpie standard ? Variation d'enthalpie par mole d'avancement de la réaction dans des conditions isotherme et isobare.

De quelles variables dépend l'enthalpie ? P, T, avancement

Qu'est-ce qu'une réaction de formation ? Peut-on l'utiliser pour tous les constituants ? Autres processus de référence ? Réactifs : composés dans leur états standard de référence. On ne peut l'utiliser que pour les composés neutres. Energie d'ionisation, énergie d'attachement.

Hypothèses pour la température de flamme ? Transformation isobare et adiabatique. Adiabatique car rapide et la flamme se produit dans un milieu gazeux qui est donc un bon isolant thermique.

Le dosage par calorimétrie est-il adapté pour avoir le volume équivalent ? Pas précis, ici on peut réaliser un dosage acido-basique.

Etat standard d'un constituant à la température T Ce constituant dans un état physique défini à T et soumis à la pression standard $P^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

Gaz : constituant pur sous P^0 se comportant comme un GP

Etat condensé : constituant pur dans le même état à P^0

Solvant (liquide) : solvant pur à l'état liquide à P^0

Soluté : Soluté à la concentration $c^0 = 1 \text{ mol/L}$ à P^0 avec un comportement de solution infiniment diluée idéal

Etats standard de référence ? Pour un corps pur, état d'agrégation le plus stable défini à une température et une pression standard données (en général 298K et 1 bar)

Ex : Carbone à température et pression ambiante = graphite

Que ce passe-t-il en réacteur ouvert ? Grandeurs massiques, débits massiques (en régime stationnaire, débit massique entrant = débit massique sortant) : $dY = (y_s - y_e)dm$
Travail utile (ce n'est pas un travail de forces de pression) = travail mécanique dû à la présence d'une pièce mobile dans le système (ex : hélice) : δW_u

Premier principe pour un système ouvert en régime stationnaire : $\Delta h + \Delta e_c + \Delta e_{p,ext} = w_u + q$

Remarque : grandeurs massiques donc en J/kg

Qu'est-ce que la chaleur ? Energie reçue par le système qui n'est pas le travail d'une force.

Trois modes de transferts thermiques : conduction, convection, rayonnement

Comment être sûr que la réaction acido-basique est bien adiabatique ? Il faut comparer le temps de diffusion de la chaleur à travers les parois du vase Dewar avec le temps de l'expérience et vérifier que le temps de l'expérience est bien négligeable.

En réalité, la convection et le rayonnement entrent aussi en jeu, il est donc difficile d'estimer un temps théoriquement, tout ce qu'on peut dire c'est qu'on a fait un quasi-vide dans les parois pour limiter la diffusion, qu'on met un bouchon pour limiter la convection et des surfaces intérieures réfléchissantes pour limiter les pertes par rayonnement.

En revanche, on peut faire une estimation expérimentale, en estimant les pertes thermiques, après la fin du dosage.

Pourquoi est-ce qu'on peut négliger la variation d'énergie macroscopique ?
Energie macro = énergie potentielle + cinétique, or système considéré isolé (pas d'interaction avec l'extérieur) et au repos (pas d'énergie cinétique).

Qu'est-ce que l'énergie interne ? C'est l'énergie microscopique du système.
Somme de l'énergie cinétique de chaque particules et de toutes les énergies potentielles d'interaction entre toutes les particules (proton, neutron, électron, atomes...).

Propriétés de l'énergie interne Fonction d'état (dépend des variables d'état T,P,n,V du système) extensive (proportionnelle à la quantité de matière pour un échantillon du système), additive

Propriétés de l'enthalpie Fonction d'état, extensive et additive

Pourquoi peut-on assimiler variation élémentaire d'enthalpie et différentielle exacte de l'enthalpie ? Fonction d'état donc elle vérifie toutes les propriétés nécessaires pour que ça soit vrai (ce qui n'est pas le cas de Q et W).

Capacité thermique Energie qu'il faut donner à un corps pour augmenter sa température d'un kelvin.

Sécurité vis-à-vis des produits chimiques utilisés ? Hydroxyde de Baryum : corrosif, toxique par inhalation, contact avec la peau et ingestion donc gant, lunette et hotte
Chlorure d'ammonium : nocif par ingestion, irritant pour les yeux et par inhalation donc lunette et hotte
Soude à 6M : très concentrée donc gant, lunettes, hotte

Réaction auto-entretenue : la température finale dépasse de 500K la température nécessaire, qu'est-ce qu'on en fait ? Il faut refroidir le milieu réactionnel, donc on l'emmène ailleurs avec un système de circulation d'eau.

Autre méthode pour calculer une enthalpie de réaction à part avec enthalpie de formation ? Avec les enthalpies de dissociation de liaison (enthalpie de réaction à 298K pour la rupture homolytique où les composés sont en phase gaz).

Pb : valeurs moyennées sur différentes molécules représentatives donc en général calcul moins précis qu'avec des enthalpies de formation

Qu'est-ce qui donne l'évolution de l'enthalpie standard de réaction avec la température ? La loi de Kirchoff : $\left(\frac{dH^0}{dT}\right)_{P,xi} = C_P^0$.

Donc $\frac{d\Delta_r H^0}{dT} = \Delta_r C_P^0$, en général, on ajoute l'approximation d'Ellingham qui dit que $\Delta_r C_P^0$ est indépendante de la température ou vaut $0,5 \text{ K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ en l'absence de changement d'état.

Comment s'écrit le second principe en chimie ? $dS = \delta S_e + \delta S_i$ avec $\delta S_e = \frac{Q}{T_{ext}}$ et $\delta S_i \geq 0$

Evolution monobare et monotherme : $G = U + PV - ST$ et alors $\Delta_r G d\xi \leq 0$

En pratique, on compare le quotient réactionnel et la constante d'équilibre puisque $\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i = RT \ln \left(\frac{Q}{K^0} \right)$.

On peut alors prédire l'évolution du système et optimiser les procédés.

Lien entre la variation d'enthalpie et la variation d'énergie interne ? $H = U + PV$ + loi des gaz parfaits + on néglige le travail des forces de pression pour les phases condensées.

$$\Delta_r H^0 = \Delta_r U^0 + \sum_{i,gaz} \nu_i RT$$

Autre méthode pour déterminer une chaleur de réaction ? Bombe calorimétrique, mise au point par Marcellin Berthelot en 1879 : on est à volume constant (et plus à pression constante) et alors $\Delta U = Q_V$. On peut déterminer l'enthalpie de combustion.

Détermination de la masse en eau du calorimètre ? Méthode des mélanges

On suppose la transformation adiabatique, on applique le premier principe (pas de réaction chimique) :

$$(m_{eau}^f + m_{eau}^c + \mu)c_{p,eau}(T_f - T_i) = 0$$

Ordre de grandeur énergies de liaison Liaison C-C : 350 kJ/mol

Interaction de VdW : 2 kJ/mol (Keesom, permanent-permanent ; idem pour Debye, permanent-induit), 30 kJ/mol (London, instantané-induit)

Liaison H : 1-4 kJ/mol

Un peu hors sujet finalement

Voyons l'importance de cette grandeur, on va utiliser la loi de Van't Hoff, qui sera démontré dans le prochain cours.

Expérience : évolution de l'avancement chimique en fonction de la température

On considère la réaction $AH = A^- + H^+$ de constante $K_A(T)$. Un tableau d'avancement donne $K_A(T) = \frac{\xi(T)^2}{C_0 - \xi(T)}$, avec la loi de Van't Hoff on obtient $\frac{2C_0 - \xi}{\xi(C_0 - \xi)} \cdot \xi' = \frac{\Delta_r H^o}{RT^2}$.

Comme $0 < \xi < C_0$, nécessairement ξ' est du signe de $\Delta_r H^o$

Bien dire que c'est une loi qu'on verra en détail plus tard, cet exemple sert juste à montrer l'importance de l'enthalpie standard de réaction.