

LC 20 Titre : Application du premier principe de la thermodynamique à la réaction chimique

Présentée par : Nathan Vaudry

Correcteur : Hugo Bessone

Date : 14 / 02 / 19

Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

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

Le programme (MP ou PSI) est assez clair sur les points à aborder.

Il s'agit dans un premier temps de définir les grandeurs de réaction, et principalement l'enthalpie de réaction.

Les leçons sur la thermodynamique demandent d'être extrêmement rigoureux, ce sont des notions souvent expliquées peu clairement et des confusions sont vite arrivées.

Les états standards, de référence ou non, doivent être définis également.

Un point essentiel est la présentation de la loi de Hess et des cycles thermodynamiques (que l'on peut écrire grâce au fait que l'enthalpie est une fonction d'état). On introduit dans ce cadre notamment les enthalpies de formation et les énergies de liaison.

La notion d'endothermicité et d'exothermicité doit également être présentée clairement.

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

Plan proposé :

→ Réaction de l'acide chlorhydrique sur le magnésium

I. Enthalpie standard de réaction

1) État standard

2) Étude des transformations chimique / Enthalpie

3) Enthalpie de réaction

→ Réaction de Zn sur Cu^{2+}

II. Cycles de Hess

1) Enthalpie standard

2) Cycles de Hess

→ Enthalpie de formation du dioxyde de magnésium

Le plan proposé convient parfaitement à la leçon, néanmoins les titres doivent être reformulés. Ici, à peu de choses près, le titre des grandes parties correspond au titre des dernières sous-parties, ce qui donne l'impression que tout ce qui est dit avant n'est pas important, ou qu'il ne s'agit que de rappels.

Les expériences conviennent tout à fait.

Il s'agit d'expérience de calorimétrie, qui, malgré des résultats souvent peu précis, sont censées être quantitatives, calculer des incertitudes est essentiel.

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

Les expériences faisables sont des expériences de calorimétrie, et il n'y a pas vraiment d'alternatives, les phases présentables sont donc très peu variées.

Il faut contextualiser la leçon au maximum en donnant de nombreux exemples.

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

Expérience 1 : HCl et Mn

Expérience 2 : Cu^{2+} et Zn

Expérience 3 : Enthalpie standard de formation de MgO_2

Les réflexions sur ces trois expériences sont très similaires. Il s'agit de réactions exothermiques qui vont être étudiées en calorimétrie.

Toutes ces réactions sont parfaitement adaptées à la leçon, mais présentent plus ou moins les mêmes phases (mélange, suivi de température, traitement des résultats, calculs d'incertitudes).

Elles sont néanmoins présentées dans différentes parties de la leçon, il faut donc correctement les présenter pour montrer clairement l'enjeu de chaque expérience et le résultat attendu.

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

Question posée :

Un parent d'élève débarque en classe pendant votre cours pour demander des comptes quant à la note de son enfant, divisée par 2 pour cause de tricherie. Comment réagissez-vous ?

Que pensez-vous de la sanction ?

Éléments de réponse :

- Une sanction face à la triche est essentielle
- Les sanctions relatives aux notes, suite à des écarts de comportement, n'ont pas lieu d'être
- Il n'est pas normal qu'un parent d'élève puisse arriver en classe pendant un cours
- Le cours ne doit pas être interrompu, un rendez-vous doit être pris ensuite

Propositions de manipulations - Bibliographie :

La plupart des expériences de calorimétrie sont adaptées à ce montage.

LC 20 Titre : Application du premier principe de la thermodynamique à la réaction chimique

Présentée par : Nathan VAUDRY

Correcteur : Hugo Bessone

date : 14/02/2019

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :

Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
Usuel de chimie	Bernard, Busnot	Dunod, 1984	2-04-015550-3
Chimie PC		Ellipses	

Plan détaillé

Niveau : CPGE

Prérequis : premier principe, phases d'un composé, fonction d'état, oxydoréduction

Introduction : $Mg + H^+ =$

1 Enthalpie standard de réaction

1.1 Etat standard

Pour un corps pur, quelque soit son état physique, l'état standard est un état fictif ou réel à T et $P^\circ = 1 \text{ bar}$.

Etat standard de référence (ESR) : état standard le plus stable thermodynamiquement à T et P° .
Exemples : C(gr), O₂(g)...

1.2 Enthalpie

$$U = U(T, V, n_i)$$

Pour une transformation isochore, $\delta W = -p_{\text{ext}} dV = 0 \Rightarrow dU = \delta Q_v$

Pour une transformation isobare, $\delta W = -p dV \Rightarrow \delta Q_p = dU - \delta W = dH$; $H = U + PV$

1.3 Enthalpie de réaction

$H = H(T, P, n_i)$
 $dH = \partial H / \partial P dP + \partial H / \partial T dT + \sum \partial H / \partial n_i dn_i = \partial H / \partial T dT + \sum \partial H / \partial n_i dn_i$
 $\partial H / \partial n_i = H_{mi}$
 Réaction : $0 = \sum \nu_i A_i$
 $\xi = (n_i - n_{i0}) / \nu_i \Rightarrow d\xi = dn_i / \nu_i$
 $\partial H / \partial n_i dn_i = \partial H / \partial \xi d\xi = \Delta_r H d\xi$
 $\Delta_r H = \sum \nu_i H_{mi}$
 $\Delta_r H(T, P) \approx \Delta_r H(T, P^\circ) = \Delta_r H^\circ(T)$
Manip 1

2 Cycles de Hess

2.1 Enthalpies standard

$\Delta_f H^\circ$ est l'enthalpie de réaction de formation d'une mole d'un composé à partir de ses éléments constitutifs pris dans leurs état standard de référence.

D'où $\Delta_f H^\circ(A(\text{ESR})) = 0$ car elle est associée à la réaction $A(\text{ESR}) = A(\text{ESR})$

Exemples : changement d'état, dissociation de liaison, ionisation, attachement électronique

2.2 Cycle de Hess

Exemple : $\text{Mg(s)} + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{MgO(s)}$. Cycle de Hess en utilisant $D(\text{O}=\text{O})$, $\Delta_{\text{sub}}^\circ(\text{Mg})$, $\Delta_{\text{sub}}^\circ(\text{MgO})$ pour obtenir $D(\text{Mg}=\text{O})$.

Manip 2 : détermination de $\Delta_f H^\circ(\text{MgO})$ par calorimétrie. Cycle de Hess pour $\text{Mg(s)} + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{MgO(s)}$ (ajouter $2H^\circ$ des deux côtés de la réaction pour dessiner un cycle).

Conclusion : la thermodynamique permet de déterminer le sens d'évolution en utilisant le second principe.

Questions posées

Qu'est-ce que vous auriez voulu transmettre aux élèves lors de cette leçon ?

Vous parlez de « bonne fonction d'état » / « fonction d'état adapté », qu'est-ce que ça veut dire ?

Énoncé du premier principe ?

Commenter la définition de l'enthalpie standard de réaction, est-ce qu'il n'y a pas un problème ?

C'est quoi l'unité d'une enthalpie de réaction ?

Quel est l'intérêt de parler de dilution infinie pour un soluté et quel est le problème que ça pose ?

Est-ce que vous supposez la capacité thermique à pression constante connue ? Comment vous la définiriez ?

À quel programme de CPGE vous liez cette leçon ?

A priori une enthalpie standard de réaction ça dépend de quoi ? Est-ce que vous connaissez des cas où on peut enlever cette dépendance en température ? Est-ce que l'approximation d'Ellingham est souvent utilisée ? Dans un cas plus général comment est-ce qu'on écrit la dépendance de $\Delta_r H$ en température ? Lois de Kirchhoff ?

À quoi ça sert un calorimètre ? Est-ce que vous supposez que les transformations adiabatiques sont connues ?

Est-ce qu'un calorimètre a une capacité calorifique ? Est-ce que c'est quelque chose qu'on aurait

pu vérifier expérimentalement ? C'est quoi la valeur en eau d'un calorimètre ?
Est-ce qu'il y a d'autres choses que l'eau et le calorimètre qu'on chauffe ?
Quand vous faites la séparation $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$ qu'est-ce que vous faites sans le dire ? C'est quoi ce cycle de Hess ? Quand on utilise la loi de Hess de façon générale quelle propriété de l'enthalpie on utilise ?
 $\Delta_r H$ que vous avez mesuré est négatif, est-ce que vous pouvez commenter ce résultat ?
Comment on fait de façon usuelle, en regardant le bilan de réaction, pour savoir si la réaction va plutôt être endothermique ou exothermique ? De la même façon, comment on fait pour l'entropie ?
Pourquoi est-ce qu'on ne peut pas déterminer directement l'enthalpie de formation de $\text{Mg(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{MgO(s)}$?
Comment est-ce que vous avez estimé l'incertitude ? Laquelle est prépondérante ?

Commentaires

Leçon au programme de MP ou PSI (le programme de PSI est légèrement plus fourni).
L'exothermicité/endothermicité sont à mentionner. L'énergie de liaison (avec ordre de grandeur) est explicitement au programme, ionisation non.
Attention à ne pas revenir aux notes pour les définitions.
Éviter de dire « $\Delta_r H$ standard », préférer « enthalpie standard de réaction ».
Mieux introduire les manip : les présenter avant de les faire.
Mieux choisir les titres des parties ; sinon le plan est tout à fait justifiable.
Attention à la rigueur sur les gants : les enlever sur l'ordi et au tableau.
Écrire les valeurs mesurées au tableau.
Message de la leçon : être capable de donner une température (endo/exothermique). Savoir lier les énergies de liaison à l'enthalpie de réaction (elles donnent son signe).
La masse en eau d'un calorimètre est la masse d'eau qu'il aurait pour avoir sa capacité calorifique.

Expérience 1 - Titre : Mesure directe d'une enthalpie de réaction : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Zn(s)} \rightarrow \text{Cu(s)} + \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$

Référence complète : Cachau redox

Équation chimique et but de la manip : Mesure directe d'une enthalpie de réaction : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Zn(s)} \rightarrow \text{Cu(s)} + \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$. Mesure de l'élévation de température dans un calorimètre pour illustrer la notion d'enthalpie de réaction.

Modification par rapport au mode opératoire décrit : pour que la sonde de température trempe dans les grands calorimètres il faut multiplier les volumes (et les masses des solides) par 2 ou 3.

Commentaire éventuel : Les élévations de température sont assez faibles (quelques degrés).

Phase présentée au jury : Réaction dans le calorimètre

Durée de la manip : 3 minutes

Expérience 2 - Titre : Mesure indirecte d'une enthalpie de réaction

Référence complète : Cachau redox

Équation chimique et but de la manip : Détermination de $\Delta_f H^\circ(\text{MgO})$ de façon indirecte, par calorimétrie.

$\text{Mg(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{MgO(s)}$ $\Delta_f H^\circ(\text{MgO})$

$\text{Mg(s)} + 2\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$ $\Delta_r H^\circ 1$ première réaction

$\text{MgO(s)} + 2\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O(l)}$ $\Delta_r H^\circ$ 2^e réaction

En connaissant $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O})$ et en mesurant ces deux enthalpies de réaction on remonte à $\Delta_f H^\circ(\text{MgO})$. Permet de présenter l'intérêt des cycles de Hess.

Modification par rapport au mode opératoire décrit : pour que la sonde de température trempe dans les grands calorimètres il faut multiplier les volumes (et les masses des solides) par 2 ou 3.

Commentaire éventuel : Les élévations de température sont assez faibles (quelques degrés).

Phase présentée au jury : Réaction dans le calorimètre

Durée de la manip : 6 minutes

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

Question posée : Lors d'un cours que vous donnez, un parent d'élève arrive furieux parce que vous avez divisé la note de son enfant par deux pour raison de triche. Qu'est-ce que vous faites ? Qu'est-ce que vous pensez de la sanction appliquée ?

Commentaires du correcteur : le parent n'est pas censé pouvoir rentrer comme ça. Le zéro punitif est interdit. Diviser la note par deux peut sembler excessif : les notes doivent relever du niveau de compétences et de connaissances et pas du comportement. Ne pas donner la note et donner une sanction disciplinaire.