

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

Présentée par : Lolita Bucher

Correcteur : Jules Schleinitz

Date : 05/12/19

Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

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

Le programme de MP donne :

Notions et contenus	Capacités exigibles
8.1 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.	Déterminer l'enthalpie standard de réaction à l'aide de tables de données thermodynamiques ou de la loi de Hess.
Effets thermiques pour une transformation isobare : <ul style="list-style-type: none"> - 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. 	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.

Ainsi toutes les définitions des notions du programme doivent apparaître explicitement dans la leçon et ne peuvent être omises. La leçon doit permettre de mettre en œuvre les « capacités exigibles » de la colonne de gauche.

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

1. Plan proposé :

I. Description thermodynamique

1. Enthalpie de réaction
2. Etat standard
3. Enthalpie de réaction

II. Effets thermiques d'une transformation isotherme

1. Transformation isotherme isobare
2. Détermination d'enthalpie standard de réaction

III. Loi de Hess

1. Etat standard de référence
2. Enthalpie standard de formation
3. Loi de Hess

Le plan proposé paraît complet. Cependant son développement est incomplet puisque les points suivants n'ont pas été traités explicitement :

- Enthalpie standard de changement d'état
- Evaluer la température atteinte par un système d'une transformation chimique supposée isobare et réalisée dans un réacteur adiabatique

Ces points explicites du programme doivent être traités absolument.

Par ailleurs, la leçon n'a pas pu être terminée dans les temps alors qu'il manque du matériel. Cela montre que l'articulation du plan doit être légèrement revue notamment pour éviter les redondances : description de l'état standard dans deux parties distinctes (I.2 et III.1) ainsi que l'enthalpie de réaction (I.3 et III.2).

2. Choix des exemples

Cette leçon ne laisse pas le choix à un nombre d'exemples variés. Il s'agit d'une leçon de physico-chimie et les termes enthalpie standards de réaction et enthalpie standard de changement d'état sont aux programmes donc il paraît judicieux de varier pour les deux expériences de calorimétrie : une réaction acide base ou oxydoréduction et une transition de phase (type glace dans l'eau chaude).

3. Choix des expériences

Le choix des exemples découle du choix des expériences.

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

Cette leçon présente une série de nouveaux concepts qui sont délicats à présenter si l'ordre dans lequel ils sont présentés ne découle pas d'une réflexion en amont. Le plan fonctionne si les transitions entre les parties sont claires et efficaces. Si ce n'est pas le cas la leçon sera difficile à terminer dans les temps car il y a de nombreuses définitions et concepts à aborder.

Cette leçon fait intervenir les enthalpies standard de réaction, notées « delta R H rond ». Il faut absolument bannir la deuxième expression de votre langage. Elle est utilisée à tort dans le jargon et n'a pas lieu d'être en cours.

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

Expérience 1 :

Expérience qualitative HCl + NaOH dans calorimètre T(avancement). OK : possibilité d'accrocher le thermomètre de façon à ce que le jury voit l'augmentation de température en direct.

Expérience 2 :

Calorimétrie réaction d'oxydo-réduction Zn(s) + Cu²⁺ -> Zn²⁺ + Cu(s). Il faut traiter les incertitudes dans cette manipulation pour pouvoir conclure. Il y a un problème avec la valeur tabulée. Il faut

vérifier l'origine de la valeur tabulée, en effet il y a des effets de solvatation et désolvatation des ions lors de la réaction qui peuvent justifier un écart à la valeur tabulée...

Expérience 3 :

Calorimétrie HCl + NaOH. Manipulation pertinente.

Il faut absolument faire apparaître un schéma du montage lorsque l'expérience est présentée.

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

Un/une élève vous fait des remarques d'affection gênantes quelle réaction devait vous adopter ?

- Il faut en discuter avec l'équipe pédagogique et le CPE pour prendre des mesures/sanctions en fonction des propos tenus.

Propositions de manipulations – Bibliographie :

Mesure de l'enthalpie de fusion de l'eau.

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

Présentée par : Lolita Bucher

Correcteur : Jules Schleinitz

date : 05/12/19

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
Compétences Prépa MP-MP*/PT-PT*	Pierre Grecias	Lavoisier Tec&Doc	
Techniques expérimentales en chimie	A-S Bernard	Dunod	
Thermodynamique Chimique PC/PC*		H prepa	
Chimie un accompagnement au quotidien (2ieme année)	Tristan Ribeyre	De Boeck	
Des expériences de la famille Acide base	Cachau	De Boeck	

Plan détaillé

Niveau: CPGE**Prérequis:** Premier principe / calorimétrie / Réaction acido-basique et redox**Intro:**

Expérience introductory : Dans un bêcher contenant de l'acide chlorhydrique à 2 mol/L, est introduit petit à petit de la soude à 2 mol/L. On constate une augmentation de la température, il y a donc des transferts thermique au cours de cette réaction chimique.

On va traiter thermodynamiquement la réaction chimique.

On se situe à pression constante, l'énergie thermique transférée est donc mesurée par la variation de l'enthalpie H. Le premier principe s'écrit pour une transformation monobare : $Q_p = \Delta H$

I. Description thermodynamique d'une réaction chimique

Un système physico-chimique est un ensemble de constituants chimiques dans un état physique défini, susceptibles d'évoluer par des réactions chimiques.

On se limitera dans le cadre de cette leçon aux systèmes physico-chimiques fermés c'est à dire sans échange de matière avec le milieu extérieur.

1) Enthalpie de réaction

Dans un système où a lieu une réaction chimique, l'enthalpie va dépendre de la pression P, de la température T et de l'avancement ξ . Pour une transformation infinitésimale :

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

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

Transition : L'enthalpie de réaction, $\Delta_r H$, dépend de la réaction chimique et des conditions expérimentales. Afin d'avoir des grandeurs thermodynamiques tabulées, on va associer au système réel un système fictif appelé système standard où chacun des constituants est pris dans son état standard.

2) Etats standards

- On définit une pression standard $P^\circ = 1$ bar.
- Il n'y a pas de température standard. Il y a donc des états standards pour chaque température. Et de plus, à chaque température T, les différents états physiques standards conduisent à plusieurs états standards envisageables (certains réels et d'autres hypothétiques).
- A chaque état physique, on va associer un état standard.

Etat physique	Etat standard	Exemple - Etat standard de l'eau à 25°C
Solide	Solide pur à $P^\circ=1$ bar	Glace pure à $P^\circ=1$ bar État hypothétique
Liquide	Liquide pur à $P^\circ=1$ bar	Liquide pur à $P^\circ=1$ bar État réel
Solvant	Liquide pur à $P^\circ=1$ bar	
Gaz	Gaz parfait pur à $P^\circ=1$ bar	Gaz parfait pur à $P^\circ=1$ bar État hypothétique
Soluté	Soluté à la concentration $C^\circ=1\text{mol/L}$, à $P^\circ=1$ bar	

Transition: Au sein d'un système standard (pression standard, chaque constituant pur dans l'état physique standard), il se produit une réaction chimique standard. On associe à cette réaction une enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$.

3) L'enthalpie standard de réaction

L'enthalpie standard de réaction, $\Delta_r H^\circ$, ne dépend que de la température T car :

- On a fixé la pression à P° .
- Les composés sont purs dans leur état standard.

L'enthalpie standard de réaction, $\Delta_r H^\circ(T)$, est donc l'enthalpie de réaction de la réaction chimique standard ayant lieu à la température T.

Pour les gaz parfaits et les phases condensées, on peut faire l'approximation :

$$\Delta_r H(T, P, \xi) \approx \Delta_r H^\circ(T)$$

Transition: Avec ces outils, on va pouvoir décrire les effets thermiques associés aux réactions chimiques.

II. Les effets thermiques d'une transformation isochore

1) Transformation isobare et isotherme

Pour une transformation isotherme et isobare : $dH = \Delta_r H \cdot d\xi = \delta Q_{P,T}$

Après intégration et en tenant compte de l'approximation présentée précédemment

$$Q_{P,T} = \Delta H = \Delta_r H^\circ(T) \cdot \Delta \xi$$

Ceci permet donc de conclure sur le caractère exo ou endothermique de la réaction :

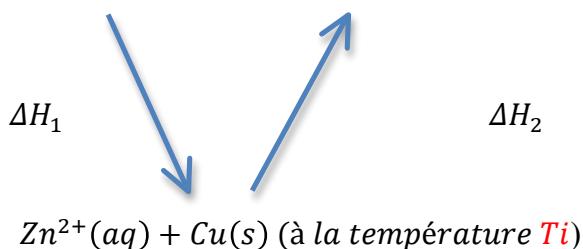
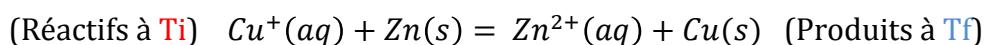
$\Delta_r H^\circ(T) > 0$	endothermique
$\Delta_r H^\circ(T) < 0$	exothermique
$\Delta_r H^\circ(T) = 0$	athermique

Transition: L'enthalpie standard de réaction permet de caractériser une réaction chimique, voyons maintenant comment on peut mesurer cette grandeur.

2) Détermination de $\Delta_r H^\circ(T)$ par calorimétrie.

Expérience: Lancement de la réaction décrite ci-dessous dans le calorimètre et mesure de la température initiale. 100mL de sulfate de cuivre à 0,1 mol/L sont introduits dans le calorimètre. Et 2,63g de poudre de zinc sont introduits après mesure de la température initiale ($T_i = 21,9^\circ\text{C}$).

On cherche à déterminer expérimentalement l'enthalpie standard de la réaction d'oxydoréduction suivante :



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 :

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

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

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

Dans le cas de l'expérience présentée le jour de la présentation, la capacité calorifique du calorimètre a été déterminée en préparation par la méthode des mélanges ($C_{calo}=85 \text{ kJ/mol}$). En lisant la température finale $T_f=26,8^\circ\text{C}$, on conclut que $\Delta_r H^\circ = (-246,6 \pm 1) \text{ kJ/mol}$ à comparer avec la valeur théorique $\Delta_r H^\circ = -218,7 \text{ kJ/mol}$

Transition: Afin de remonter à cette grandeur que nous venons de définir et de mesurer, l'enthalpie standard de réaction, nous allons introduire un outils permettant de se ramener à des données tabulées, le cycle de Hess.

III. Cycle de Hess

1) 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**.

L'état standard de référence à la température T d'un élément est l'état standard où l'état physique est celui du corps pur le plus stable à la température T considérée et à la pression standard.

Exemple de l'eau :

T	Etat standard de référence
$T > 100^\circ\text{C}$	Gaz parfait pur
$0^\circ\text{C} < T < 100^\circ\text{C}$	Liquide pur
$T < 0^\circ\text{C}$	Glace pure

On distingue des exceptions :

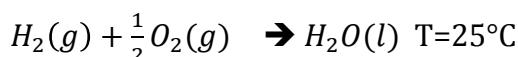
- Le carbone dont l'état standard est le carbone graphique **pour toutes les températures**.
- Pour tous les éléments qui à 25°C sont stables sous la formation d'un gaz diatomique, l'état de référence est le gaz parfait diatomique **à toutes les températures**.

Transition : A présent on va pouvoir écrire la réaction de synthèse d'une molécule à partir des constituants, 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**.

2) Enthalpie standard de formation

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 $H_2(g)$



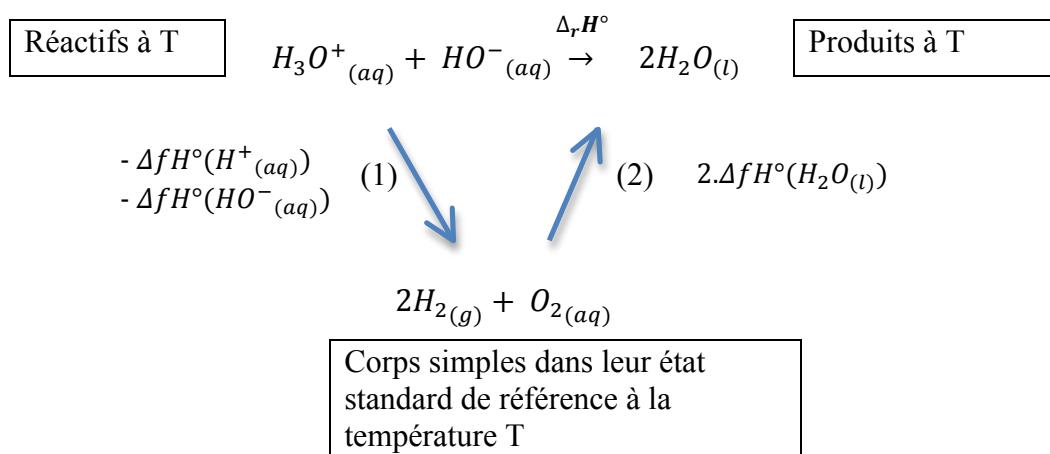
Dans ce cas : $\Delta_rH^\circ = \Delta_fH^\circ(H_2O(l))$

Transition : Ces enthalpies standards de formation sont utiles pour calculer des enthalpies standard de réaction grâce à la loi de Hess.

3. Loi de Hess

L'enthalpie de réaction étant une fonction d'état, elle ne dépend pas du chemin suivi.

Considérons la réaction chimique présentée en introduction et l'on va considérer la réaction chimique standard ayant lieu à la température T. On lui associe donc une enthalpie standard de réaction $\Delta_rH^\circ(T)$. A travers un chemin fictif, les réactifs sont dissociés en leurs corps simples dans leur état standard de référence à une température T (1). Ces corps simples forment à travers une deuxième réaction fictive les produits de la réaction, à savoir ici les deux molécules d'eau à une température T (2). La réaction (1) est la réaction inverse de la réaction de formation des réactifs et la réaction (2) est la réaction de formation des produits.



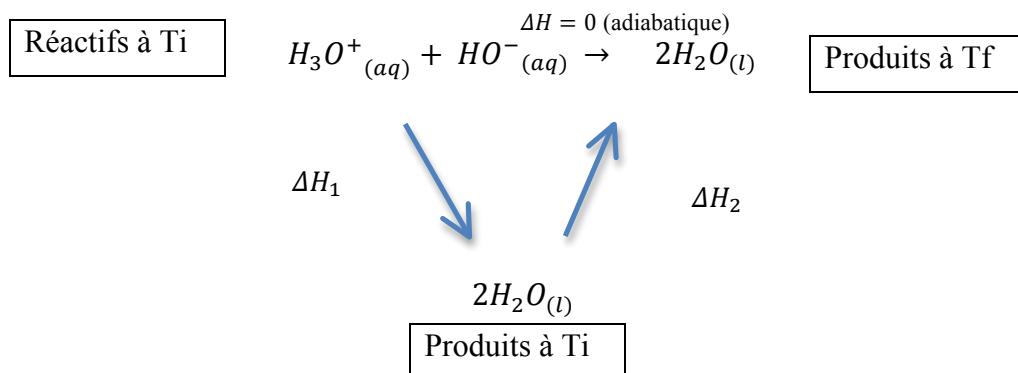
On peut donc décomposer l'enthalpie standard de la réaction et a calculer grâce aux enthalpies standard de formation tabulées:

$$\Delta_rH^\circ = 2\Delta_fH^\circ(H_2O_{(l)}) - \Delta_fH^\circ(H^+_{(aq)}) - \Delta_fH^\circ(HO^-_{(aq)}) = -56 \text{ kJ/mol}$$

Il s'agit de la **loi de Hess**: $\Delta_rH^\circ = \sum_i v_i \cdot \Delta_fH^\circ_i(T)$

On peut retrouver cette enthalpie standard de réaction par calorimétrie, en introduisant l'acide chlorhydrique et la soude dans les proportions stoechiométriques dans un calorimètre supposé

adiabatique. L'enthalpie standard de réaction est en effet l'énergie molaire transférée au système chimique.



$$\Delta H = 0 = \Delta H_1 + \Delta H_2 \text{ or } \Delta H_1 = \Delta_r H^\circ \cdot \xi \text{ où } \xi = C_{HO^-} \cdot V_{HO^-} = C_{H_3O^+} \cdot V_{H_3O^+}$$

et $\Delta H_2 = (C_{calo} + C_{sol}) \cdot (T_f - T_i)$

$$\text{D'où } \Delta_r H^\circ = \frac{(C_{calo} + C_{sol}) \cdot (T_i - T_f)}{C_V}$$

Expérimentalement, 200mL d'eau ont été introduits initialement dans le calorimètre suivi de 50 mL d'acide chlorhydrique à 2 mol/L puis de 50mL de soude à 2mol/L. Ceci a conduit à une variation de température de $T_i = 21^\circ\text{C}$ à $T_f = 26^\circ\text{C}$ et donc à une enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ = -45 \text{ kJ/mol}$. Cette valeur est à comparer à la valeur précédemment déterminée par la loi de Hess. $\Delta_r H^\circ = -56 \text{ kJ/mol}$. On peut donc comparer ce résultat à l'enthalpie standard de réaction qui avait été calculée par la loi de Hess et conclure que cette loi est un outil pratique et intéressant pour prévoir des enthalpies de réaction en se référant à des valeurs tabulées d'enthalpies standard de formation.

Conclusion: Cette leçon a permis d'exploiter le premier principe de la thermodynamique afin de déterminer des enthalpies standard de réaction. Cependant, nous nous sommes limités à des bilans d'énergie, pour aller plus loin et prédire le sens spontané d'évolution d'une réaction chimique, il faudra appliquer le deuxième principe de la thermodynamique.

Questions posées:

- Vous utilisez quel type de gants et pourquoi?

J'utilise des gants en Nitrile lorsque j'ai manipulé l'acide et la base concentrés.

- Pourquoi on utilise des gants en nitrile en général ?

En chimie organique et pour des solutions concentrées

- Comment fonctionne le type de thermomètre que vous avez utilisé ?

Thermocouple / effet Seebeck

- Quels sont les types de thermomètres que les élèves ont pu rencontrer dans la vie de tous les jours?

Thermomètres électroniques / thermomètres à mercure

- Lors de l'expérience introductory, vous ajoutez de la soude dans de l'acide chlorhydrique, faut-il attendre avant de prendre la température ou celle-ci augmente directement?

Il faut attendre un peu que la solution s'homogénéise mais globalement cela peut-être mesuré rapidement.

- **Quelle est la différence entre une transformation monobare et une transformation isobare?**

Monobare: $P_{final}=P_{initial}$ et peut fluctuer entre les deux états.

Isobare: $P=constante$ au cours de la transformation

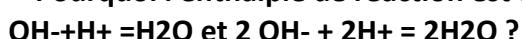
- **Cela est-il un prérequis pour les élèves?**

Oui cela aura été vu auparavant via des mises en applications du premier principe.

- **Quand vous avez défini l'enthalpie de réaction, pourquoi faut-il que la transformation soit infinitésimale et est-ce que finalement on se limiter à cela ?**

On n'est pas obligé de se limiter à cela.

- **Pourquoi l'enthalpie de réaction est différente si on considère:**



Parce que l'enthalpie de réaction est une grandeur intensive (rapport de deux grandeurs extensives)

- **Vous avez écrit : $\Delta H = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \Delta_r H \cdot d\xi$, est-ce que c'est la forme la plus judicieuse ?**

- **Quelle est l'hypothèse à faire pour faire ce calcul ?**

$$\Delta_r H(T, P, \xi) \approx \Delta_r H^\circ(T)$$

- **Etat hypothétique, qu'entendez-vous par cela ?**

A 25°C, on ne peut pas avoir l'eau sous forme d'un gaz parfait, il s'agit d'un état hypothétique.

- **Donnez le détail de vos calculs pour déterminer l'enthalpie standard de réaction calculée lors de la dernière expérience.**

Voir le cycle présenté dans le compte rendu.

- **Quels sont les paramètres pour lesquels vous avez considéré une incertitude ?**

$\Delta_r H^\circ = \frac{-(C_{calo} + C_{sol}) \cdot (T_f - T_i)}{C.V}$ Les termes dont on considère une incertitude sont la capacité calorifique du calorimètre, la différence de température et la quantité de matière.

- **Pourquoi dans la réaction entre le Zinc et le sulfate de cuivre, la réaction est considérée comme totale ?**

L'écart entre les potentiels de Nernst des deux couples est assez grand.

- **Assez-grand ça veut dire quoi ?** Environ 1V

- **Pourquoi c'est le carbone graphite qui est pris comme état standard ?** Car c'est l'état le plus commun et usuellement rencontré

Quel autre état connaissez-vous ? Diamant

- **Quel lien faites-vous entre l'état standard de référence et les états hypothétiques et réels dont vous parlez ?** L'état standard de référence à la température T est l'état réel à cette température.

Commentaires:

Présentation: La tenue du tableau est très bonne, la voix est bien mais essaye d'accentuer ta voix quand tu dis des choses importantes, en particulier lorsque tu fais tes transitions. Essaye aussi de regarder davantage tes interlocuteurs à ces moments clés.

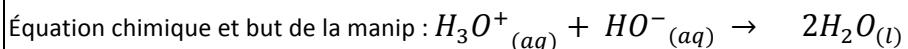
Le tableau Excel avec tous tes résultats n'est pas très clair, on s'y perd un peu, je te suggère de ne pas afficher ce que tu ne présentes pas.

Leçon: Le plan est pas mal mais les états standards de référence auraient pu être introduits plus tôt. Il faut insister sur un point important et délicat, le choix des variables et à quel moment ces choix sont faits. Sur le plan expérimental, je te suggère de mettre une pince trois doigts afin d'orienter les thermomètres vers l'assemblée. Il faut retravailler certaines transitions notamment celle du II-> III qui n'était pas très claire.

Expériences:

Expérience 1 - Titre : Présentation d'une réaction exothermique

Référence complète : Sans référence.



L'objectif est qualitatif il s'agit d'introduire la leçon en justifiant l'étude thermodynamique de la réaction.

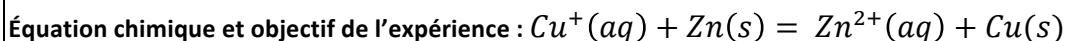
Phase présentée au jury : Devant le jury, de l'acide chlorhydrique est introduit dans de la soude et on constate une élévation de température à l'aide d'un thermocouple placé dans le bêcher. Les concentrations de l'acide et de la soude sont 2 mol/L.

Durée de la manip : 2minutes

Expérience 2 -

Titre : Détermination de l'enthalpie de réaction de la réaction du sulfate de cuivre avec le Zinc

Référence complète : "Techniques expérimentales en chimie" Anne-Sophie Bernard p89



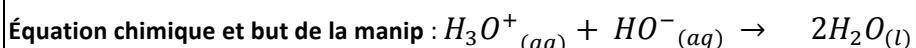
L'objectif de cette expérience est de déterminer l'enthalpie standard de réaction de cette réaction chimique par calorimétrie.

Phase présentée au jury : Dans le calorimètre est versé 100mL de sulfate de cuivre à 0,1 mol/L, la température initiale est mesurée et 2,63g de poudre de Zinc sont ajouté (excès) avant de refermer le calorimètre. En attendant que la température se stabilise (4/5 minutes environ) la théorie est présentée au tableau. On mesure ensuite la température finale qui permettra de déterminer via un bilan d'enthalpie l'enthalpie standard de réaction.

Durée de la manip : 3 minutes

Expérience 3 - Titre : Détermination de l'enthalpie standard de réaction $H_3O^{+}_{(aq)} + HO^{-}_{(aq)} \rightarrow 2H_2O_{(l)}$

Référence complète : "Des expériences de la famille Acide base" Cachau, p 129



L'expérience est semblable mais cette fois-ci pour la réaction entre la soude et l'acide chlorhydrique. L'objectif étant cette-fois-ci de comparer les résultats obtenus par l'utilisation de la loi de Hess avec une valeur déterminée expérimentalement.

Commentaire éventuel : Il a manqué de temps lors de la présentation, cette expérience qui finalement est la même que la précédente aurait pu être supprimée au profit d'une meilleure exploitation de la précédente.

Phase présentée au jury :

Le calorimètre contient initialement 200mL d'eau, on introduit 50mL d'acide chlorhydrique à 2 mol/L, une lecture de la température initiale et faite puis on verse 50 mL de soude à 2 mol/L avant de refermer le calorimètre.

Commentaires : Attention lorsque l'on met de l'acide dans de l'eau, la température peut déjà avoir varié !

Durée de la manip : 2 minutes

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

- **Question posée :** Un élève vient à la fin du cours et vous fait des remarques d'affection déplacées, que faites-vous ?

Réponse proposée : J'en parle à l'équipe pédagogique, au CPE, et je m'entretiens avec l'élève si cela est nécessaire pour lui expliquer et clarifier la situation.

Commentaires du correcteur : C'est bien.