

LC12 - APPLICATION DU PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE À LA RÉACTION CHIMIQUE (CPGE)

June 8, 2021

Corentin Naveau & Simon Jeanne

Niveau : PSI

Prérequis

- Premier principe de la thermodynamique
- Avancement
- Capacité calorifique

Expériences

- ☞ Réaction endothermique (Sel dans l'eau ou hydroxide de Baryum + Chlorure d'aluminium)
- ☞ Dosage calorimétrique de l'acide phosphorique (ou autre)

Contents

| | | |
|----------|--|----------|
| 1 | Conservation de l'énergie | 3 |
| 1.1 | Rappel | 3 |
| 1.2 | Enthalpie de réaction | 3 |
| 1.3 | État standard et enthalpie de formation standard | 4 |
| 1.4 | Approximation d'Ellingham | 4 |
| 1.5 | Loi de Hess | 4 |
| 2 | Détermination d'une enthalpie standard de réaction | 4 |
| 2.1 | Réaction dans une enceinte adiabatique | 4 |
| 2.2 | Température des flammes | 4 |

Programme

| Notions et contenus | Capacités exigibles |
|---|--|
| 1. Application du premier principe à la transformation physico-chimique | |
| État standard. Capacité thermique standard à pression constante. Enthalpie standard de réaction. Enthalpie standard de changement d'état. État standard de référence d'un élément, enthalpie standard de formation. Loi de Hess. | Déterminer l'enthalpie standard de réaction à l'aide de tables de données thermodynamiques et de la loi de Hess. |
| Enthalpie standard de dissociation de liaison. | Estimer l'ordre de grandeur d'une enthalpie standard de réaction à partir des énergies de liaison. |
| Effets thermiques pour une transformation isobare : – transfert thermique causé par la transformation chimique en réacteur isobare isotherme (relation $\Delta H = Q_p = \xi \Delta_r H^\circ$) ; – transfert thermique causé par un changement d'état physique isobare isotherme ; – transformation exothermique ou endothermique. | Déterminer le transfert thermique entre le système en transformation physico-chimique et le milieu extérieur. Évaluer la température atteinte par un système siège d'une transformation physico-chimique supposée isobare et réalisée dans un réacteur adiabatique. |
| | Mettre en œuvre une démarche expérimentale mettant en jeu des effets thermiques lors d'une transformation chimique. |
| 2. Potentiel thermodynamique | |
| Enthalpie libre d'un système. | Justifier que l'enthalpie libre G est le potentiel thermodynamique adapté à l'étude des transformations isothermes, isobares et spontanées. Exprimer l'entropie créée en fonction de la variation d'enthalpie libre. |
| 3. Identités thermodynamiques pour un système monophasé de composition variable | |
| Identités thermodynamiques. Potentiel chimique. | Citer les expressions des différentielles de U , H , G . Distinguer les caractères intensif ou extensif des variables utilisées. |
| 4. Changement d'état du corps pur | |
| Potentiel chimique du corps pur. | Identifier le potentiel chimique d'un corps pur à son enthalpie libre molaire. |
| Conditions d'équilibre d'un corps pur sous plusieurs phases. | Établir l'égalité des potentiels chimiques pour un corps pur en équilibre sous plusieurs phases. En déduire l'existence d'une courbe d'équilibre sur un diagramme (P,T). |
| Variance. | Définir et déterminer la variance d'un système polyphasé en équilibre. |
| Évolution d'un système sous plusieurs phases. | Prévoir le sens de l'évolution d'un corps pur diphasé hors d'équilibre. |
| 5. Mélanges | |
| Potentiel chimique d'un constituant dans un mélange ; enthalpie libre d'un système chimique. | Citer l'expression (admise) du potentiel chimique d'un constituant en fonction de son activité. Exprimer l'enthalpie libre d'un système en fonction des potentiels chimiques. |

Figure 1: Programme PSI

Introduction

Nous savons que certaines réactions sont exothermiques (combustion), d'autres endothermiques (dissolution). Cela signifie qu'une partie de l'énergie interne d'un système est stockée sous forme de liaison chimique. Changer les espèces signifient changer ces liaisons, et donc changer la quantité d'énergie qui y est stockée.

Conservation de l'énergie

Rappel

Comme pour les systèmes physique, les systèmes chimiques conservent l'énergie : ils respectent le premier principe de la thermodynamique

On a donc :

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (1)$$

On considère un système chimique dans des conditions de laboratoire, c'est à dire à pression constante P_0 . Le travail des forces de pression sur le système est donc $\delta W = -P_0 dV$. Comme on se place à pression constante, on se servira plutôt de l'enthalpie $H = U + PV$:

$$dH = \delta Q - P_0 dV + P_0 dV + V dP_0 = \delta Q \quad (2)$$

Enthalpie de réaction

L'énergie interne comme l'enthalpie sont des fonctions d'état, ce qui signifie qu'il est possible de définir $U(T, V, \xi)$ et $H(T, P, \xi)$ avec ξ l'avancement de la réaction étudiée.

Pour l'enthalpie :

$$dH = \delta Q = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, n_j} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{P, T} d\xi = C_p dT + \Delta_r H d\xi \quad (3)$$

On reconnaît C_p , la capacité thermique à pression constante. Le terme $\Delta_r H$ désigne l'enthalpie de réaction. Il s'agit de la variation d'enthalpie du système lorsque la réaction avance d'une mole à pression et température constante.

Si la réaction a lieu dans un système adiabatique (par exemple dans un vase de Dewar), alors on a :

$$C_p dT = -\Delta_r H d\xi \quad (4)$$

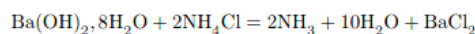
Si $\Delta_r H$ est négatif, la température monte : la réaction est exothermique. A l'inverse, si $\Delta_r H$ est positif, alors la réaction est endothermique : la température diminue.

Expérience Qualitative :

Par exemple, revenons sur l'expérience de l'hydroxyde de **baryum** que l'on avait fait au début de cette leçon. On a les données suivantes

| Composé | $\Delta_f H^\circ / \text{kJmol}^{-1}$ |
|---|--|
| $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ | -3345 |
| $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$ | -314 |
| $\text{NH}_3_{(g)}$ | -46 |
| $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ | -859 |
| $\text{BaCl}_2_{(s)}$ | -1460 |

et la réaction est donnée par



ce qui donne, en appliquant la formule, un $\Delta_r H^\circ = 164 \text{ kJmol}^{-1}$. La réaction est donc bien endothermique !

Ainsi, on vient de comprendre que l'essentiel des mesures des thermodynamiciens pour la réaction chimique vont chercher à déterminer des $\Delta_f H^\circ$. Dans la deuxième partie de cette leçon, on va voir comment cela peut être fait expérimentalement, à travers deux méthodes.

État standard et enthalpie de formation standard

Comme l'enthalpie est une fonction d'état, elle ne dépend pas de l'histoire (du chemin) parcouru par le système pour passer d'un état à un autre.

L'idée est donc de définir pour chaque élément chimique un état standard : l'état le plus stable à température ambiante. Par exemple pour l'oxygène, l'état standard sera le dioxygène gazeux. Pour le carbone, ce sera le graphite solide. Pour le fer, ce sera un réseau cristallin fer α , etc...

Toutes les autres espèces sont caractérisées par leurs enthalpie de formation, qui sont les énergies de réactions fictives partant d'élément dans leurs état standard et produisant l'espèce recherchée.

Par exemple pour l'eau, $\frac{1}{2}O_{2(g)} + H_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(l)}$, $\Delta_f H^0 = -285.8 \text{ kJ/mol}$.

Approximation d'Ellingham

On peut se demander ce qu'il se produit si on s'écarte des conditions de température standard. En effet, si l'utilisation de l'enthalpie implique que la pression reste constante, ce n'est pas le cas de la température. Hors, à priori, rien n'indique de les enthalpies de réactions et de formations ne varient pas avec la température.

L'approximation de Ellingham consiste justement à considérer que, sur une plage de température suffisante, $\Delta_r H(T) = \Delta_r H^0$.

Loi de Hess

Comme le chemin n'importe peu, on peut calculer l'enthalpie standard (c'est à dire l'enthalpie de la réaction dans des conditions standard de température et de pression) de n'importe quelle réaction de la façon suivante :

$$\Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i \quad (5)$$

C'est la somme, pondérée par les coefficients stoechiométriques, des enthalpies standards de formation des différentes espèces de la réaction. On fait comme si les réactifs se retransformaient en éléments dans leurs états standards, puis que ces éléments se recombinaient pour former les produits de la réaction. Bien évidemment, ce n'est pas ce qu'il se passe en réalité, mais cela n'importe peu : en ce qui concerne l'enthalpie, ce n'est pas le voyage qui compte mais bien la destination. C'est principe que nous appelons la loi de Hess.

Détermination d'une enthalpie standard de réaction

Réaction dans une enceinte adiabatique

Comment mesurer expérimentalement une enthalpie standard de réaction ? Simple, on se mettant dans un récipient adiabatique (vase de Dewar) et en mesurant la variation de température !

On réalise l'expérience "Etude calorimétrique de la réaction de l'acide phosphorique avec l'eau, du TP "thermo 3". Attention toutefois : pour agiter dans le vase de Dewar, il faut un agitateur puissant pour entraîner l'olive dans le vase. Il peut être préférable d'utiliser une réaction plus simple que l'acide phosphorique (qui possède 3 acidité) : en effet si l'agitation n'est pas assez efficace, vous obtiendrez une courbe extrêmement vilaine. On peut prendre à la place de l'acide chlorhydrique. C'est moins impressionnant, mais bon.

$$\Delta_r H = \frac{(masse_{finale} solution + masse_{eneau} du vase Dewar) \times capacite_{massique} H_2O \times \Delta T}{\Delta \xi} \quad (6)$$

Température des flammes

On peut utiliser le premier principe pour connaître la température maximale des flammes produites par une réaction.

Le plus simple est la combustion du dihydrogène, qui produit de l'eau à l'état de vapeur. On a :

$$\Delta_r H^0 = -\Delta_f H(0.5O_{2(g)}) - \Delta_f H(0.5H_{2(g)}) + \Delta_f H(H_2O_{(g)}) = -0 - 0 + (-241.8) = -241.8 \text{ kJ/mol} \quad (7)$$

Ainsi, en l'absence de tout transfert thermique, une mole de vapeur d'eau gagne 241.8 kJ d'énergie sous forme d'agitation thermique. La capacité thermique molaire de la vapeur d'eau est de 36.2 J/K/mol. La capacité thermique du diazote de l'air est, lui de 28.7 J/K/mol. Ainsi, la consommation d'une demi mole d'oxygène va produire une mole

d'eau et 241.8kJ qui vont chauffer une mole d'eau et 2 mole d'azote (il y a quatre fois plus d'azote que d'oxygène dans l'air. On obtient donc une température maximale de la vapeur d'eau :

$$\Delta T_{max} = \frac{\Delta_r H^0}{1 \times c_p(H_2O) + 2 \times c_p(N_2)} = 2580K \quad (8)$$

Si la combustion a lieu dans un air à 300K, la température maximale de la flamme sera de 2880K.

La méthode de la mesure de la température des flammes peut être utilisée pour estimer les enthalpie de combustion.

Conclusion

Nous avons vu le lien entre énergie et chimie. En particulier certaines réactions vont dégager de l'énergie, tandis que d'autre vont en absorber.

La question suivante que nous pourrions nous poser, c'est pourquoi certaine réaction se produise dans le sens exothermique, tandis que d'autre se produise dans le sens endothermique.

En thermodynamique, c'est le second principe qui donne le sens dans lequel se produisent les transformation. Dans une prochaine leçon, nous verrons comment appliquer le second principe aux réactions chimiques, ce qui nous permettra de trouver le lien entre équilibre chimique et grandeur thermodynamique.