

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

Niveau : CPGE

Pré-requis: Premier principe, Calorimétrie, Réactions acide-base

Bibliographie:

[1] Le compagnon

[2] Ellipse PC/PC*

Cours:

<https://martinbourhis.monsite-orange.fr/file/92d62a72aa49ba27e6da7add31f80893.pdf>

<http://www.klubprepa.fr/Site/Document/ChargementExtrait.aspx?IdDocument=3734> (dernier page)

<http://physiquepcsimoreggia.hautetfort.com/media/00/02/2271001247.pdf>

Introduction:

La thermochimie est l'application des principes de la thermodynamique à la chimie. Dans cette leçon, on ne traite que de l'application du premier principe à l'étude des réactions chimiques. Cela permet de décrire les différentes conversions possibles entre énergie chimique et d'autres formes d'énergie, principalement l'énergie thermique (mais aussi l'énergie électrique, cf. étude des piles). Certaines réactions consomment de l'énergie thermique ou en génèrent. On distingue les réactions exothermiques des réactions endothermiques. La conversion entre énergie chimique et énergie thermique nécessite l'introduction de l'enthalpie de réaction. On montre que son calcul à partir de tables de données nécessite d'introduire la notion d'état standard d'un constituant et les grandeurs associées à cet état.

I - Description thermodynamique d'une réaction chimique

1) Rappel : 1er principe de la thermodynamique

[1]

Au cours d'une transformation, la variation d'énergie interne (U : fonction d'état extensive) du système est égale à l'énergie reçue sous forme de travail W et de chaleur Q :

1er principe de la thermodynamique : $\Delta U = W + Q$

soit pour une transformation élémentaire $dU = \delta W + \delta Q$

Le premier principe est un principe de conservation.

(A savoir : cet énoncé n'est valable que si la variation d'énergie mécanique du système est nulle, et pour un système fermé).

On définit l'enthalpie $H = U + PV$: fonction d'état avec T et P des paramètres d'états.

→ Choix de traiter l'ensemble des notions suivantes avec l'enthalpie mais valables pour l'ensemble des grandeurs thermodynamiques extensives relatives à un système : U , G , S ..
On utilise souvent H en chimie car souvent les paramètres d'états sont T et P .

2) Etat standard

[1]

L'état standard d'un constituant physico-chimique à une température T est un état particulier de ce constituant à la pression standard $P^\circ=1$ bar. L'état standard dépend donc de la température.

- Constituant gazeux = état du gaz pur, considéré comme un GP.
- Constituant en phase condensé (liquide ou solide, pur ou en mélange) = état de ce constituant pur dans le même état (solide ou liquide).
- Soluté : $C=C^\circ=1\text{mol/L}$: se comporte comme si il était dilué infiniment (soluté parfait).

Exemple: [1]

(L'étude de l'évolution d'un système physico-chimique réel se fera toujours en chimie par comparaison avec un système fictif associé, dit système standard. Pour pouvoir bâtir des tables de données, on a défini pour chaque constituant du système un état standard.)

3) Enthalpie de réaction

[1]

On considère un système physico-chimique : ensemble de constituants chimiques dans des états physiques donnés, susceptibles d'évoluer par des réactions chimiques : $\sum \nu_i A_i = 0$ avec les paramètres d'états : T, P et n_i . Alors on a :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{i \neq j}} dn_i$$

(avec $\left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{i \neq j}}$ enthalpie molaire partielle.)

Or $dn_i = \nu_i d\xi$, on peut définir l'enthalpie de réaction (en J/mol) : $\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, P}$

On parle aussi d'enthalpie standard de réaction : $\Delta_r H^\circ$. On associe au système réel un système standard, où tous les constituants sont dans leurs états standards. Elle ne dépend que de T, car $P=P^\circ$ et les composés sont purs dans leur état standard.

(https://www.eleves.ens.fr/home/hroussil/Plans/plans_lecon_chimie.pdf)

Approximation d'Ellingham : $\Delta_r H^\circ(T) \approx \Delta_r H^\circ(298\text{K})$

Enfin, on admet que pour les constituant étudiés, on a $\Delta_r H = \Delta_r H^\circ$
(Plus de détails [1])

[1] Loi de Kirchhoff

II - Application : étude des transferts thermiques

1) Transfert thermique en réaction monobare monotherme

[2]

Un réacteur monobare est un système réactif fermé qui échange du travail avec un réservoir extérieur de pression constante P_{ext} avec lequel il est en équilibre dans l'état initial et dans l'état final : $P_i = P_f = P_{\text{ext}}$. Si le volume du système varie de ΔV entre ces 2 états, le travail reçu par le système de la part du réservoir de pression est $W_p = -P_{\text{ext}} \Delta V$.

Un réacteur monotherme est un système réactif, qui échange de l'énergie thermique avec un thermostat extérieur de température T_{ext} , avec lequel il est en équilibre dans l'état initial et dans l'état final $T_i = T_f = T_{\text{ext}}$.

→ Sous l'hypothèse que la transformation est monotherme et monobare et que chaque espèce chimique dans le réacteur est dans son état standard, la variation d'enthalpie du système est $\Delta H = \xi \Delta_r H^\circ$ où ξ est l'avancement de la réaction.

Si l'échange énergétique autre que le travail des forces de pression est uniquement thermique, alors $\Delta H = Q_p = \xi \Delta_r H^\circ$

Le signe de $\Delta_r H^\circ$ décrit ainsi l'échange thermique entre le réacteur et le milieu extérieur dans les conditions monobare ($P = P^\circ$) et monotherme :

Si $\Delta_r H^\circ > 0$: la réaction est endothermique : transfert de chaleur reçu par le système

Si $\Delta_r H^\circ < 0$: la réaction est exothermique : transfert de chaleur cédé par le système

Sinon elle est athermique.

Remarque : Dans les conditions isobare et isotherme, plus contraignante que monobare et monotherme, le bilan est le même!

2) Détermination expérimentale d'une enthalpie standard de réaction par calorimétrie

Un calorimètre est un système isolé donc adiabatique à l'intérieur duquel les transformations effectuées s'accompagnent donc d'un bilan thermique nul. Pratiquement, un calorimètre est un récipient dont les parois de verre argentées sont doubles : on a soigneusement fait le vide entre les 2 parois de verre avant de souder l'orifice par lequel on faisait le vide. L'absence de matière (vide) empêchant la conduction de la chaleur, les pertes thermiques à travers la paroi sont très faibles.

Protocole n°1 : Détermination de la valeur en eau du calorimètre (en préparation)
(Condition expérimentale : isobare)

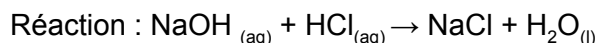
Méthode des mélanges:

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_{\text{calo}} = Q_p = 0$$

$$m_1 \cdot c_{\text{eau}} (T_3 - T_1) + m_2 \cdot c_{\text{eau}} (T_3 - T_2) + m_{\text{calo}} \cdot c_{\text{eau}} (T_3 - T_1) = 0$$

$$m_{\text{calo}} = -m_2 (T_3 - T_2) / (T_3 - T_1) - m_1$$

Protocole n°2 : Détermination d'une enthalpie standard de réaction



-Tableau d'avancement

(Condition expérimentale : isobare)

Méthode des mélanges:

$$\Delta H = Q_p = 0 = Q_{\text{réaction}} + Q_{\text{eau}} + Q_{\text{calo}}$$

$$\Delta H = Q_p = C_{\text{eau}} (m_{\text{eau}} + m_{\text{calo}}) (T_f - T_i) + \xi \Delta_r H^\circ = 0$$

$$\Delta_r H = C_{\text{eau}} (m_{\text{eau}} + m_{\text{calo}}) (T_f - T_i) / (C_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}})$$

Comparer à la valeur tabulée : 57,0 kJ/mol
(Sachant qu'il y a une incertitude sur la température)

Remarques: Ne pas faire les calculs avec les $\Delta_r H^\circ$ car on ne les a pas encore vu, déterminer la capacité thermique du calorimètre en préparation.

III - Calcul de l'enthalpie standard de réaction : loi de Hess

1) Etat standard de référence

[1]

L'état standard de référence d'un élément chimique à une température T est l'état standard du corps simple (constitué de cet élément chimique) le plus stable, dans son état physique le plus stable à cette même température.

(On remarque que cette définition concerne un élément chimique et non un constituant physico-chimique, parler d'état standard de référence de l'eau n'a aucun sens!)

L'état standard de référence d'un élément chimique correspond à l'état standard d'un constituant particulier, contrairement à la définition de l'état standard d'un constituant physico-chimique, la stabilité intervient!

Exemple : Etain (cas simple)

Exceptions : -Quelle que soit la température, pour les éléments H,N,O, F et Cl, l'état standard de référence est l'état standard du composé diatomique gazeux (jamais liquide).
-Quelle que soit la température l'état standard de référence du carbone est l'état standard du carbone graphite.

2) Enthalpie standard de formation

On appelle enthalpie standard de formation d'un constituant physico-chimique $\Delta_f H^\circ$, l'enthalpie standard de réaction associée à la réaction de formation du constituant considérée à la même température à partir des éléments le constituant pris dans leur état de référence.

La grandeur standard de formation d'un corps simple est nulle si l'état physique du corps simple correspond à l'état le plus stable à la température considérée, soit si il est pris dans son état de référence.

Exemple

3) Loi de Hess

Si une réaction chimique est une combinaison linéaire d'un ensemble de réactions, alors les grandeurs de réaction vérifient la même combinaison linéaire.

Application de la loi de Hess : [1] p.434

Conclusion:

On a seulement fait des bilans d'énergie : pour aller plus loin et voir quel est le sens spontané d'évolution d'une réaction chimique, il faut appliquer le second principe. Cela nous

amènera à définir les entropies standard de réaction et à étudier l'objet central en thermochimie : l'enthalpie libre standard.

Remarques:

- Toute grandeur standard ne dépend que de T.
- Il faut être soigneux dans l'écriture au tableau, écrire toutes les dépendances, standard ou pas, réaction, formation etc..

Questions:

- Loi kirchhoff [1] +
http://uel.unisciel.fr/chimie/chimther/chimther_ch03/co/apprendre_ch3_13.html
- Energie liaison
http://uel.unisciel.fr/chimie/chimther/chimther_ch03/co/apprendre_ch3_14.html
- 2nd principe appliqué à la chimie
http://uel.unisciel.fr/chimie/chimther/chimther_ch04/co/apprendre_01.html
- Cycle thermo
- Méthodes calorimétrique
<http://remy.duperray.free.fr/page30/page41/files/TP-Calorimetrie-Cp.pdf>

LES PROTOCOLES

Protocole n°1 : Détermination de la masse en eau du calorimètre

Matériels:

- Eau
- Calorimètre

Manipulation:

- Mesurer précisément $m_1 = 50$ g d'eau du robinet (pipette jaugée de 50 mL ou balance) et transvaser dans le calorimètre.
- Ajouter un barreau aimanté et régler l'agitation magnétique (modérée et aussi constante que possible).
- Prélever une quantité d'eau du robinet (> 50 mL) et la faire chauffer sur la plaque chauffante jusqu'à une température d'environ 50 °C.
- Prélever exactement $m_2 = 50$ g de cette eau chaude.
- Introduire le thermomètre dans le calorimètre, régler l'agitation magnétique et noter la température T_1 une fois celle-ci stabilisée.
- Noter la température T_2 de l'eau chaude et la verser dans le calorimètre.
- Noter la température T_3 à l'équilibre thermique.

Protocole n°2 : Détermination d'une enthalpie standard de réaction

- https://www.lachimie.org/docs/cal4_neutralisation_naoh_aq_par_hcl_aq.pdf
- <https://www.lachimie.org/video.php?id=25&video=determination-de-l-enthalpie-de-neutralisation-de-naoh-aq-par-hcl-aq>

Matériels:

- Calorimètre
- Thermomètre

-Agitateur

Substances chimiques:

-Eau

-Acide chlorhydrique HCl à 2 mol/L

-Soude NaOH à 2 mol/L

Manipulation:

-On mesure la température au début.

-Le calorimètre contient au départ 85g d'eau et 10 mL d'HCl.

-On y ajoute 10 mL de NaOH.

-On mesure la température finale

Remarques : Attendre que la température soit bien stabilisée.