

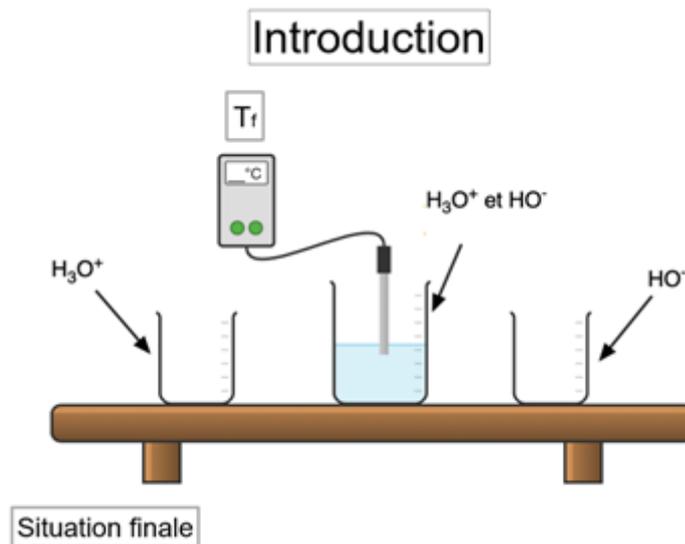
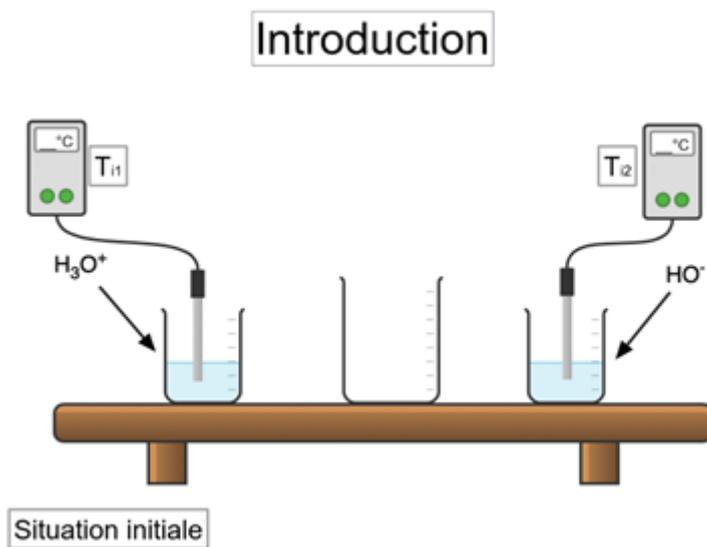
Application du premier principe de la thermodynamique à la réaction chimique

Niveau : CPGE

Prérequis : premier principe, différentielles de l'énergie, réactions acides-bases, réaction de combustion, opérateur de Lewis

Introduction

Une réaction chimique provoque des ruptures et des formations de liaisons chimiques. L'utilisation de la conservation de l'énergie permet de comprendre les effets thermiques d'une réaction chimique. Prenons par exemple la réaction entre les ions HO^- et les ions H_3O^+ . Expérience :



On constate une hausse de température : la réaction libère de l'énergie thermique (c'est pour ça qu'il faut manipuler les produits ménagers avec précaution). L'expérience précédente montre que les réactions acido-basiques (qu'on connaissait déjà et que l'on a déjà appris à caractériser) ont une propriété que l'on ne peut pas expliquer encore avec les outils que l'on possède. Dans les conditions usuelles (transformations monobares), la fonction thermodynamique adaptée pour décrire les transferts thermiques est l'enthalpie H.

I Premier principe en thermochimie

En chimie, on travaille dans des conditions monobares : $P_i = P_f = P_{\text{ext}}$. L'enthalpie H dépend de la température, la pression et des quantités de matière des espèces. Mais il n'est pas facile de travailler avec l'ensemble des quantités de matière, donc on va travailler avec l'avancement. En effet, il existe une relation simple entre les quantités de matière et l'avancement. Donc on peut travailler avec l'avancement à conditions de connaître les quantités de matière initiales (ce qui est le cas).

$H(T, P, \xi)$

1) Enthalpie de réaction

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

On définit alors l'enthalpie de réaction : $\Delta_r H(T, P) = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{P,T}$, Il s'agit d'une grandeur intensive, qui ne dépend pas des quantités de matière. Pour une transformation monobare et monotherme, on peut écrire : $H(T, P, \xi) = \Delta_r H(T, P) d\xi$. Donc entre un état 1 et un état 2 :

$$\Delta_{1 \rightarrow 2} H(T, P, \xi) = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \Delta_r H(T, P) d\xi = \Delta_r H(T, P) (\xi_2 - \xi_1), \text{ en général, } \xi_1 = 0 \text{ donc :}$$

$$\Delta_{1 \rightarrow 2} H(T, P, \xi) = \Delta_r H(T, P) \xi$$

Attention à la signification des Δ !

Par application du premier principe : $\Delta_{1 \rightarrow 2} H(T, P, \xi) = Q_{1 \rightarrow 2} = C_p \Delta T$

On a donc dans ce cas le lien entre l'enthalpie et la température. On peut mesurer la température et donc remonter à H (physique), ou bien on peut mesurer $\Delta_r H(T, P)$ (chimie).

Pour $\xi > 0$, si $\Delta_r H < 0$ alors le système perd de l'énergie et si $\Delta_r H > 0$ alors le système reçoit de l'énergie.

2) Réaction de formation

États standards de référence :

L'état standard de référence d'un composé à la température T est l'état standard du corps pur le plus stable thermodynamiquement à la température T et à la pression P^0 .

Réaction de formation :

On appelle réaction de formation à la température T d'un composé physico-chimique A la réaction de synthèse d'une mole de ce composé à partir de ses éléments constitutifs pris dans leur état standard de référence. Le coefficient stœchiométrique de A est choisi égal à 1.

Ex : formation de $\text{CO}_{2(g)}$

3) Loi de Hess

Enthalpie standard de formation :

On appelle enthalpie standard de formation d'un composé physico-chimique A dans son état standard à T, notée $\Delta_f H_A^\circ$ l'enthalpie de réaction standard de la réaction de formation de ce composé.

Par définition, l'enthalpie standard de formation d'un élément pris dans son état standard de référence est nulle.

Ex : $\Delta_f H^\circ(\text{O}_{2(g)}) = 0$

- $\Delta_r H^\circ < 0$: réaction exothermique
- $\Delta_r H^\circ = 0$: réaction athermique
- $\Delta_r H^\circ > 0$: réaction endothermique

Loi de Hess :

Pour une réaction quelconque, l'enthalpie standard de réaction s'exprime en fonction des enthalpies standard de formation des réactifs et produits via la loi de Hess :

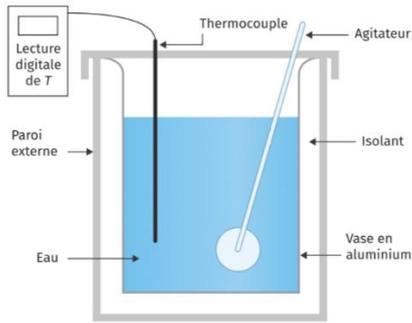
$$\Delta_r H^\circ(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ(T)$$

Ex : combustion de l'éthane

On va maintenant voir comment mesurer l'enthalpie de réaction.

II Mesure de $\Delta_r H$ par calorimétrie

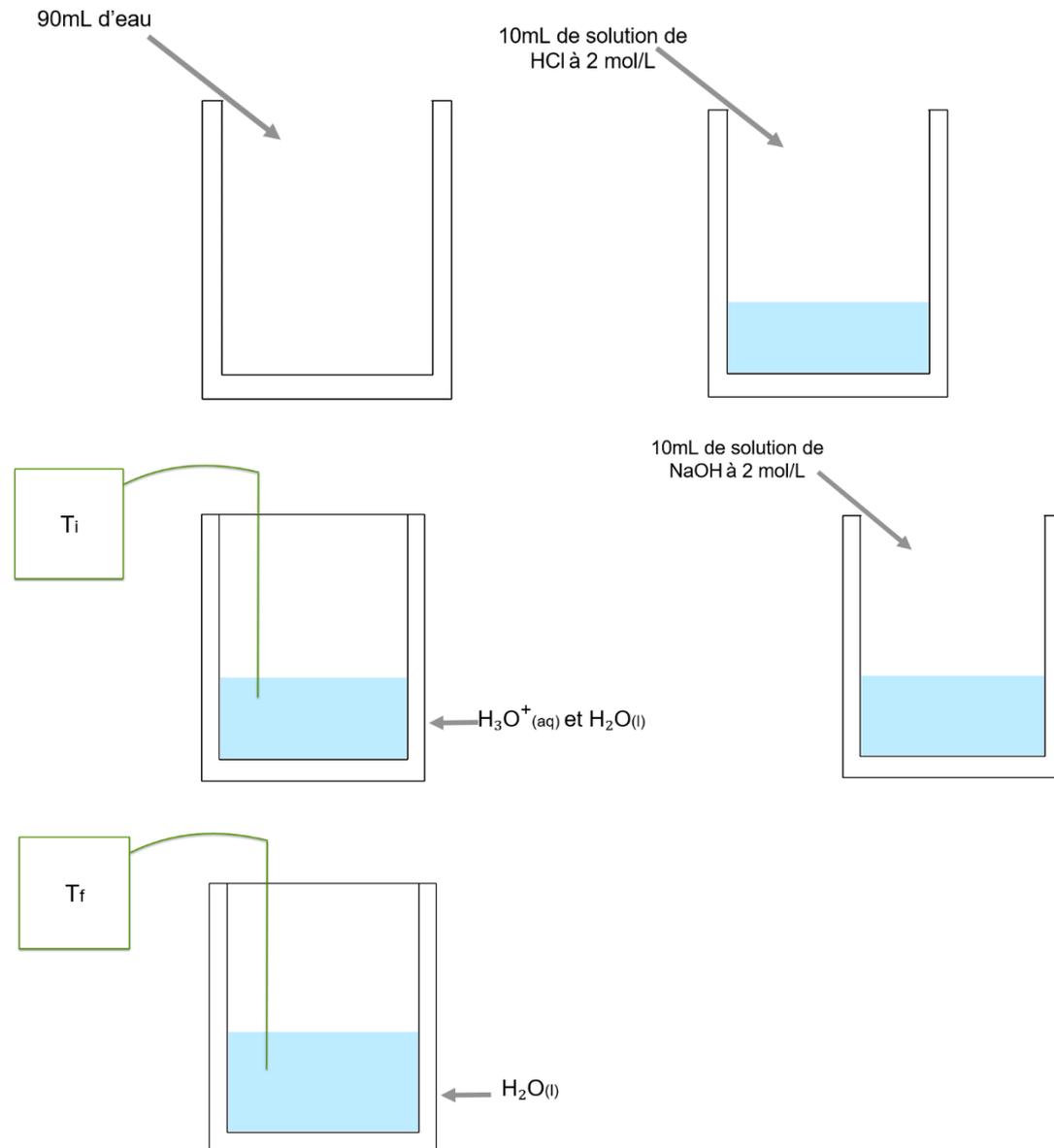
1) Principe de la mesure



On doit d'abord trouver la masse en eau du calorimètre (masse d'eau fictive qui aurait la même capacité thermique que le calorimètre).

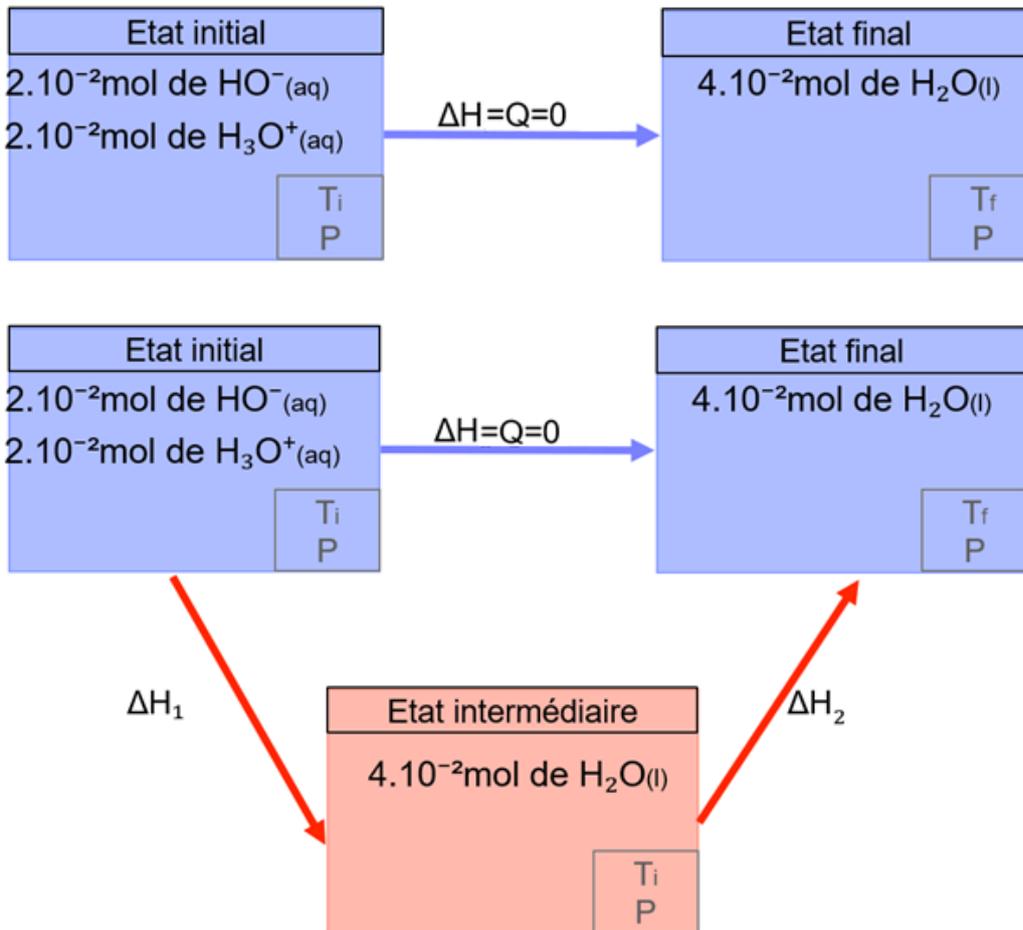
On verse 100g d'eau à la température T_1 dans un calorimètre. On verse ensuite 100g d'eau à la température $T_2 > T_1$. La température à l'équilibre est T_f .

$$Q_1 + Q_2 = (m_1 + \mu)c_{eau}(T_f - T_1) + m_2c_{eau}(T_f - T_2) = 0, \text{ on en déduit } \mu.$$



2) Exploitation de l'expérience

L'enthalpie est une fonction d'état, on peut donc la décomposer en plusieurs étapes et créer un chemin fictif :



$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$$

$$\Delta_r H^\circ \xi + C_p(T_f - T_i) = 0, \text{ avec } C_p = n_{eau} M_{eau} c_{eau}$$

On en déduit $\Delta_r H^\circ$.

$\Delta_r H^\circ < 0$: la réaction est exothermique, elle libère de l'énergie

Espèce	$\Delta_f H^\circ$ (à 298,15K)
H ₃ O ⁺ (aq)	-285,8 kJ/mol
HO ⁻ (aq)	-230,0 kJ/mol
H ₂ O(l)	-285,8 kJ/mol

Valeur théorique : $\Delta_r H^\circ = -55,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Conclusion

Lors d'une réaction chimique, il y a souvent variation de température. Si cette variation est trop brutale, on peut considérer qu'elle se fait de manière adiabatique. On distingue la température de flamme, qui est la température atteinte par une réaction adiabatique à pression constante, de la température d'explosion, qui est la température atteinte par une réaction adiabatique à volume constant. On a vu qu'on pouvait appliquer le premier principe à la réaction chimique et obtenir des informations sur les échanges thermiques pour une réaction donnée. Mais cela ne permet pas de prédire l'évolution du système. Il faudrait utiliser le second principe pour trouver un critère d'évolution.

Bibliographie

-Tout en un chimie PCSI, H Prépa

-Chimie générale expérimentale

Questions

- Différence entre état standard et état de référence ?
 - ➔ État standard : $C = C^\circ$ et $P = P^\circ$, état de référence : convention
- Comment expliquer simplement qu'il y a des réactions exothermiques et d'autres endothermiques ?
 - ➔ Il y a de l'énergie dans les liaisons. Quand on passe d'un état fortement lié vers un état faiblement lié, de l'énergie est libérée. Quand athermique, les liaisons sont à peu près les mêmes dans les produits et les réactifs.
- Exemple de réaction endothermique ?
 - ➔ Dissolution du sel dans l'eau
- Comment on obtient les enthalpies de formation ?
 - ➔ On les calcule avec les énergies de liaison
- Comment obtenir la température de flamme en regardant une flamme ?
 - ➔ Avec sa couleur, méthode spectroscopique