

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

**Armel JOUAN, Géraud DUPUY**

May 25, 2021

**Niveau : CPGE**

**Prérequis :**

- Premier principe de la thermodynamique
- Fonctions d'état (énergie interne, enthalpie)
- Capacité calorifique à pression constante
- Etat standard de référence
- Grandeur instantanée et standard de réaction
- Réactions acido-basiques, de combustion, de dissolution

## **Introduction**

Réaliser la manip (1), montrer que la réaction est exothermique (terme déjà vu au lycée). Dans cette leçon, on va en préciser un peu plus la signification en appliquant le premier principe de la thermo à l'étude de la réaction chimique.

# 1 Premier principe et enthalpie de réaction

## 1.1 Enthalpie de réaction

- Pour une réaction monobare, le premier principe donne (avec  $Q$  : quantité de chaleur reçue par le système) :

$$\Delta H = Q$$

L'enthalpie est la grandeur adaptée à la description thermodynamique transformation chimique.

- De plus, l'énergie du système semble dépendre de l'avancement. On peut donc différentier  $H(T, P, \xi)$  comme :

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

- On définit  $\Delta_r H(T, P, \xi) = \left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, P}$ . C'est une grandeur intensive. Dans la suite, on fera l'approximation  $\Delta_r H(T, P, \xi) \simeq \Delta_r H^0(T)$  pour les phases condensées (approximation des mélanges idéaux).

Dans le cas d'une réaction monobare et monotherme (à T, P constantes donc, cas expérimental classique en chimie), on a donc :

$$\begin{aligned} dH(T, P, \xi) &= \Delta_r H(T, P, \xi) d\xi \simeq \Delta_r H^0(T) d\xi \\ \Delta H_{1 \rightarrow 2}(T, P) &= \int_{\xi_1}^{\xi_2} \Delta_r H^0(T) d\xi = \Delta_r H^0(T) (\xi_2 - \xi_1) \end{aligned}$$

## 1.2 Variation de température du système

Le premier principe donne toujours :  $\Delta H_{1 \rightarrow 2}(T, P, \xi) = Q_{1 \rightarrow 2}$ . On peut donc réécrire :

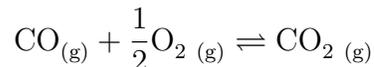
$$Q_{1 \rightarrow 2} = \Delta_r H^0(T) (\xi_2 - \xi_1)$$

Si  $\xi_2 - \xi_1 > 0$ , on a alors :

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

### 1.3 Loi de Hess

- Problème : il n'y a pas d'origine fixée des enthalpies ; on ne peut que calculer des variations de ces grandeurs.
- **Sur diapo** : Rappel de la définition d'état standard de référence
- Définition réaction de formation, exemple pour  $CO_{(g)}$  et  $CO_2 (g)$ .
- Définition d'enthalpie standard de réaction de formation
- H étant une variable d'état, ses variations ne dépendent que de l'état initial et de l'état final ; on peut donc décomposer une réaction comme une combinaison linéaire de réactions d'enthalpie connues : les réactions de formations.
- Exemple avec cycle thermo :



Aboutir à la loi de Hess pour cet exemple en faisant apparaître les réactions de formation données plus tôt.

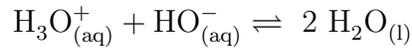
- Donner la loi de Hess dans le cas général (in fine, on utilise que H est une fonction d'état, et on décompose donc la réaction en un CL d'autres réactions, ici es réactions de formation des espèces mises en jeu) :

$$\Delta_r H(T, P) \simeq \Delta_r H^0(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0(T)$$

**Transition** : On va désormais s'attacher à déterminer l'enthalpie d'une réaction.

## 2 Détermination d'une enthalpie de réaction

On traite ici l'exemple de la réaction :



### 2.1 Calcul à partir de valeurs tabulées

- On applique la loi de Hess à cette réaction (donner les valeurs **sur diapo**, cf [1])
- On aboutit à la valeur attendue de  $\Delta_r H^0 = -55 \text{ kJ/mol}$

### 2.2 Mesure expérimentale de $\Delta_r H$

- Réaliser la manip (2)

**Transition : on a vu comment calculer et mesurer une enthalpie de réaction, appliquons désormais ces connaissances à une application : les poches de froid.**

## 3 Calcul d'une température de flamme [2],[3],[4]

- Définir une température de flamme
- Faire le cycle thermo en décomposant la réaction (supposée adiabatique à pression constante) en une transfo isotherme suivie d'un échauffement/refroidissement du mélange final (tracer le chemin fictif dans un diagramme  $(T, \xi)$ )
- Aboutir à la valeur de la température de flamme pour la dissolution du nitrate d'ammonium, conclure sur l'application aux poches de froid.
- Remarques :
  - Connaître la différence entre température de flamme adiabatique et température d'explosion adiabatique.
  - Etre capable d'expliquer pourquoi la température de flamme qu'on calcule est plus élevée que celle attendue (limites des hypothèses d'Ellingham, etc...)

## Conclusion

Ouverture vers les notions de la LC22 et le sens d'évolution du système : nécessité du 2e principe.

# Manipulations, Ressources

## 4.1 Mélange de $H_3O^+$ et $HO^-$ .

Objectif : Montrer que la réaction est exothermique.

Produits	Matériel
solution d'acide chlorhydrique HCl à 2 mol/L	thermomètre
solution de hydroxyde de sodium NaOH à 2mol/L	

En préparation :

- ✓ Préparer un bécher contenant  $HO^-$  et un bécher contenant  $H_3O^+$
- ✓ Prévoir un thermomètre, du papier absorbant et de l'eau distillée pour nettoyer le thermomètre.

En direct :

- ✓ Relever la température dans chacun des béchers (normalement ils doivent être à des températures proches)
- ✓ Mélanger les deux béchers et relever la température
- ✓ Noter éventuellement les différentes températures sur une feuille pour les questions.

Figure 1: Manip (1)

## 4.3 Enthalpie standard de réaction pour la réaction entre $H_3O^+$ et $HO^-$ .

Objectif : Mesurer l'enthalpie standard de réaction de la réaction entre  $H_3O^+$  et  $HO^-$ .

Produits	Matériel
solution d'acide chlorhydrique HCl à 2 mol/L	thermomètre
solution de hydroxyde de sodium NaOH à 2mol/L	calorimètre

En préparation :

- ✓ Mettre 90mL dans le calorimètre.
- ✓ Mettre 10mL de solution de chlorure de sodium à 2mol/L dans le calorimètre.
- ✓ Noter la température quand elle est stable.
- ✓ Ajouter 10mL de la solution d'hydroxyde de sodium à 2 mol/L dans le calorimètre.
- ✓ Agiter et noter la température la plus haute atteinte par le mélange.
- ✓ Calculer l'enthalpie standard de réaction et évaluer les incertitudes.

En direct :

- ✓ Refaire exactement ce qui a été fait en préparation.
- ✓ Calculer les incertitudes et comparer à la valeur tabulée  $\Delta_r H^\circ = -55.8kJ.mol^{-1}$

Figure 2: Manip (2), cf Cachau A-B p.129

## B.O. MP-PSI

Notions et contenus	Capacités exigibles
<b>1. Application du premier principe à la transformation physico-chimique</b>	
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.  Enthalpie standard de dissociation de liaison.	Déterminer l'enthalpie standard de réaction à l'aide de tables de données thermodynamiques et de la loi de Hess.  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.  <b>Mettre en œuvre une démarche expérimentale mettant en jeu des effets thermiques lors d'une transformation chimique.</b>

## Bibliographie

- 1 Tables de grandeurs standard :  
[http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/chimie/03/CHIM310B/pdf/chim310b\\_table1.pdf](http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/chimie/03/CHIM310B/pdf/chim310b_table1.pdf)
- 2 Manip de la poche de froid :  
<https://www.youtube.com/watch?v=kl07gxr6FSw>
- 3 Chimie PC/PC\* Tout en un, De Boeck
- 4 Température de flamme/d'explosion :  
[http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/chimie/01/03-Reaction\\_chimique/co/module\\_03-Reaction\\_chimique\\_23.html](http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/chimie/01/03-Reaction_chimique/co/module_03-Reaction_chimique_23.html)