

LC19 Application du premier principe de la thermodynamique

Dihya Sadi

Session 2021

Introduction

Niveau : CPGE

Pré-requis :

- Thermodynamique physique, notion d'enthalpie et d'énergie interne, premier principe
- Notion d'état standard

1 L'enthalpie de réaction

Quelques petits rappels sur la notion d'état standard (à voir si je le mets dans le coeur de la leçon sur slide ou si je le mets en pré-requis)

Le qualificatif standard impose uniquement la pression $P^\circ = 1\text{bar}$. L'état standard d'un constituant ne dépend ainsi pas que du constituant mais aussi de la température et du mélange dans lequel il est considéré.

L'état standard d'un constituant en phase condensée (solide ou liquide) à T correspond au corps pur de même formule chimique à T et P° dans le même état physique.

L'état standard d'un constituant appartenant à une phase gazeuse correspond au gaz parfait de même formule chimique, pur, à T et P° .

1.1 Modélisation du système chimique

Considérons la réaction générique suivante :

Sur slide

On suppose que chaque constituant appartient à un MIGP ou à une phase condensée pure. On va tenter d'exprimer les enthalpies et énergies internes dans ces cas particuliers.

MIGP

Le MIGP est le modèle que l'on va utiliser pour traiter une réaction chimique. On suppose que les interactions entre toutes les molécules sont négligeables, y compris entre molécules de constituants différents. Il vérifie donc l'équation d'état d'un GP :

$$n = \sum_i n_i$$

$$PV = nRT$$

On définit la fraction molaire et la pression partielle du constituant i :

$x_i = \frac{n_i}{n}$ et $P_i = x_i P$ avec $\sum_i x_i = 1$ et $\sum_i P_i = P$ de sorte que la pression partielle vérifie :

$$P_i V = n_i RT$$

La pression partielle du constituant i est la pression qu'aurait le gaz i s'il occupait seul le volume V à la température T .

Les interactions intermoléculaires étant absentes les différents constituants gazeux ne "se voient pas" et on peut écrire l'énergie interne de l'ensemble :

$$U = \sum_i n_i U_{mi}^{pur}(T)$$

Or d'après la première loi de Joule l'énergie interne d'un gaz parfait pur ne dépend que de la température donc finalement on peut confondre U pur avec U standard et écrire :

$$U = \sum_i n_i U_{mi}^o(T)$$

Exactement de la même manière pour l'enthalpie on peut écrire :

$$H = \sum_i n_i H_{mi}^o(T)$$

Phase condensée pure

De la même manière l'énergie interne et l'enthalpie d'une phase condensée pure dépend peu de la pression donc on peut confondre l'énergie interne et l'enthalpie molaire d'une réaction avec sa valeur standard à la même température de sorte qu'on peut écrire exactement la même chose :

$$U = \sum_i n_i U_{mi}^o(T)$$

$$H = \sum_i n_i H_{mi}^o(T)$$

Finalemment :

On utilise enfin l'extensivité de U et H pour un système polyphasé et on en déduit l'expression des enthalpies et énergies internes totales du mélange réactionnel, la somme s'étendant sur tous les constituants gazeux ou condensés :

$$U = \sum_i n_i U_{mi}^o(T)$$

$$H = \sum_i n_i H_{mi}^o(T)$$

On a mis en évidence deux paramètres importants de la réaction : l'avancement et la température. Etudions l'un et l'autre séparément

1.2 Variations des grandeurs énergétiques au cours d'une réaction à température constante

On reprends notre réaction générique et on fait un tableau d'avancement. On en déduit l'expression des variations de U et H au cours de la réaction :

$$\Delta U = \sum_{\text{produits}} \beta_i \xi U_{mi}^o(T) - \sum_{\text{réactifs}} \alpha_i \xi U_{mi}^o(T)$$

Pour alléger l'écriture on introduit plutôt les nombres stoechiométriques algébriques $\nu_i = \beta_i$ pour les produits et $\nu_i = -\alpha_i$ pour les réactifs de sorte qu'on peut écrire :

$$\Delta U = \sum_i \nu_i U_{mi}^o(T) \xi$$

Ce qui nous permet d'introduire les grandeurs standard de réaction :

$$\Delta_r U^o(T) = \sum_i \nu_i U_{mi}^o(T)$$

Ces grandeurs s'expriment en J/mol et correspondent aux variations de U et H par mole d'avancement à T fixé. De sorte qu'on peut écrire la variation de U et de H à T constant pour un avancement ξ :

$$\Delta U = \Delta_r U^o(T) \xi$$

Caractère endo ou exo

Pour une réaction chimique s'effectuant à T et P constants sous le seul travail des actions de pression s'écrit :

$$\Delta H = \Delta_r H^o(T) \xi = Q$$

Où Q est le transfert thermique reçu par le système.

- La réaction est **exothermique** si elle évacue un transfert thermique positif $Q < 0$ ie $\Delta_r H^o(T) < 0$
- La réaction est **endothermique** si elle absorbe un transfert thermique positif $Q > 0$ ie $\Delta_r H^o(T) > 0$

Le calcul de $\Delta_r H$ permet donc de savoir s'il faut fournir de l'énergie au système pour que la réaction ait lieu (réaction endothermique) ou s'il faut prendre des précautions à cause de la chaleur dégagée par la réaction (réaction exothermique).

Généralisation à des réactions en solutions L'étude énergétique des mélanges en solution condensée est assez délicate, on admettra donc simplement qu'on peut toujours écrire :

$$\Delta U = \Delta_r U^o(T)\xi$$

$$\Delta H = \Delta_r H^o(T)\xi$$

Expressions intéressantes car 1) elle fait apparaître directement le paramètre intéressant qui est l'avancement de la réaction, 2) les grandeurs standard de réaction sont tabulées.

Remarque : approximation d'Ellingham : si on n'a pas de changement d'état et qu'on reste sur une plage de température restreinte, $\Delta_r H$ ne dépend pas de la température.

1.3 Variations des grandeurs énergétiques avec la température

On a négligé l'influence de la température et c'est souvent possible grâce à l'approximation d'Ellingham mais de manière générale pour une réaction donnée on peut définir la capacité thermique standard à pression constante :

$$C_{pm,i}^o(T) = \frac{dH_{mi}^o}{dT}$$

On a ainsi :

$$H_{mi}^o(T_2) = H_{mi}^o(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_{pm,i}^o(T) dT$$

Dans le cas du modèle du MIGP, cette valeur ne dépend pas de la température. On a ainsi :

$$\Delta H_{mi}^o = C_{p,mi}^o \Delta T$$

De sorte qu'on peut écrire alors l'expression de la variation d'enthalpie associée à une variation de température seule :

$$\Delta H = \sum_i n_i C_{p,mi}^o \Delta T$$

En pratique on utilisera plutôt les grandeurs massiques qui nous donnent :

$$\Delta H = \sum_i m_i c_{p,i} \Delta T$$

2 Utilisation des tables thermodynamiques

2.1 Enthalpies standards données par les tables

2.1.1 Enthalpie standard de changement d'état

On donne les enthalpies standards de changement d'état associées aux réactions : (sur slide)

- $S \longrightarrow L$
- $L \longrightarrow G$
- $S \longrightarrow G$

2.1.2 Enthalpie standard de dissociation d'une liaison

2.1.3 Enthalpie standard de formation d'un corps

Etat standard de référence d'un élément

L'état standard de référence d'un élément à la température T est l'état standard du corps **SIMPLE** pris dans son état physique le plus stable à la température T considérée et à la pression $P^o = 1bar$

Quelques exemples sur slide.

Enthalpie standard de formation

L'enthalpie standard de formation $\Delta_f H^o(T)$ d'un corps à la température T est l'enthalpie standard de **LA** réaction formant **UNE MOLE** de ce corps à partir des corps **SIMPLES** dans leurs états standards de référence.

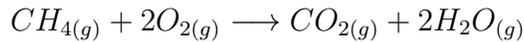
Exemples sur slide pour la formation du dioxyde de carbone et de l'eau.

2.2 Loi de Hess et application au calcul de ce que je vais faire après

On peut exprimer une enthalpie standard de réaction en fonction des enthalpies standards de formation selon la loi de Hess :

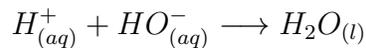
$$\Delta_r H^o(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^o(T)$$

Application : combustion du méthane



$$\Delta_r H^o = \Delta_f H_{CO_2}^o + 2\Delta_f H_{H_2O}^o - \Delta_f H_{CH_4}^o - 2\Delta_f H_{O_2}^o = -890,7 kJ/mol$$

Application : réaction entre un acide fort et une base forte



$$\Delta_r H^o(298K) = -55 kJ/mol$$

On peut remonter à cette valeur par l'expérience et c'est ce qu'on va voir tout de suite.

3 Applications

3.1 Notion de chemin fictif

Lors d'une transformation chimique on peut avoir variation de la température des constituants, mais aussi évolution de la composition chimique du système. Les deux paramètres, avancement et température, évoluent donc conjointement.

L'enthalpie étant une fonction d'état on peut construire un chemin fictif en faisant varier l'un après l'autre les paramètres d'études.

On peut alors décomposer la variation d'enthalpie en ses différentes contributions :

$$\Delta H = \Delta_r H^o(T) \Delta \xi + \sum (C_{p,i} m_i) \Delta T$$

On peut alors remonter à différentes informations intéressante comme l'enthalpie d'une réaction ou bien l'élévation de température dans un réacteur où l'on réalise des combustions d'hydrocarbures comme on va le voir tout de suite.

3.2 Application à la mesure expérimentale d'une enthalpie de réaction

La calorimétrie consiste à mesurer des chaleurs de réaction. Pour cela on effectue une réaction dans une enceinte adiabatique appelée calorimètre que vous avez peut être déjà vu. On maintient le calorimètre à l'équilibre de pression avec l'extérieur grâce à la petite ouverture qui est là. On est alors dans le cas d'une réaction adiabatique et isobare donc on va pouvoir appliquer ce qu'on vient de voir.

La méthode que je vais appliquer maintenant est valable si :

- La réaction se déroulant dans l'enceinte du calorimètre est unique
- La réaction est rapide pour pouvoir négliger les pertes thermiques
- La réaction est quantitative ou totale, de sorte à pouvoir facilement déterminer l'avancement final.

On considère le système suivant : enceinte du calorimètre adiabatique à l'équilibre de pression avec l'extérieur + mélange réactionnel considéré comme un MIGP dans lequel se déroule une réaction unique, rapide et quantitative.

Montrer le diagramme sur slide (ou bien le faire au tableau ?) : On part d'une température T_i . A la fin de la réaction l'intérieur du calorimètre atteint un état d'équilibre à la température T_f , l'avancement ayant varié d'une valeur $\Delta\xi$.

On voit bien que cette transformation est difficile à étudier car l'avancement et la température varient simultanément en influant tous les deux sur l'enthalpie du système. Comme H est une fonction d'état, sa variation est indépendante du chemin suivi : on peut décomposer la transformation réelle en deux transformations fictives chacune mettant en jeu l'un après l'autre chacun des paramètres. (Montrer sur slide toujours ou bien dessiner le schéma fictif au tableau)

On décompose la transformation en deux étapes :

- Etape 1 : Réaction chimie à température constante Variation d'avancement de la valeur initiale à la valeur finale à température T_i constante
 $\Delta H_1 = \Delta_r H(T_i) \Delta\xi$
- Etape 2 : Echauffement du système dans sa composition finale Variation de température de sa valeur initiale à sa valeur finale à avancement ξ_f constant (remarque : attention ici dans la somme on prends donc en compte UNIQUEMENT les composés qui sont présents à l'état final)
 $\Delta H_2 = (C_{p,cal} + C_{p,mel}) \Delta T = (\mu + m_{eau}) c_{eau} \Delta T$

Finalement :

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

$$\Delta_r H^o(T_i) = - \frac{(\mu + m_{eau}) c_{eau} \Delta T}{\Delta\xi}$$

On compare ensuite la valeur obtenue avec le calcul théorique plus haut de -55 kJ/mol.

Détermination de l'enthalpie de réaction entre un acide fort et une base forte

Matériel

-

Protocole

-

Remarque

Ici faire plusieurs mesures de calorimétrie, et faire des incertitudes de type A dessus. En faire une devant les examinateurs et l'ajouter au tableau de ce que j'ai fait en préparation. Faire un histogramme pour montrer la dispersion...

3.3 Application à l'industrie : détermination d'une température de flamme

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 peut alors définir deux températures particulières :

- la température de flamme qui est la température atteinte par une réaction adiabatique à pression constante
- la température d'explosion qui est la température atteinte par une réaction adiabatique à volume constant.

On souhaite estimer la température atteinte lors de la combustion du méthane dans l'air selon la réaction :



Attention il faut bien prendre en compte le fait qu'on est dans l'air donc on a 20 pourcents de O₂ mais aussi du N₂ à 80 pourcents.

La combustion se déroule dans un lieu limité de l'espace qu'on va appelé la flamme, en équilibre avec l'atmosphère environnante. C'est donc un processus monobare. On va avoir besoin de faire une approximation supplémentaire sur la nature des échanges énergétiques entre le système en réaction et le milieu extérieur : les réactions de combustion sont très rapides de sorte qu'on peut faire l'hypothèse que les échanges n'ont pas le temps de se faire entre le système en réaction (la flamme) et l'atmosphère environnante. Le processus est donc **adiabatique et monobare**.

Au cours du processus, les deux paramètres avancement et températures évoluent simultanément mais comme on vient juste de le voir on décompose la transformation réelle en deux transformations fictives :

- Première étape : Combustion complète de n moles de méthane à température constante

$$\Delta H_1 = \Delta_r H^\circ \Delta \xi_f = n_0 \Delta_r H^\circ$$
- Deuxième étape : Echauffement du mélange obtenu

$$\Delta H_2 = (nC_{pm}^\circ(CO_{2(g)}) + 2nC_{pm}^\circ(H_2O_{(l)}) + 8nC_{pm}^\circ(N_{2(g)}))(T_{eb} - T_i) = An_0(T_{eb} - T_i)$$

Et là attention parce que on a de l'eau et donc y a un moment ou elle va passer de liquide à gaz quand on va augmenter la température donc autre étape :
- Vaporisation de l'eau

$$\Delta_{vap} = 2n_0 l_{vap}(H_2O)$$
- Et on continue à chauffer jusqu'à la température finale

$$\Delta H_2 = (nC_{pm}^\circ(CO_{2(g)}) + 2nC_{pm}^\circ(H_2O_{(g)}) + 8nC_{pm}^\circ(N_{2(g)}))(T_f - T_{eb}) = Bn_0(T_f - T_{eb})$$

Processus adiabatique et monobare donc comme tout à l'heure $\Delta H = 0$ donc on a après quelques lignes de calculs pas drôles :

$$T_F \left(1 + \frac{B}{A}\right) = T_i + T_{eb} \left(\frac{B}{A} - 1\right) - \frac{2l_{vap}}{A} - \frac{\Delta_r H^\circ}{A}$$

On a les valeurs numériques :

- $T_i = 298K$
- $T_{eb} = 373K$
- $\Delta_r H^\circ = -890,7kJ/mol$
- $l_{vap}(H_2O) = 40,7kJ/mol$
- $A = 291J.mol^{-1}.K^{-1}$
- $B = 346J.mol^{-1}.K^{-1}$

Finalement à partir de méthane et d'air à température ambiante la température finale atteinte dans la flamme est donc autour de 1360 K. Cette valeur est extrêmement élevée et n'est pas atteinte. En effet la flamme est loin d'être adiabatique (heureusement puisqu'on peut se chauffer à une flamme) et les transferts thermiques vers l'atmosphère ne sont pas du tout négligeables. Toutefois ces conditions peuvent être obtenues en industrie.

Enfin on peut remarquer que le diazote n'a pas participé à la réaction mais a été échauffé comme les autres gazs présents, ce qui a pour effet de diminuer l'élévation de température puisque sa capacité thermique apparait au dénominateur. Le diazote joue ainsi le rôle de modérateur thermique. Ouverture sur les déplacements d'équilibres. Etude thermique à compléter avec le second principe.

4 Petits compléments

Démonstration du fait que $H_{mi}(T, P, \xi) = H_{mi}^o(T)$

$H_{mi}(T, P, \xi) = H_{mi}^{pur}(T, P)$ car pour un GP on n'a pas d'interaction entre les molécules et pour une phase condensée idéale les interactions sont les mêmes quelle que soit la molécule à côté.

$H_{mi}^{pur}(T, P) = H_{mi}^{pur}(T, P^o)$ car pour un GP on a la deuxième loi de Joule qui nous dit que $dH = cpdT$ indépendant de P et pour une phase condensée, on utilise le fait qu'elle est incompressible.

D'où le résultat :

Pour des gaz parfaits et des phases condensées idéales on a :

$$\Delta_r H^o = \Delta_r H(T, P, \xi)$$