

Application du premier principe de la thermodynamique à la chimie

Arnaud Dupont

6 juin 2021

Préambule

Leçon de niveau CPGE, on choisira la classe de PSI.

Prérequis : tout le premier principe en physique ; on ne fera que des rappels pour l'enthalpie, l'enthalpie libre, etc... Notion d'état standard. Profil énergétique d'une réaction (?). Loi de Nernst, oxydo-réduction, pile Daniell : on vire ! Ça relève davantage du second principe !

Manip-support. Détermination de l'enthalpie de dissociation du nitrate de potassium dans l'eau ; enthalpie de combustion d'un alcool (lampe à alcool + brûleur + canette remplie d'eau).

1 Introduction

En thermodynamique, on définit l'énergie d'un système de la manière suivante :

$$E = E_c + E_p + U$$

Avec E_c et E_p les énergies cinétique et potentielle macroscopiques, et U l'énergie interne du système, dont l'origine est essentiellement microscopique. U revêt une importance particulière en chimie puisqu'elle contient l'énergie des interactions chimiques (liaisons chimiques, etc.).

Le premier principe pose que l'énergie est une fonction d'état, et que l'énergie d'un système isolé se conserve au cours d'une transformation. Pour

un système fermé n'ayant pas d'énergie cinétique macroscopique et ne subissant pas de variation d'énergie potentielle (une situation très courante dans un laboratoire de chimie) :

$$\Delta U = Q + W$$

Or en chimie, les réactions chimiques sont telles que la majorité du temps, l'énergie interne du système varie avec la composition du mélange. On peut présenter un profil réactionnel très simple, et y repérer l'énergie d'activation qui n'a guère d'importance pour le moment, et montrer la différence d'énergie entre les états initial et final (je le sens pas trop ahaha mais il y a une figure sympa sur l'article wikipédia sur les combustions).

Cela signifie que lors d'une transformation chimique, la différence d'énergie entre les états final et initial peut conduire à des échanges de chaleur ou de travail avec l'extérieur. Nous allons essayer de nous intéresser à de tels transferts via quelques exemples.

2 Théorie générale

2.1 Grandeurs de réaction

On rappelle l'utilité des potentiels thermodynamiques usuels lors des calculs de transferts d'énergie pour certains types de transformations :

- Pour une transformation isobare, $\Delta H = Q$.
- Pour une transformation isobare et isotherme, $-\Delta G \geq W'$; et $-\Delta G = W'$ en conditions réversibles ; W' est le travail « utile » récupérable par le milieu extérieur (c'est l'opposé du travail reçu par le système!) (Voir Dunod : j'intègre pour détails) (On ne s'intéresse pas à cela ici, c'est trop second principe et trop brouillon)

Afin de quantifier les transferts d'énergie engendrés par une réaction chimique, il est pratique de définir une grandeur de réaction de la manière suivante :

$$\Delta_r X = \left(\frac{\partial X}{\partial \xi} \right)_{T,p}$$

Par exemple, l'enthalpie de réaction devient :

$$\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,p}$$

Et on peut ainsi évaluer la différence d'enthalpie entre deux instants 1 et 2 d'une réaction où l'avancement a progressé :

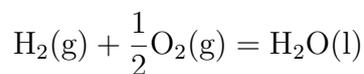
$$\Delta H = \int \Delta_r H d\xi$$

Le même raisonnement peut s'appliquer à d'autres grandeurs d'état comme l'énergie interne ou l'enthalpie libre.

2.1.1 Enthalpies standard ; combinaisons d'enthalpies

Enthalpie standard de réaction. L'enthalpie standard d'une réaction est l'enthalpie de la réaction réalisée à partir des réactifs en conditions standard à la température considérée. Dans les cas usuels (réactions en labo à pression atmosphérique) on peut assimiler l'enthalpie de réaction à l'enthalpie standard de réaction. Au cours des expériences menées lors de cette leçon, nous nous restreindrons à cette approximation.

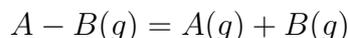
Enthalpie standard de formation. L'enthalpie standard de formation d'un composé est l'enthalpie de la réaction produisant une mole du composé considéré, à partir de ses éléments constitutifs pris dans leurs états standard à la température considérée. Par exemple, l'enthalpie de formation standard de l'eau à 298K : c'est l'enthalpie de la réaction suivante :



et elle vaut $-285,83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

L'enthalpie standard de formation d'un corps simple stable est nulle d'après cette définition.

Enthalpie standard de dissociation. L'enthalpie standard de dissociation d'une liaison est égale à l'enthalpie de réaction de la réaction suivante :



On la considèrera comme égale à l'énergie de liaison entre les deux atomes.

D'autres processus peuvent être l'objet de telles définitions : ionisation, changements d'état par exemple.

Il s'agit maintenant de mettre à profit les propriétés des fonctions d'état. Pour calculer la variation d'enthalpie du système chimique après une réaction,

puisque celle-ci ne dépend que des valeurs de l'enthalpie aux états initial et final de la réaction, il est possible d'imaginer des *chemins fictifs*, c'est-à-dire des enchaînements de réactions qui n'ont pas à être réalisables en soi, afin de combiner leurs enthalpies correspondantes pour arriver à l'enthalpie voulue : *le but est de partir du même état initial pour arriver au même état final.*

Ceci donne lieu aux lois de Hess :

Première loi de Hess.

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta H_{f,i}^\circ$$

L'enthalpie standard de réaction d'une réaction est égale à la somme des enthalpies standard de formation des espèces mises en jeu, affectées de leurs coefficients stœchiométriques.

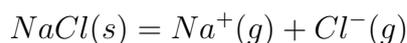
Seconde loi de Hess. Elle est valable pour des réactifs à l'état gazeux :

$$\Delta_r H^\circ = - \sum_i k_i D_i$$

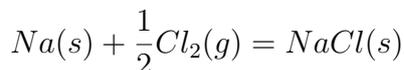
avec D_i l'énergie d'une liaison de type i (par exemple C – H, C = O...) et k_i le nombre de liaisons de type i pris négativement côté réactif (liaison cassée par la réaction : nécessite l'apport au système d'une énergie égale à l'énergie de liaison) et positivement côté produit (liaison formée) (le signe - devant la somme sert à garder les mêmes conventions de signe que ν_i). A noter qu'il est possible pour des réactifs ne se trouvant pas à l'état gazeux de créer un chemin utilisant les enthalpies de changement d'état pour pouvoir utiliser cette loi.

Un exemple d'application : cycles de Born-Haber. Un cycle de Born-Haber est un cycle fictif que l'on peut utiliser pour calculer *l'énergie réticulaire* d'un cristal.

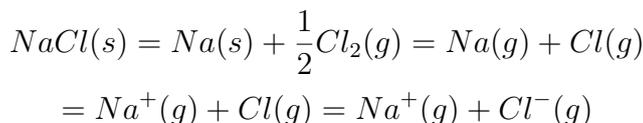
L'énergie réticulaire d'un cristal est l'énergie nécessaire pour décomposer une mole d'un cristal en ses constituants en phase gazeuse. Elle détermine la stabilité d'un édifice cristallin ; plus elle est élevée, plus le cristal est stable. On s'intéresse ici au chlorure de sodium. La réaction est la suivante :



A 298K, l'état standard du sodium est l'état métallique solide, et celui du chlore est l'état gazeux (molécule diatomique). On part de la réaction suivante : Réaction de formation standard de $NaCl(s)$:



L'énergie correspondante est l'enthalpie de formation standard de $NaCl(s)$. Pour arriver à la réaction correspondante, on passe par le chemin suivant :



L'énergie de cette réaction est donc :

$$-\Delta_f H^\circ(NaCl) + \Delta_{subl.} H^\circ(Na) + \frac{1}{2} \Delta_{diss.} H^\circ(Cl_2) + \Delta_{ionis.} H^\circ(Na) + AE(Cl)$$

Avec : $\Delta_f H^\circ(NaCl) = -413 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_{subl.} H^\circ(Na) = 105,7 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_{diss.} H^\circ(Cl_2) = 238,4 \text{ kJ/mol}$, $\Delta_{ionis.} H^\circ(Na) = 496 \text{ kJ/mol}$ et $AE(Cl) = 348,6 \text{ kJ/mol}$ (à prendre avec un signe - car cette énergie est dégagée, autant prendre $\Delta_{attachementelec} H^\circ(Cl) = -348,6 \text{ kJ/mol}$) on arrive à une énergie réticulaire égale à 785 kJ/mol environ (avec arrondis aux entiers).

3 Conversions entre énergie chimique et énergie thermique

La variation d'énergie interne du système chimique, engendré par la réaction qui s'y produit, est telle que l'on peut assister à des transferts d'énergie thermique avec l'extérieur. En particulier, pour rappel :

$$\Delta_r H = Q$$

On considèrera que $\Delta_r H \approx \Delta_r H^\circ$ dans la plupart des réactions abordées au laboratoire de chimie et on se tiendra à cette approche ici. Le transfert de chaleur observé est tel que :

- Si l'enthalpie de réaction est négative, alors la réaction est telle que de l'énergie thermique est perdue par le système et cédée à l'extérieur : la réaction est *exothermique* ;

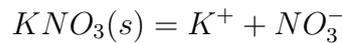
- Si l'enthalpie de réaction est positive, la réaction est telle qu'elle amène de l'énergie thermique au système. Cette énergie a été puisée à l'extérieur, la réaction est dite *endothermique*.

Une application particulière de ce raisonnement est la possibilité de réaliser des mesures expérimentales des enthalpies de réaction par *calorimétrie*.

3.1 Application à la calorimétrie

Le calorimètre est une enceinte thermiquement isolée. Elle est fermée de la manière la plus hermétique possible, l'intérieur est formé d'une double enceinte dont les parois sont séparées par un vide poussé, pour éviter les pertes par conduction ou convection vers l'extérieur ; la paroi interne est réfléchissante afin de ne pas perdre d'énergie par rayonnement. Ceci les rend très adiabatiques. Le comportement d'un système disposé dans un calorimètre se rapproche alors de celui d'un système isolé.

Expérience : mesure de l'enthalpie de dissolution de KNO_3 dans l'eau. La réaction est la suivante :



L'enthalpie de cette réaction peut être calculée par la première loi de Hess :

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= \Delta_f H^\circ(K^+) + \Delta_f H^\circ(NO_3^-) - \Delta_f H^\circ(KNO_3) \\ \Leftrightarrow \Delta_r H^\circ &= -252,4 - 207,36 + 492,71 \approx 33,0 kJ/mol\end{aligned}$$

20g de KNO_3 correspondent à 0,198 mol environ ($M \approx 101,1 g/mol$). Dans le calorimètre, on disposera 500mL d'eau à température ambiante ; on ajoutera ensuite les 20g de solide (aussi à température ambiante, on le vérifiera avec le thermomètre) et après dissolution on mesurera à nouveau la température. On considèrera que la solution contenant les ions K^+ et NO_3^- a la même capacité calorifique que l'eau pure, que le solide se dissout assez vite pour ne pas intervenir dans les transferts thermiques, et que la dissolution est totale. En appliquant le premier principe au système :

$$\begin{aligned}Q_{calor} + Q_{eau} + Q_{dissolution} &= 0 \\ \Leftrightarrow C_{calor}\Delta T + m_{eau}C_{eau}\Delta T + \xi\Delta_r H^\circ &= 0 \\ \Delta_r H^\circ &= -\frac{(C_{calor} + m_{eau}C_{eau})\Delta T}{\xi}\end{aligned}$$

Avec 500g d'eau et 20g de KNO_3 on peut s'attendre à un peu plus de deux degrés de différence.

En bref ; il est possible de générer un transfert thermique à partir d'une réaction chimique. C'est ce qui est exploité dans beaucoup de moteurs thermiques fonctionnant avec un carburant (certains moteurs de Stirling, machines à vapeur, etc... J'ose pas dire les moteurs à explosion parce que c'est surtout l'expansion en volume qui est recherchée hihhi)

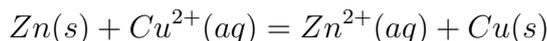
4 Les générateurs électrochimiques (HORS-SUJET)

Les générateurs électrochimiques sont des dispositifs exploitant une réaction chimique pour en tirer de l'énergie électrique. Dans ce cas-là la variation d'énergie du système causée par la réaction est transmise à des électrons, qui peuvent ensuite traverser un circuit et alimenter des appareils électriques. Nous allons ici étudier certaines propriétés de la pile Daniell.

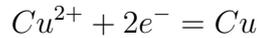
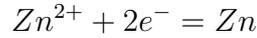
Force électromotrice. C'est le travail donné par un générateur pour permettre aux électrons de parcourir le circuit, par unité de charge. Elle est homogène à une tension. C'est typiquement la différence de potentiel entre les électrodes du générateur (puisque le travail à fournir est $-e \times U$).

Rappel. Pour une pile réversible $dG = \delta W'$. Nous allons ici utiliser les propriétés de la fonction d'état enthalpie libre pour calculer la variation d'enthalpie libre de la réaction de la pile Daniell, afin de trouver le travail fourni aux électrons. On pourra revenir à la force électromotrice ; une mesure expérimentale de la différence de potentiel permettra de vérifier le calcul de la différence d'enthalpie libre. *Habituellement on utilise l'approche employant la loi de Nernst et les potentiels des électrodes.* Ici j'espère pouvoir me mettre en conditions standard (électrolytes à la concentration 1 mol/L) pour comparer efficacement $\Delta_r G^\circ$ calculé via les tables et les potentiels standard.

Calcul de la variation d'enthalpie libre. La réaction étudiée est la suivante :



Elle est la combinaison des demi-réactions suivantes :



Ce qui signifie qu'une occurrence de cette réaction libère deux électrons. On emploie la table des enthalpies libres standard de formation, et un raisonnement similaire à celui déployé pour trouver la première loi de Hess, pour trouver :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_f G^\circ(\text{Zn}^{2+}) + \Delta_f G^\circ(\text{Cu}) - \Delta_f G^\circ(\text{Zn}) - \Delta_f G^\circ(\text{Cu}^{2+})$$

En reportant les valeurs tabulées :

$$\Delta_r G^\circ - 147,1 + 0 - 0 - 65,2 = -212,3 \text{ kJ/mol}$$

Une mole d'avancement de réaction permettra donc de récupérer, au maximum, $212,3 \text{ kJ}$; cette énergie se répartit dans 2 moles d'électrons (2 électrons libérés par réaction). Ainsi la force électromotrice de la pile est égale à $\frac{212,3 \times 10^3}{2 \mathcal{N}_{Ae}} \approx 1,10 \text{ V}$ et c'est la tension que l'on devrait observer aux bornes de la pile avec des électrolytes aux concentrations en Zn^{2+} et Cu^{2+} égales à 1 mol/L (la loi de Nernst donnant alors $E = E^\circ$).

A noter que des phénomènes dissipatifs (effet Joule) vont réduire l'énergie récupérable de la pile.

Conclusion

On a pu montrer au cours de cette leçon que les outils de la thermodynamique pouvaient servir à quantifier les échanges d'énergie engendrés par des réactions chimiques et qu'il était possible de convertir l'énergie chimique en d'autres types d'énergie (travail électrique, chaleur ; d'autres situations existent). A noter que l'analyse très sommaire développée sur l'oxydoréduction pourrait servir d'introduction à une étude plus poussée et plus sérieuse des électrodes et piles.

De plus l'application du premier principe ne suffit pas à l'étude complète des réactions chimiques : pour étudier les phénomènes dissipatifs pour la pile par exemple, et également prédire le sens d'évolution d'une réaction (celui des transferts d'énergie), il est également possible d'appliquer le second principe.

5 Critiques sur cette leçon

Parler des générateurs électrochimiques est assez dangereux et rentre trop loin dans le domaine d'application du second principe. On peut présenter plus d'applications du cycle de Born-Haber, parler de la température de flamme, présenter plusieurs réactions en calorimétrie. Comme expérience à ajouter, il y en a une assez simple permettant d'évaluer l'enthalpie de combustion de l'éthanol : une lampe à alcool est utilisée pour faire chauffer de l'eau. En évaluant la montée en température de l'eau, on détermine la quantité d'énergie reçue. On mesure ensuite la variation de masse de la lampe pour trouver la quantité d'éthanol ayant réagi.

Température de flamme

C'est la température maximale atteinte par le système fermé lors une réaction adiabatique et isobare. Pour la calculer on emprunte le chemin fictif suivant :

- La réaction se produit à température constante et pression constante : la variation d'enthalpie correspondante est ΔH_1 .
- Le système s'échauffe après la réaction, en restant à pression constante. La variation d'enthalpie associée est ΔH_2 .

ΔH_1 est calculé par la première loi de Hess avec $\Delta_r H^\circ$: $\Delta H_1 = \xi_f \Delta_r H^\circ$. ΔH_2 est calculé au moyen de la loi de Kirchhoff : $\Delta H_2 = \sum_i \int_{T_0}^{T_f} n_i C_{p,i}^\circ dT$ où i représente un constituant du système à l'état final ; on exploite de plus le fait que l'évolution soit adiabatique : $\Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$, ce qui donne :

$$T_f = \frac{C_p T_0 - \Delta_r H^\circ \xi_f}{C_p}$$

On prendra garde à ajuster ce résultat pour prendre en compte des enthalpies de changement d'état si cela s'avère nécessaire.

5.1 Pouvoir calorifique d'un carburant

Avec un brûleur à alcool et une canette remplie d'eau, on peut évaluer le pouvoir calorifique d'un carburant qu'on peut relier à une enthalpie de combustion.

Bibliographie

http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/chimie/01/03-Reaction_chimique/res/Thermodynamique.pdf

http://jean-michel.laffaille.pagesperso-orange.fr/JM.edu/Thermo/thermochimie/enthalpie_TP.pdf

http://jean-michel.laffaille.pagesperso-orange.fr/JM.edu/Thermo/thermochimie/enthalpie_corTP.pdf

http://leroy.pe.free.fr/psi_new/tp/tp_enthalpie_reaction.pdf

<https://guy-chaumeton.pagesperso-orange.fr/scphysiques18/1s09chtp0119.htm#412>

<https://guy-chaumeton.pagesperso-orange.fr/tstp08chc.htm>

<http://chemistry-reference.com>

http://univ.ency-education.com/uploads/1/3/1/0/13102001/aero_chimie-energie_enthalpie_libres.pdf

Bach, S., Buet, F. et Volet, G. (2008). *CAPES de Sciences physiques : Tome 2 : Chimie*. Belin.

<http://diiderreynaud.free.fr/partage/Cours/FAC/CDM/CDM%2010.pdf>