

Brian BERNARD[†], DER de physique, ENS Paris-Saclay

Niveau : MP; Élément imposé : utilisation d'un code informatique déterminant l'état final d'un système connaissant l'état initial et la constante d'équilibre

Ce cours est envisagé à la suite d'un premier cours définissant l'enthalpie libre et le potentiel chimique à partir de l'énergie interne vue en MPSI. Ce premier cours définira notamment G en tant que transformée de Legendre de l'enthalpie, puis $\Delta_r G$ comme une dérivée partielle de G . Une démonstration de la relation d'Euler y serait proposée afin que tous les outils nécessaires à la démonstration de la relation décrivant l'évolution spontanée d'un système $\Delta_r G d\xi < 0$ soient présents en début de cours. Le potentiel chimique ainsi que son expression au programme $\mu = \mu^\circ + RT \ln(a_i)$ serait également introduite en illustrant en quoi cette expression est pertinente sur l'exemple du gaz parfait. Ce pré-requis permettra de démontrer pendant le cours présenté la loi d'action des masses, fondamentale pour traiter de déplacements d'équilibre.

Table des matières

1	Objectifs pédagogiques de la LC	1
2	Objectifs et messages forts de la LC (aspect disciplinaire)	1
3	Introduction générale de la leçon	2
4	Proposition de plan	2
4.1	L'enthalpie libre, un potentiel thermodynamique	2
4.2	De l'enthalpie libre à la constante d'équilibre	2
5	Ouvertures possibles, prolongements et conclusion de la leçon	3
6	Expériences illustratives et exploitation pédagogique	3
7	Subtilités de la leçon, remarques des correcteurs et points disciplinaires essentiels	3
8	Exercices de base et applications intéressantes pour la leçon	4
9	Bibliographie pour construire la leçon	4
10	Critique des choix pédagogiques de la leçon	4

1 Objectifs pédagogiques de la LC

- ▷ Utiliser le critère d'évolution spontané d'un système chimique (cf programme)
- ▷ Relier la notion d'équilibre et de constante d'équilibre à l'enthalpie libre introduite en thermochimie
- ▷ Proposer une première introduction à la notion de déplacement d'équilibre, utilisable pour l'optimisation de procédés chimiques.

2 Objectifs et messages forts de la LC (aspect disciplinaire)

- ▷ Mise en évidence du critère d'évolution spontanée d'un système à partir de l'application du second principe, un principe d'évolution et non de conservation.
- ▷ Le critère d'évolution spontanée n'est plus valable en tant que tel lorsque des forces extérieures apportent du travail au système, on mentionne alors le cas de l'électrolyse de l'eau
- ▷ Le critère d'évolution, thermochimique, met en évidence une dépendance évidente de la constante d'équilibre avec la température ; rendant la réalisation possible dans le sens direct de certaines réactions selon les conditions de température (température d'inversion). Exemple percutant de l'électrolyse de l'eau se faisant sans électricité à suffisamment haute température.

[†]arnaud.le_diffon@ens-paris-saclay.fr

3 Introduction générale de la leçon

• À mes yeux (avis personnel et donc tout à fait discutable), l'introduction didactique ayant lieu en début de leçon de chimie divulgue le contenu de la leçon. Ainsi l'introduction des leçons de chimie se fait à mes yeux de manière beaucoup plus didactique et avec du recul par rapport à la narration permise et attendue en leçon de physique.

->Leçon application du second principe signifie : appliquer le second principe de la thermodynamique à des systèmes chimiques. Sur la diapositive d'introduction, un épandage d'engrais agricoles (importance de la synthèse de NH_3), une électrophorèse (importance du bleu de bromophénol, voire la manipe) et un électrolyseur thermique. Importance de l'application du second principe dans ces domaines-ci donc.

->Pour pouvoir aborder ces domaines, j'introduis auprès des élèves le message principal de la leçon, directement importé du programme officiel : "Utiliser le critère d'évolution spontané d'un système chimique".

-> J'explique alors les pré-requis qui me sont nécessaires pour la leçon. Ceci donne l'occasion de scinder les pré-requis en deux : des pré-requis de l'an passé à remobiliser, et des pré-requis frais du cours précédents, qui doivent servir directement pour ce cours-ci et sont donc des définitions directement réutilisables. Je souligne alors que ces pré-requis plus récents sont nécessairement moins maîtrisés par l'élève et donc que le cours doit se vouloir bienveillant en rappelant dès que nécessaire l'origine de la propriété nouvelle que l'on exploite.

-> En s'appuyant sur le programme, j'illustre alors les notions au programme qui seront abordées à partir de ces pré-requis. Ayant décrit ce que j'allais faire durant cette leçon, le cœur de la leçon débute alors, en accueillant les élèves par une diapositive de rappel concernant ce qui a été vu au cours précédent et qui sera utile aujourd'hui.

4 Proposition de plan

4.1 L'enthalpie libre, un potentiel thermodynamique

► Rappels

(diapositive)

► Critère d'évolution spontané

démonstration du critère, puis 3 remarques : d'abord qu'on a pris un travail uniquement de forces de pression, ensuite on applique le critère à l'électrolyse de l'eau pour comprendre que le signe de $\Delta_r G$ définit le sens de réaction, puis pour une transformation isoT isoB on a alors $dG < 0$, justification de G comme un potentiel thermodynamique.

► Dépendance en température de $\Delta_r G$

Tableau avec les 4 possibilités de signe pour $\Delta_r H$ et $\Delta_r S$ donnant lieu à des réactions toujours favorables, ou jamais, ou parfois, en fonction de la température. Exemples de l'électrolyse de l'eau et du procédé haber-bosh pour les deux cas non-triviaux. Le cas de l'électrolyse de l'eau explique la possibilité d'électrolyse à haute T sans électricité. Le procédé haber-bosh sera rediscuté plus loin.

Transition didactique : C'est très bien tout ça, mais c'est très binaire : soit direct, soit indirect, et ne dépendant que de la température. Or on sait par exemple que des réactions acides-bases peuvent se faire ou non en fonction de $[H^+]$. C'est donc l'occasion de relier ces notions neuves de thermochimie aux notions de l'an passé de quotient réactionnel égal à l'équilibre à la constante d'équilibre

4.2 De l'enthalpie libre à la constante d'équilibre

► Définition

Définition thermodynamique de la constante d'équilibre, attention à $\Delta_r G^\circ$.

Mais au juste, comment peut-on relier cette définition (et donc $\Delta_r G^\circ$! grandeur peu intuitive) à des observations expérimentales ?

► Mesure expérimentale de K°

expérience de détermination du pKa du Bleu de Bromophénol : voir le maréchal. Valeur obtenue : $pK_a = 3.72 \pm 0.02$: mesure très précise mais différente des valeurs tabulées (4.0 tabulé, une zone de virage de 3.0 à 4.6) : mesure potentiellement très sensible à la présence d'impuretés car se fait avec une très faible masse initiale en BBP

► Loi d'action des masses

démonstration à partir des définitions, on relie ainsi le quotient réactionnel à $\Delta_r G$ et K° . Application au procédé Haber-Bosch, écriture de Qr pour cette réaction et utilisation du script (élément imposé) pour illustrer rapidement l'effet de P, T et des quantités de matières en gaz (réactifs, produits ou inertes) sur l'avancement.

5 Ouvertures possibles, prolongements et conclusion de la leçon

Conclusion sans ouverture mais permettant de justifier l'intérêt, grâce à ce qu'on a vu dans ce cours, de l'application du second principe de la thermodynamique. On a ainsi caractérisé grâce à l'enthalpie libre les différentes manières de déplacer un équilibre, et certaines des principales applications que cela peut avoir à grande échelle (synthèse d'ammoniac, et procédé haber-bosch).

Cette leçon est à rapprocher de la leçon "optimisation de procédés chimiques"

6 Expériences illustratives et exploitation pédagogique

- ▷ Détermination spectroscopique du pKa du Bleu de Bromophénol (cf le maréchal). Permet de remonter au $\Delta_r G^\circ$ associé à la réaction. Le protocole est très clair et justifié. Possibilité de superposer les résultats associés à plusieurs longueurs d'onde sans soucis, en tout cas pour des absorbances < 1.7 dans mon cas, la superposition des points est très convaincante. La manipulation peut se faire en environ 1h30-2h si on sait ce qu'on fait. La BBP fournit était parfaitement soluble dans l'eau, pas besoin d'éthanol initialement. On observe de plus que le BBP dans l'éthanol a une couleur plus bleutée que le BBP dans l'eau. Ce ne fut pas le cas, mais ceci aurait pu être un facteur perturbant les résultats, car le protocole du le maréchal proposait un ajout initial d'un peu d'éthanol pour dissoudre le BBP.
- ▷ Proposé par le correcteur, non réalisé dans la leçon : équilibre $2NO_2 = N_2O_4$ entre un gaz roux et incolore. Former du NO_2 par oxydation d'un métal par de l'acide nitrique, et le récupérer dans une seringue. Ensuite, chauffer la seringue bouchée, ou pousser le piston afin d'augmenter la pression. Dans le premier cas l'équilibre est déplacé vers la production de NO_2 roux, et dans le second vers N_2O_4 incolore. On observe donc directement les conséquences du déplacement d'équilibre. Cette expérience est très jolie et illustrative, mais demeure qualitative et doit être réalisée avec précaution sous hotte car NO_2 est un gaz très corrosif. Pour un plan de leçon construit un peu différemment de celui proposé ici, réaliser l'expérience ou en montrer les conclusions peut constituer une problématisation ou une application très élégante en tout cas.

7 Subtilités de la leçon, remarques des correcteurs et points disciplinaires essentiels

- ▷ Cette leçon requiert de la rigueur à propos des grandeurs molaires, de réaction, de formation, standard, dans l'état standard, qui ne doivent pas être mélangées et feront inévitablement l'objet de questions de redéfinitions par le jury dès les premières questions.
- ▷ Donner un sens "physique", c-à-d aussi intuitif que possible au potentiel chimique et aux grandeurs de réaction est un enjeu clé de ce cours. Pour ce faire toute formule démontrée doit être appliquée à un cas concret afin de visualiser les conséquences des expressions obtenues.
- ▷ Cette leçon impose à mes yeux de faire des choix pédagogiques plutôt tranchés car l'ensemble du programme d'application du second principe ne semble pas abordable correctement en 40 minutes. Il semble donc nécessaire de prendre une partie du chapitre comme pré-requis pour ne pas s'engluer dans des définitions, et également d'accepter de ne pas parler de certaines relations (variance, relation de van't Hoff) afin de ne pas sacrifier en clareté dans ce qui est abordé.

8 Exercices de base et applications intéressantes pour la leçon

- ▷ Revoir les démonstrations de l'obtention du critère spontané d'évolution $\Delta_r G d\xi < 0$. Si en chemin on suppose le travail électrique non nul mais que l'évolution est infinitésimalement réversible (très faux en chimie mais on néglige en bref la création d'entropie en acceptant qu'on en compense probablement plutôt le production expérimentalement), alors on retrouve la relation de redox $\Delta_r G = nFE$
- ▷ L'expérience quantitative réalisée de détermination du pKa du bleu de bromophénol, provenant du le maréchal, est un exercice très classique croisant l'utilisation de la loi de Beer-Lambert avec les réactions acido-basiques.
- ▷ Le procédé Haber-Bosch, l'électrolyse de l'eau, et l'équilibre $2NO_2 = N_2O_4$ abordés précédemment sont également des applications sympathiques, d'autant plus si elles sont filées.

9 Bibliographie pour construire la leçon

- ▷ La chimie expérimentale : Tome 1, Chimie générale - CAPES et Agrégation de sciences physiques de Jean-François Le Marechal, Bénédicte Nowak-Leclercq

10 Critique des choix pédagogiques de la leçon

L'élément imposé imposait de parler de déplacement d'équilibre, sans quoi il n'apporterait rien par rapport au programme de MPSI. Sachant cela, il ne semblait pas faisable d'introduire le critère d'évolution spontané (titre de la leçon), puis la loi d'action des masses (pour introduire l'élément imposé) tout en définissant proprement en amont les grandeurs thermodynamiques utilisées. J'ai donc préféré placer ces notions en pré-requis. Certains points clés de ce chapitre (Van't Hoff, variance) n'auront pas été abordés et il convient bien sûr de se préparer à des questions à leur sujet. La réalisation d'une expérience quantitative, et des éléments répondant au titre de la leçon et à l'élément imposé balisent au final déjà très bien 40 minutes de leçon bien remplies, pour peu que les démonstrations des lois soient commentées et agrémentées d'exemples.

- BONNE PRÉPARATION -