

Université Moulay Ismail
Faculté des Sciences

Module
Chimie Appliquée aux Sciences
De la Terre
Notions de thermochimie
Semestre 4

A.U: 2019-2020

Plan

I – Généralités

Systeme

grandeurs physiques

Types de systemes

II- La réaction Chimique

Transformation usuelle

Chaleur de réaction

Travail

III - Premier principe de la thermodynamique : conservation de l'énergie.

Energie interne, Enthalpie de réactions chimiques:

Chaleur de la réaction

Chaleur de réactions particulières

Calcul de l'enthalpie standard d'une réaction : Loi de Hess.

Calcul de l'enthalpie à une température donnée :

Loi de Kirchhoff

I -Système

Un système est l'ensemble des corps situés à l'intérieur d'une surface fermée. Le reste de l'univers constitue le milieu extérieur,



- Etat d'un système

L'état d'un système est défini à un instant donné: comme une photographie instantanée.

On le décrit macroscopiquement au moyen des grandeurs physiques (grandeurs d'état).

-Grandeurs physiques (d'état)

On dit d'une grandeur qu'elle est une **grandeur d'état** si, lors d'une transformation de l'état initial A à l'état final B, sa variation est indépendante du chemin parcouru pour aller de l'état A vers l'état B.

Grandeurs physiques:

Sont des variables d'état, tels que la température (T), la pression (p), la quantité de matière (n(B)), le volume (V), la masse (m). Certaines ne sont pas indépendantes les unes des autres mais peuvent être réalisées par une ou plusieurs équations d'état.

Les variables d'état sont reliées entre elles par une *équation d'état*. Cette équation d'état ne s'obtient qu'à partir d'une étude expérimentale : il s'agit d'une équation phénoménologique ou empirique

Variables intensives et extensives

- *variables extensives*, proportionnelles à la masse du système (masse, volume) ;

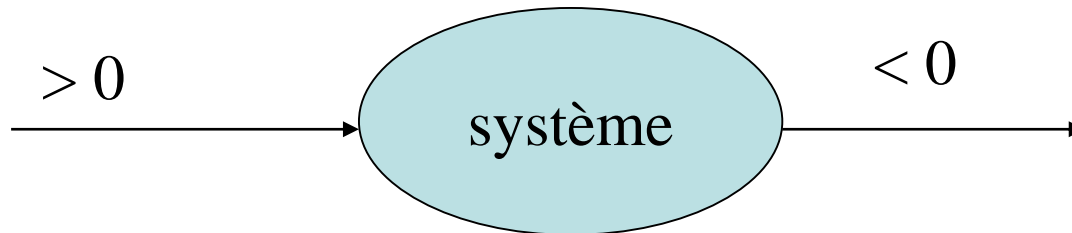
- *variables intensives*, indépendantes de la quantité de matière contenue dans le système et caractéristiques du comportement interne des constituants (masse volumique, pression, température, degré d'avancement d'une réaction chimique ...).

Types de transferts possibles entre le système et le milieu extérieur

Au cours d'une transformation, un système peut échanger de l'énergie avec le milieu extérieur sous forme de chaleur Q , de travail mécanique W et de matière. Dans la suite les transformations se feront sans échange de matière.

Convention:

Les quantités (énergie, matière) reçues par le système sont comptées positivement. Les quantités cédées au milieu extérieur sont comptées négativement.



Types de systèmes:

On définit un système en thermodynamique une zone qui effectue ou non des échanges avec le milieu extérieure.

Il est dit *ouvert* s'il peut échanger avec l'extérieur de la matière de l'énergie

Il est dit *fermé* s'il peut échanger avec l'extérieur uniquement de l'énergie.

Il est dit *isolé* s'il n'échange ni chaleur ni énergie avec le milieu extérieur.

L'état du système

L'état du système est défini par l'ensemble des propriétés physiques et chimiques du système.

Un système est en équilibre

Si les paramètres d'état sont stationnaires et il n'y a pas d'échange avec le milieu extérieur,

Transformation d'un système

- Transformation réversible:

La transformation est réversible si elle passe de manière lente, par une suite continue d'états d'équilibre mécanique ou thermique...Le sens de la transformation peut être inversé à tout moment par une action infinitésimale.

- Transformation irréversible

une transformation irréversible est une transformation qui ne passe pas par des états d'équilibre,

II. La réaction chimique.

Definition

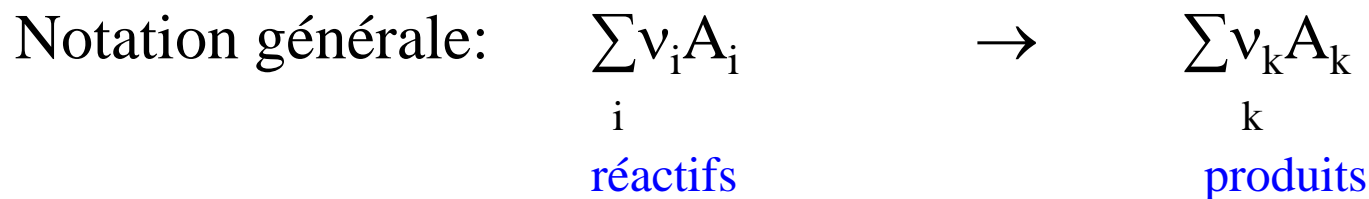
La réaction chimique est une transformation chimique au cours de laquelle un certain nombre de constituants initiaux appelés réactifs donnent dans l'état final des produits. Des liaisons inter-atomiques sont rompues au niveau des réactifs pendant que de nouvelles liaisons apparaissent au sein des produits.

Transformations usuelles:

- à $T = \text{constante}$, elle est isotherme
- à $V = \text{constant}$, elle est isochore;
- à $P = \text{constante}$, elle est isobare

Transformation adiabatique/diathermane: sans échange de chaleur entre le système et le milieu extérieur,

Equation – bilan.



Une équation bilan traduit la conservation qualitative et quantitative des éléments chimiques.

Les nombres v_i et v_k sont les coefficients stoechiométriques.

Si les proportions des réactifs correspondent aux coefficients v_i , on dit que la réaction est dans les proportions stoechiométriques.

Il est souhaitable de préciser l'état physique des espèces mises en jeu: Solide (s), liquide (l), gaz (g), solution aqueuse (aq).

La chaleur (énergie thermique), Q

Un système en évolution chimique est le siège de phénomènes thermiques et peut (ou non) échanger de la chaleur avec l'extérieur.

Effets physiques de la chaleur:

-Un apport de chaleur se traduit par un échauffement (élévation de température) ou un changement d'état physique: fusion, vaporisation, sublimation.

-Une soustraction de chaleur se traduit par un refroidissement (abaissement de température) ou changement d'état physique: solidification, liquéfaction, condensation.

- Expression des quantités de chaleur.

$$\delta Q = nCdT \quad \text{ou} \quad \delta Q = mCdT$$

δQ – quantité de chaleur reçue par le système - chaleur élémentaire;

dT – l'accroissement de température;

C – capacité calorifique molaire ou massique

$\delta Q < 0$ le système libère de la chaleur; la réaction est exothermique.

$\delta Q > 0$ le système gagne de la chaleur; la réaction est endothermique.

$\delta Q = 0$ pas d'échange avec l'extérieur; la réaction est athermique

Le travail mécanique de la pression extérieure

Les réactions se produisent la plupart du temps à la pression atmosphérique $p_{\text{atm}} = 101300 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$

Expression du travail reçu par le système:

$$\delta W = -pdV$$

$$W = -\int pdV$$

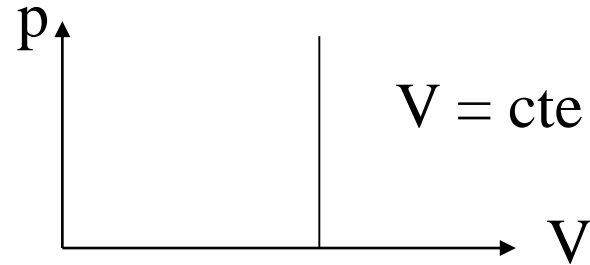
δW – travail élémentaire, Joule

dV – changement du volume du système, m^3

P – pression extérieure, Pa

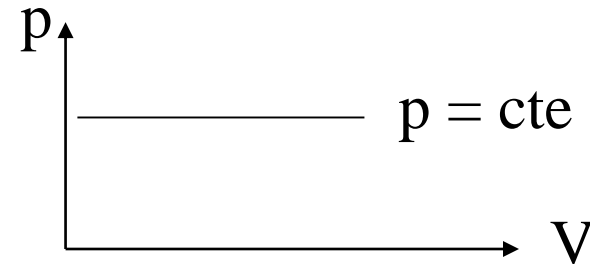
1) $V = \text{cte}$, processus isochore

$$W = 0$$

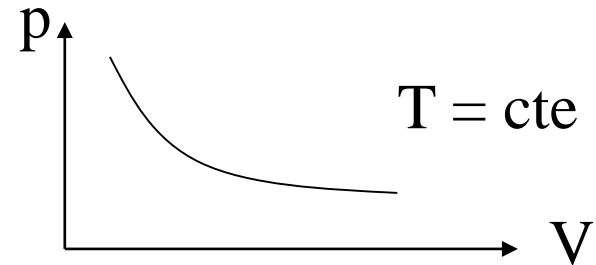


2) $p = \text{cte}$, processus isobare

$$W = -p(V_2 - V_1)$$

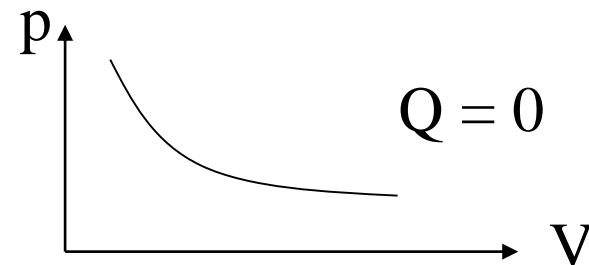


3) $T = \text{cte}$; processus isotherme



4) $dQ = 0$; processus adiabatique

$$\Delta U = W = C_v(T_1 - T_2)$$



III- Le premier principe de la thermodynamique.

Enthalpie

Energie interne.

Il existe une fonction d'état, appelée énergie interne U , dont la variation d'un système fermé passant d'un état à un état est égale à la somme algébrique de toutes les énergies échangées (chaleur, travail...) avec le milieu extérieur au cours de cette transformation

U est une fonction d'état $\Rightarrow U = f(\text{état initial et final du système})$

On ne peut pas mesurer U , mais on peut mesurer le changement de l'énergie interne, ΔU .

Lorsqu' un système échange les quantité de chaleur Q et de travail W avec le milieu extérieur, son énergie interne varie de

$$\Delta U = Q + W$$

Ou dans la forme différentielle:

$$dU = \delta Q + \delta W$$

δQ , δW – sont des quantité infinitésimales de chaleur et de travail transférés

Caclul de la variation d'énergie interne pour certains systèmes

$\Delta U = W; Q = 0$ système adiabatique

$\Delta U = Q; W = 0$ système mécaniquement isolé

$\Delta U = 0; W + Q = 0$ système isolé

. Enthalpie.

$$\mathbf{H = U + pV}$$

H est un fonction d'état $\Rightarrow H = f(\text{état initial et final du système})$

Obtention de l'expression?

$$\begin{aligned} \text{à } p = \text{cte} \quad W &= -p(V_2 - V_1) \\ \Delta U &= Q_p - p(V_2 - V_1) \end{aligned}$$

$$dU = \partial Q_p - pdV$$

$$\partial Q_p = dU + pdV = dU + dpV = d(U + pV) = dH$$

$$\partial Q_p = dH \Rightarrow \Delta H = Q_p \Rightarrow H = U + pV$$

La variation d'enthalpie d'un système chimique est égale à la quantité de chaleur échangée à pression constante.

Energie interne et enthalpie d'un gaz parfait.

Définition d'un gaz parfait

Le modèle de gaz idéal est basé sur l'hypothèse que les interactions moléculaires du gaz peuvent être négligées, à l'exception des collisions entre elles.

L'équation d'état pour un gaz parfait est **$PV = nRT$**

Propriétés d'un gaz parfait.

L'énergie interne et l'enthalpie d'une quantité donnée de gaz parfait ne dépendent que de sa température:

$$U=U(T) \text{ et } H = H(T)$$

Une petite variation de température dT modifie U et H en l'absence de transformation de matière.

Prenons le cas des capacités molaires alors:

à $V = \text{cte}$

$$dU = nC_v dT$$

à $p = \text{cte}$

$$dH = nC_p dT$$

IV. Application aux transformations usuelles.

Transformation isochore ($V = \text{cte}$)

$$W = 0, \Delta U = W + Q \quad \Rightarrow \quad \boxed{\Delta U = Q_v}$$

Lorsqu'un système évolue à $V = \text{cte}$, la chaleur reçue par le système est égale à sa variation d'énergie interne.

Transformation isobare ($p = \text{cte}$)

$$\boxed{\Delta H = Q_p}$$

Lorsqu'un système évolue à $p = \text{cte}$, la chaleur reçue par le système est égale à sa variation d'enthalpie.

F. Capacité calorifique.

1) $V = \text{cte}$

$$\Delta U = U(T_2, V) - U(T_1, V)$$

C'est la différence entre l'énergie interne d'un système lorsque la température évolue de T_1 à T_2 .

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} (\partial U / \partial T)_V dT = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

$$C_V = (\partial U / \partial T)_V$$

Capacité calorifique à $V = \text{cte}$

2) p = cte

$$\Delta H = H(T_2, p) - H(T_1, p)$$

C'est la différence entre l'enthalpie d'un système lorsque la température évolue de T_1 à T_2 .

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} (\partial H / \partial T)_p dT = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

$$C_p = (\partial H / \partial T)_p$$

Capacité calorifique à $p = \text{cte}$

Etat standard d'un constituant pur.

Gaz parfait.

Etat standard d'un gaz parfait est un état idéal ($p = 1 \text{ bar}$, $T = 298 \text{ K}$, $\rho = 2.43 \times 10^{25}$ molécules/m³). Dans ces conditions il n'y a pas d'interactions entre les molécules.

Phases condensées: liquides, solides.

Corps pur.

L'état standard correspond à l'état d'agrégation le plus stable du corps pur sous 1 bar de pression. La T est à préciser.

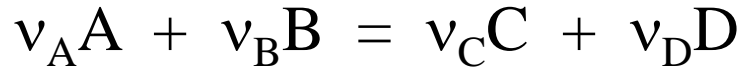
Solutions.

Si le composé est le solvant – voir le cas du corps pur.

Si le composé est le soluté, l'état standard correspond à une solution infiniment diluée 1 mol.L⁻¹ et sous 1 bar de pression

Enthalpie molaire standard H^0 .

Par convention, quelle que soit la température, l'enthalpie molaire standard d'un corps pur dans état standard est prise égale à 0 Jmol⁻¹



$$\Delta_r H = (\nu_C H_C + \nu_D H_D) - (\nu_A H_A + \nu_B H_B)$$

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

Enthalpie molaire de réaction est la somme des enthalpie molaires des réactifs et des produits

H_i est difficile à connaître, on utilise les enthalpie standards

L'enthalpie standard égal à zéro aux éléments dans leur état normal à 25°C (298K) et sous $P = 1$ atm :

$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ(\text{N}_2) &= 0.0 \text{ kJ mol}^{-1}; \Delta H_f^\circ(\text{O}_2) = 0.0 \text{ kJ mol}^{-1}; \\ \Delta H_f^\circ(\text{C}_{\text{graphite}}) &= 0.0 \text{ kJ mol}^{-1}; \Delta H_f^\circ(\text{Fe}) = 0.0 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Relation entre $\Delta_r H^0(T)$ et $\Delta_r U^0(T)$.

Pour une espèce prise sous la pression standard p^0 :

$$H_i^0 = U_i^0 + p^0 V_m^0 \quad V_m^0 - \text{volume molaire standard}$$

1) Pour une phase condensée solide ou liquide la pression n'a pas beaucoup d'influence et et par suite :

$$p^0 V_m^0 \lll U_i^0 \quad \Rightarrow \quad H_i^0 \approx U_i^0$$

Exemple:

1 mole de H_2O à $25^\circ C$:

$$V_m^0 = 18 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\left. \begin{array}{l} p^0 V_m^0 = 18 \cdot 10^{-6} \cdot 10^5 \text{ (Pa)} = 1.8 \text{ J mol}^{-1} \\ U^0(H_2O, 1, 298.15K) = -285830 \text{ J mol}^{-1} \end{array} \right\} \Rightarrow p^0 V_m^0 \lll U_{H_2O}^0$$

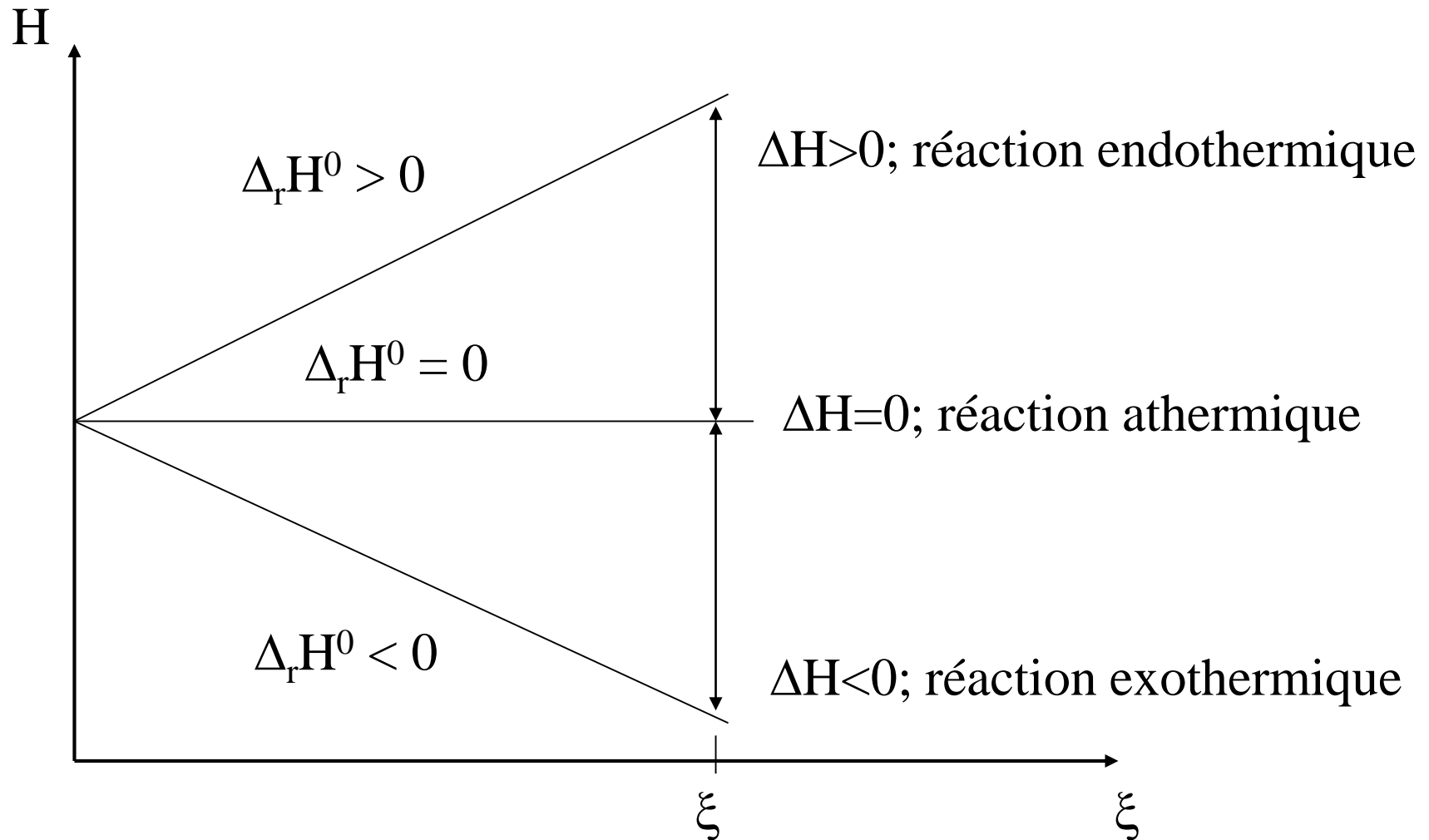
2) Pour un gaz parfait.

$$\text{Pour 1 mol: } p^0 V_m^0 = nRT$$

$$H_i^0 = U_i^0 + p^0 V_m^0 = U_i^0 + nRT$$

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta U + \Delta(P.V) \\ &= \Delta U + R.T.\Delta n\end{aligned}$$

Evolution de l'enthalpie d'un système en réaction chimique:



Exemples d'enthalpie standard.

Enthalpie standard de formation, $\Delta_f H^0$.

L'enthalpie standard de formation, $\Delta_f H^0$ est associé à la réaction de formation d'une mole d'un corps pur composé à l'état standard à partir de ces éléments dans leurs état standard.

Rappel:

L'état standard d'un élément correspond à l'état d'agrégation le plus stable du corps pur simple correspondant sous pression standard p^0 et à une température.

Utilisation de la loi de Hess.

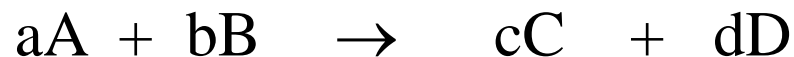
La Loi de Hess prévoit que lorsqu'une équation bilan apparaît comme une combinaison linéaire de plusieurs équation bilans, l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$ correspond à la même combinaison linéaire appliquée aux enthalpies standard de formation $\Delta_f H_i^0$.

$$\Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0$$

$\Delta_f H_i^0$ - Enthalpie molaire standard de formation, notée avant H_i^0

Enthalpie standard de réaction: $\Delta H^\circ_{\text{R}}$

Tous les constituants du système sont dans leur état standard:



Loi de HESS

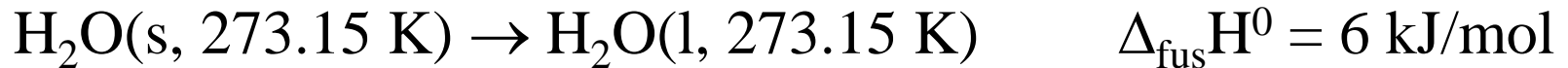
$$\Delta H^\circ_{\text{R}} = \sum \Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{des produits}) - \sum \Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{des réactifs})$$

$$\Delta H^\circ_{\text{R}} = c\Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{C}) + d\Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{D}) - (a\Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{A}) + b\Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{B}))$$

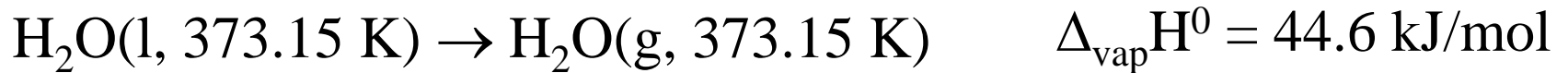
Enthalpie standard de changement d'état.

L'enthalpie de changement d'état d'un corps pur est par définition la variation d'enthalpie qui accompagne un changement d'état du corps rapportée à la quantité de matière mise en jeu lors de cette transformation. Appelée aussi chaleur latente massique ou molaire (en J.kg^{-1} ou en J.mol^{-1})

Fusion: passage de l'état solide à l'état liquide.



Vaporisation: passage de l'état liquide à l'état gazeux.



Sublimation: passage de l'état solide à l'état gazeux.



Changement de structure cristalline.

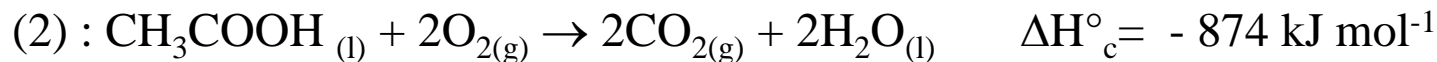
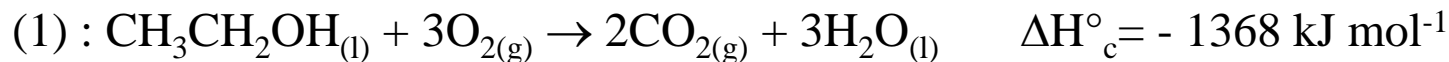
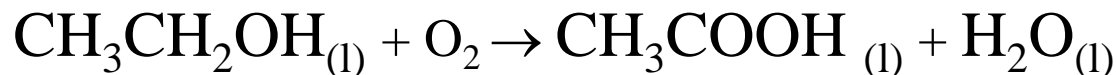


L'enthalpie de combustion: ΔH°_c

- Les réactions de combustion:

Une mole de réactif réagit avec $O_{2(g)}$ pour produire du $CO_{2(g)}$ et $H_2O_{(l)}$ lorsqu'il y a présence des composés organiques,

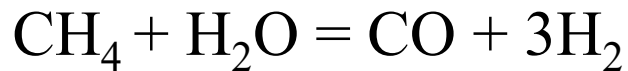
Calcul de l'enthalpie de combustion de la réaction:



$$\Delta H^\circ_R = (1) - (2) = \Delta H^\circ_c(CH_3CH_2OH) - \Delta H^\circ_c(CH_3COOH) = -494 \text{ kJ}$$

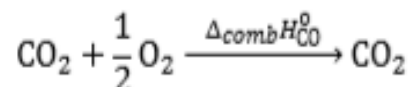
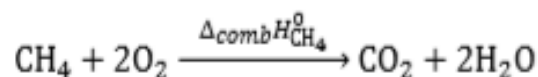
Exercice d'application

Déterminer l'enthalpie standard de conversion du méthane à 298 K, en phase gazeuse, d'équation chimique :

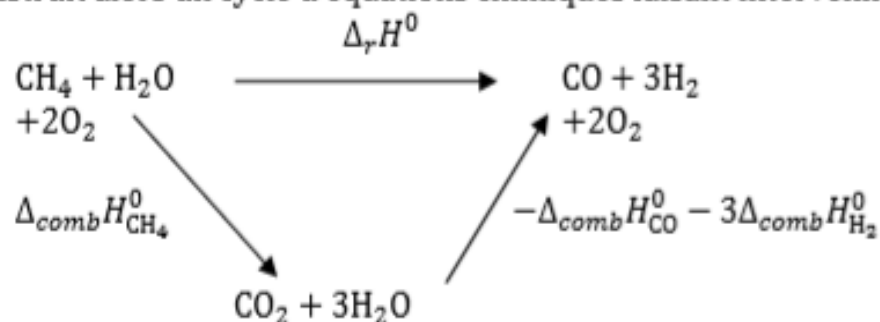


On donne les enthalpies standard de combustion $\Delta_{comb}H^0$ des composés gazeux suivants : CH_4 : $-886,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; H_2 : $-285,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; CO : $-282,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

On traduit tout d'abord les données : il faut pour cela savoir ce qu'on appelle une réaction de combustion (oxydation complète par O_2 , nombre stœchiométrique de -1 devant le réactif subissant la combustion) :



On construit alors un cycle d'équations chimiques faisant intervenir les combustions :



On trouve donc :

$$\Delta_r H^0 = \Delta_{comb}H_{CH_4}^0 - \Delta_{comb}H_{CO}^0 - 3\Delta_{comb}H_{H_2}^0 = 253,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Loi de Kirchhoff

La loi de Kirchhoff permet le calcul de l'enthalpie de $\Delta H_R(T)$ à n'importe quelle température T_f connaissant $\Delta H_R(T_0)$ de la même réaction.

Il faut noter que les capacités calorifiques des composés dépendent de la température.

$$\text{Enthalpie standard de réaction : } \Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T^\circ) + \int_{T^\circ}^T \Delta_r C_P^\circ dT$$

Exercice d'application :

- 1) Calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H_0$ à 298 K de la réaction de déshydrogénation du propane en propène.
- 2) 2) Exprimer $\Delta_r H_0$ en fonction de la température. Données :
Enthalpies standard $\Delta_f H_{298}^0$ de formation des gaz à 298K :
propane : $-103,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ propène : $+20,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

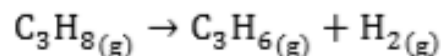
Capacités calorifiques molaires standard à pression constante en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$:

dihydrogène : 0,0293

propane : $0,0251 + 1,7 \cdot 10^{-4} \cdot T$

propène : $0,0251 + 1,25 \cdot 10^{-4} \cdot T$

La déshydrogénation de propane en propène a pour équation chimique :



1) On applique la **loi de Hess**, en remarquant que $\Delta_f H_{\text{H}_{2(\text{g})}, 298}^0 = 0$ car $\text{H}_{2(\text{g})}$ est l'état standard de référence de l'élément hydrogène à 298 K :

$$\Delta_r H_{298}^0 = \Delta_f H_{\text{C}_3\text{H}_{6(\text{g})}, 298}^0 + \Delta_f H_{\text{H}_{2(\text{g})}, 298}^0 - \Delta_f H_{\text{C}_3\text{H}_{8(\text{g})}, 298}^0$$

$$\Delta_r H_{298}^0 = 124,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

2) On applique la **loi de Kirchhoff** :

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_r C_p^0 \cdot dT$$

L'enthalpie standard de réaction se calcule aisément à partir des données fournies (T en kelvins) :

$$\Delta_r C_p^0 = C_p^0_{\text{C}_3\text{H}_{6(\text{g})}} + C_p^0_{\text{H}_{2(\text{g})}} - C_p^0_{\text{C}_3\text{H}_{8(\text{g})}} = (0,0293 - 0,45 \cdot 10^{-4} \cdot T) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

On trouve donc :

$$\Delta_r H_T^0 = \left(124,2 + 0,0293(T - 298) - 0,45 \cdot 10^{-4} \left(\frac{T^2}{2} - \frac{298^2}{2} \right) \right) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_T^0 = (117,5 + 0,0293T - 0,225 \cdot 10^{-4}T^2) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ (} T \text{ en kelvins)}$$