

Royaume du Maroc

Ministère de l'Education Nationale

de l'Enseignement préscolaire & de sport

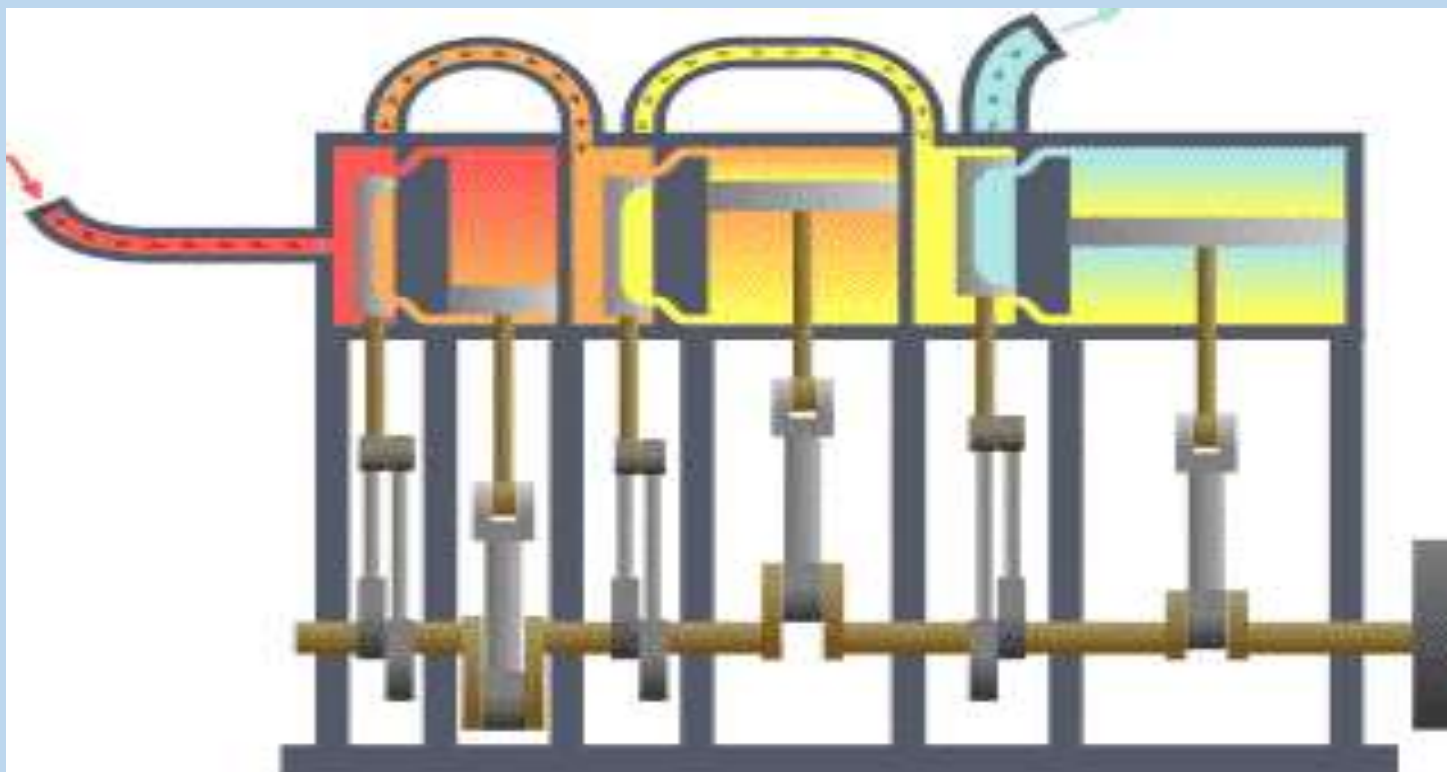


ⵜⴰⴷⵓⴷⴰ ⵜⴰⵎⴰⵔⵓⵜ | ⵏ ⵙⵓⵔⵉⵏ

ⵜⴰⵎⴰⵔⵓⵜ ⵜⴰⵎⴰⵔⵓⵜ | ⵏ ⵙⵓⵔⵉⵏ ⵏ ⵙⵓⵔⵉⵏ

ⵏ ⵙⵓⵔⵉⵏ ⵏ ⵙⵓⵔⵉⵏ ⵏ ⵙⵓⵔⵉⵏ ⵏ ⵙⵓⵔⵉⵏ

La thermochimie



PLAN DE TRAVAIL

1

Introduction Et Notion Générale

2

Premier Principe De Thermochimie

3

Deuxième PRINCIPE DE LA THERMOCHIMIE

4

Les Équilibre Chimiques

INTRODUCTION

La thermochimie est la branche de la chimie qui étudie les relations entre les réactions chimiques et les échanges d'énergie sous forme de chaleur ou d'autres formes d'énergie. Certaines réactions chimiques libèrent de la chaleur tandis que d'autres en absorbent. Ces échanges d'énergie sont mesurés en utilisant des techniques telles que la calorimétrie.

- Elle traite des problèmes de conservation et de conversion des différentes formes d'énergie. C'est un outil pour expliquer, contrôler et prédire le comportement de systèmes physiques. Par exemple, elle sert :
 - à définir les échanges d'énergie et de matière.
 - à prévoir les conditions dans lesquelles une réaction évolue spontanément



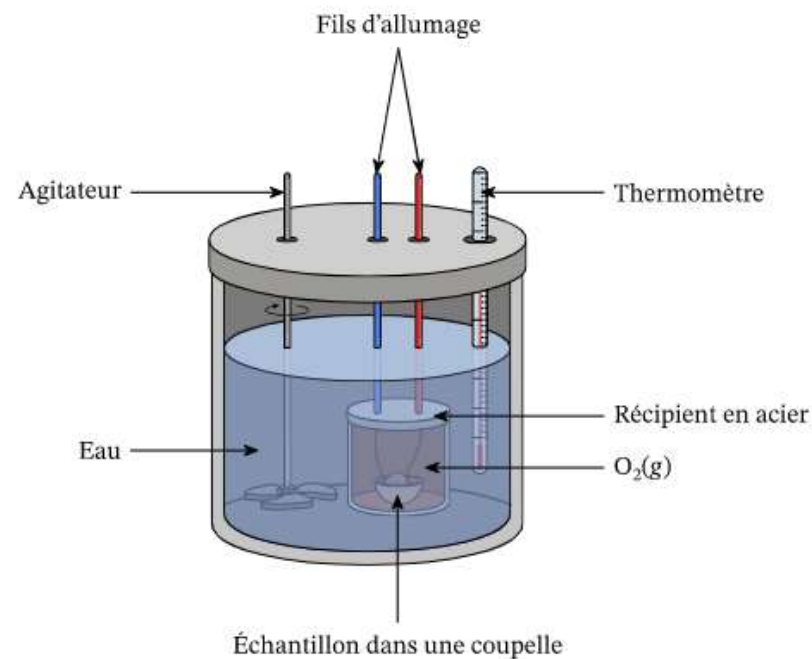
**A quoi sert
la thermo ?**

NOTION GENERALE DE LA THERMOCHIMIE

Calorimétrie

La calorimétrie est une branche de la thermodynamique qui étudie les transferts de chaleur entre un système et son environnement.

La technique calorimétrique consiste à mesurer les échanges thermiques qui se produisent lors de réactions chimiques ou physiques, et à en déduire les propriétés thermodynamiques des substances impliquées.



L'énergie:

l'énergie est la capacité à faire un travail

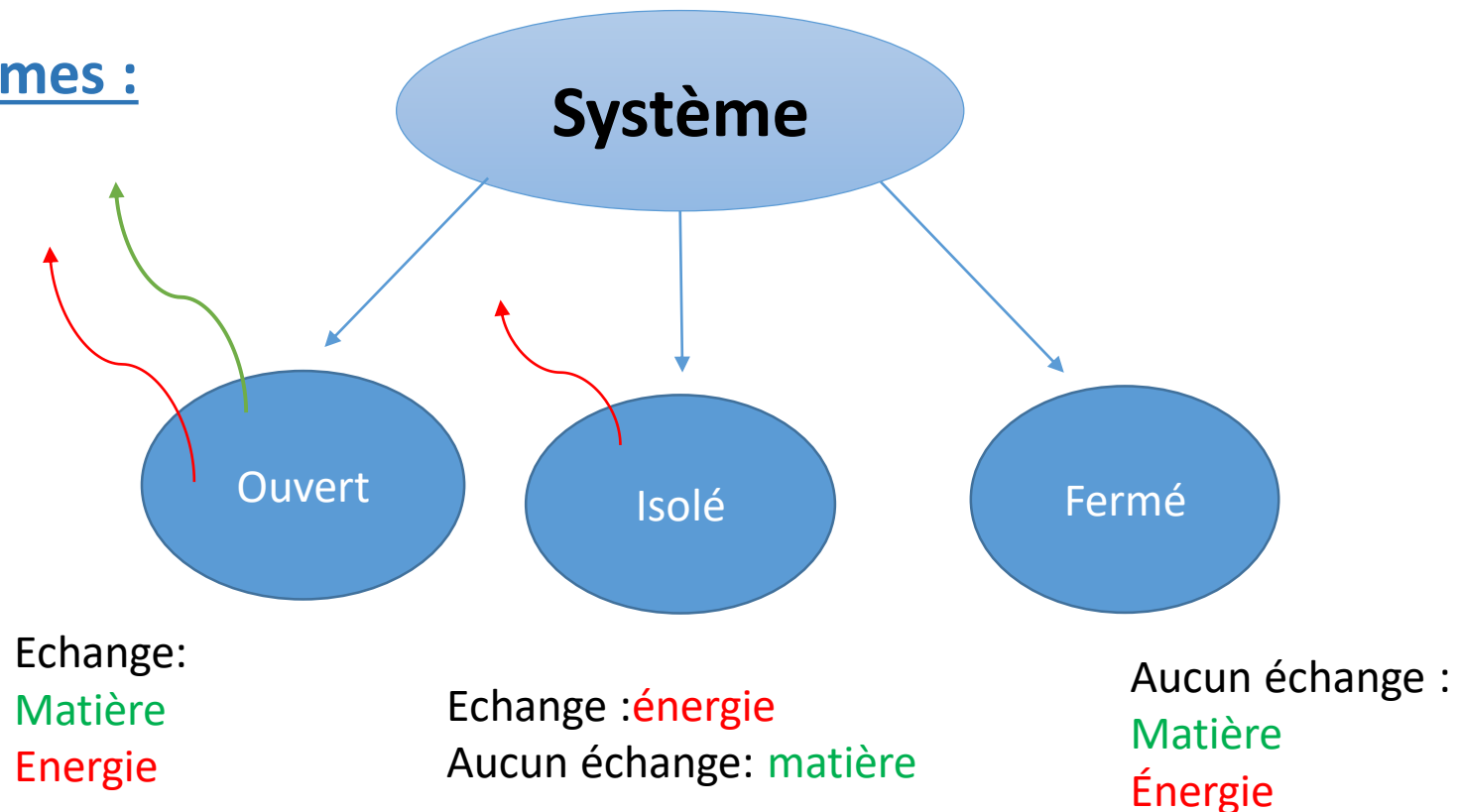
- les formes d'énergie qui sont surtout importantes en chimie sont:
 - **l'énergie thermique (énergie cinétique):** associée au mouvement aléatoire des atomes et des molécules
 - **l'énergie chimique (énergie potentielle):** stockée dans les unités structurales des substances chimiques, i.e., les liaisons covalentes, liaisons ioniques, liaisons hydrogène, etc.
- d'autres formes existent, mais elles sont de moindre intérêt pour la chimie

Le système:

➤ Définition:

Le système est portion de l'univers qu'on choisit d'étudier. Il est Défini par la quantité de matière qu'il contient, par l'état dans lequel se trouve cette matière, et par les paramètres qui définissent cet état.

➤ Les Types Des Systèmes :



➤ Convention De Signe :

La thermochimie traite de la chaleur d'une réaction chimique

Milieu Extérieur

Energie libérée par le système est négative

$$\Delta H < 0$$

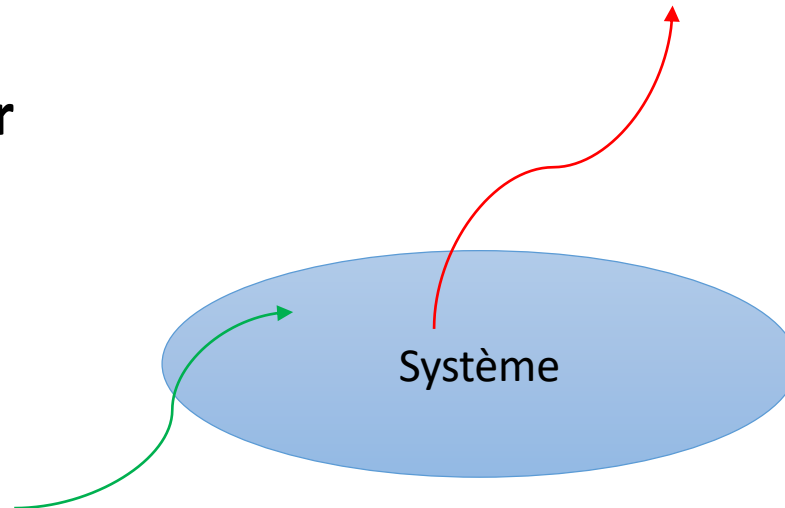
Exothermique

Système

Energie absorbée par le système est positive

$$\Delta H > 0$$

Endothermique



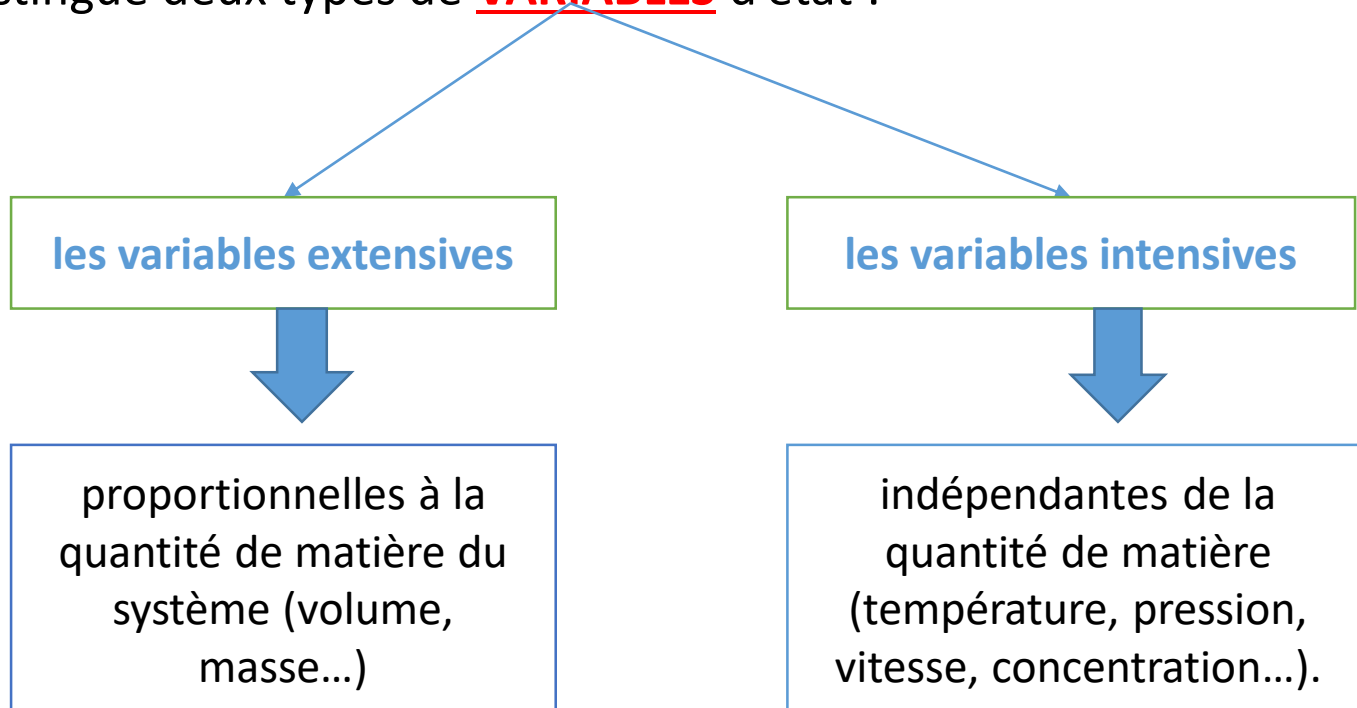
Variables D'état; Équation D'état; Fonctions D'état

➤ Variables d'état :

Les variables d'état sont les variables qui définissent, à un instant donné, l'état macroscopique d'un système.

Exemple : La masse, la quantité de matière, le volume, la pression, la température, la charge électrique, etc. Le choix de ces variables est fonction du problème étudié.

On distingue deux types de **VARIABLES** d'état :



➤ Équations d'état:

Certaines variables d'état (P,T,V,..) peuvent être liées entre elles par une relation appelée équation d'état.

Le système est alors défini par l'ensemble des variables d'état indépendantes.

L'équation d'état d'un gaz parfait :

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Avec

R : constante des gaz parfaits ;

V: le volume en m³

T: la température en Kelvin.

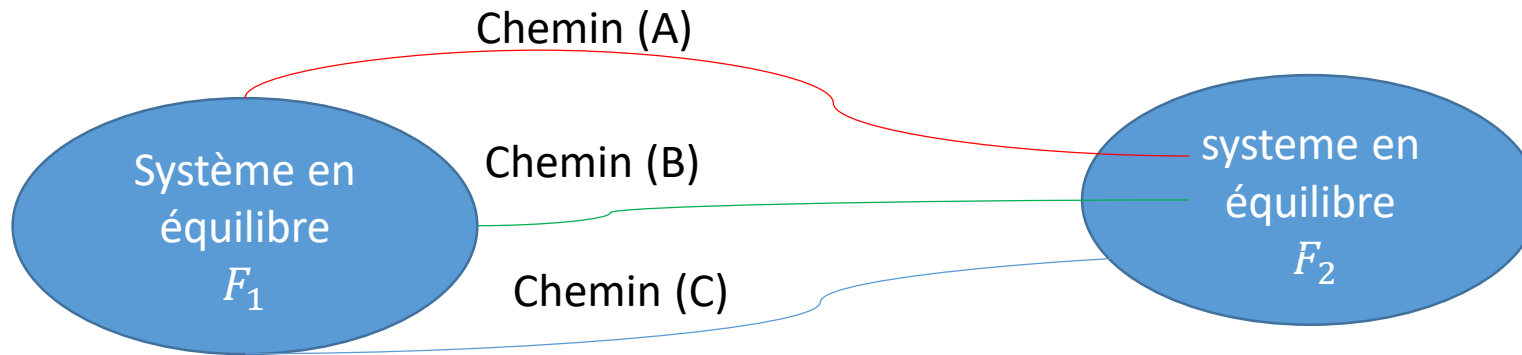
P :la pression en Pa ou en bar

➤ Fonctions D'état

Une fonction d'état est une fonction d'une ou plusieurs variables d'états indépendantes.

Exemple : L'énergie, l'enthalpie, l'entropie.

Une fonction d'état ne dépend que de l'état initial et l'état final (elle ne dépend pas de chemin suivit).



$$\Delta F = F_2 - F_1 \quad \text{quel que soit le chemin suivis (A , B ou C)}$$

Premier principe de thermochimie

- C'est le principe de conservation d'énergie. Dans un système isolé ou fermé l'énergie dépend de l'état initial et l'état final et non chemin suivi.
- L'échange d'énergie se fait sous forme de chaleur **Q** et de travail **W** dans un système :
- **Ouvert** : il y'a échange de Q et de W.
- **Fermé** : il y'a échange de Q seulement.
- **Isolé** : il y'a pas d'échange ni de Q ni de W.

➤ Enoncé de la premier Principe :

Au cours d'une transformation au le système fermée passe d'un état A à un état B la variation de l'énergie interne est égale à la somme algébrique du travail et de la chaleur échangés avec le milieu extérieur.

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

➡ Enoncé 1 : (Transformation d'énergie)

$$\Delta U = Q + W$$

- ΔU : ne dépend que l'état initial et l'état final et non chemin suivi.
- U : Fonction d'état.

➡ Enoncé 2 : (Loi de conservation d'énergie)

Système isolé

- $Q=0, W=0$
- $\Delta U = 0$

Transformation cyclique

- $\Delta U = U_1 - U_1 = 0$



Premier loi de joule :

la variation de l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température à $T=\text{cte}$

$$\Delta U = 0$$

➤ L'énergie interne :

c'est la chaleur échangé à volume constante (δQ_v)

$$\Delta U = Q + W \quad \text{Avec : } W = -P \cdot \Delta V \text{ et } Q = n.C. \Delta T$$

Alors :

$$\Delta U = Q_v$$

➤ L'enthalpie ΔH :

c'est la chaleur échangé à Pression constante (δQ_p)

$$H = U + PV \quad \text{à } P = \text{cte}$$

$$\Delta H = Q_p$$

➤ Relation entre l'enthalpie et l'énergie interne :

Phase condensée (liquid + solide)

- $V = 0 \quad dV = 0$
- $\Delta U = \Delta H$

Cas d'un gaz parfait ($PV=nRT$)

- $\Delta H = \Delta U + RT \Delta n_g$

➤ Enthalpie standard de formation $\Delta H_f^\circ(T)$:

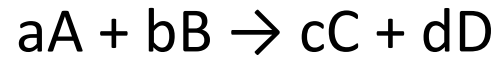
Réaction de formation d'un composé A :

C'est la réaction de formation de A à partir de ses éléments (corps pur) prise dans leur état standard la plus stable



Loi de Hess :

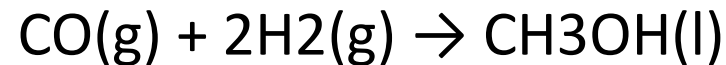
c'est la variation de l'enthalpie ΔH standard qui est déterminée à partir de la variation de l'enthalpie standard de formation :



$$\Delta_r H^\circ = c\Delta_f H^\circ(C) + d\Delta_f H^\circ(D) - a\Delta_f H^\circ(A) - b\Delta_f H^\circ(B)$$

$$\Delta_r H^\circ = \sum v_i \Delta_f H^\circ(\text{produits}) - \sum v_j \Delta_f H^\circ(\text{réactifs})$$

Exemple:



$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{OH, l}) - \Delta_f H^\circ(\text{CO, g}) - 2 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2, \text{g})$$



Loi de Kirchhoff :

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

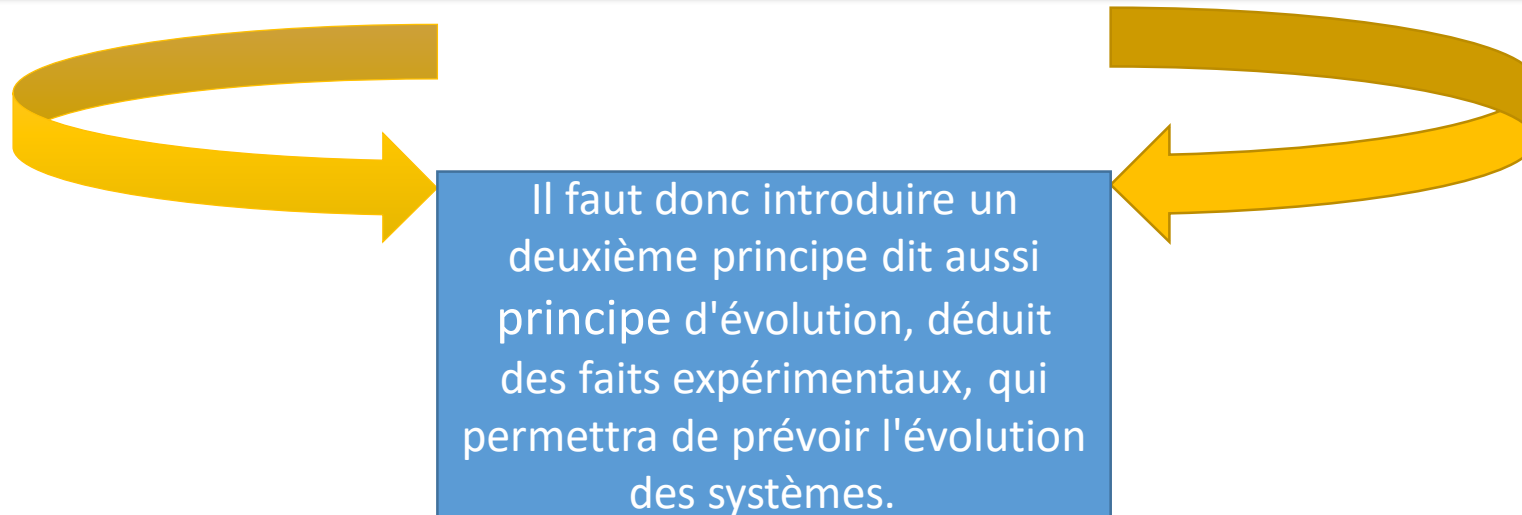
Si : ΔC_p est constante

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p(T_2 - T_1)$$

NECESSITE DU deuxième PRINCIPE

Le premier principe qui stipule la conservation de l'énergie permet de faire le bilan d'énergie des systèmes, sans imposer de conditions sur les types d'échanges possibles. Mais, ce bilan énergétique ne permet pas de prévoir le sens d'évolution des systèmes.

En effet, ce principe ne peut pas interpréter le fait que la chaleur circule toujours spontanément du chaud vers le froid, et que la chaleur ne peut jamais circuler de la source froide vers la source chaude.



ENONCE DU DEUXIEME PRINCIPE

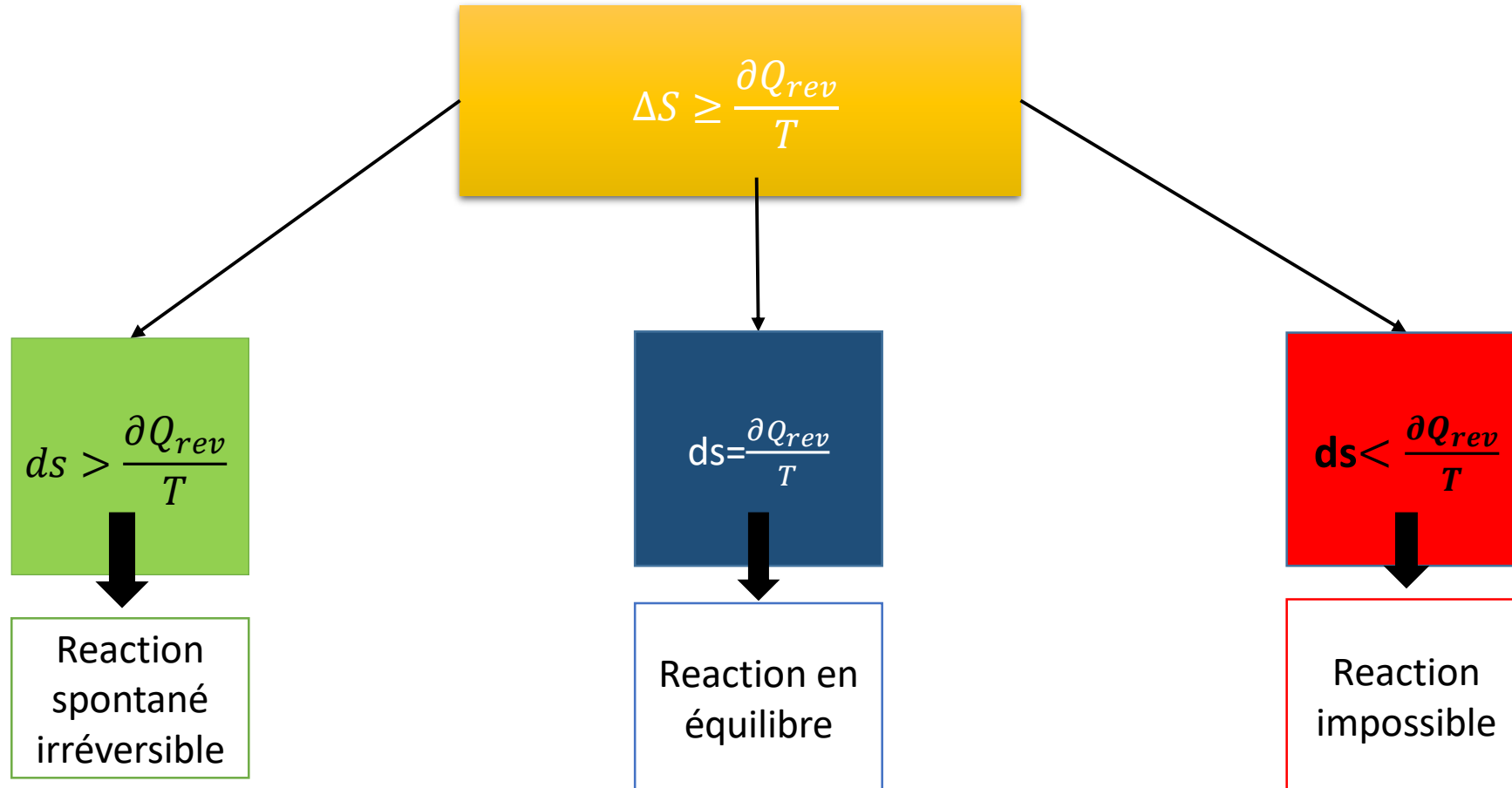
- La variation d'entropie d'un système, lors d'une transformation quelconque, peut être décrite comme la somme d'un terme d'échange et d'un terme de création :

$$\Delta S_{syst} = \Delta S_{echange} + S_{creation}$$

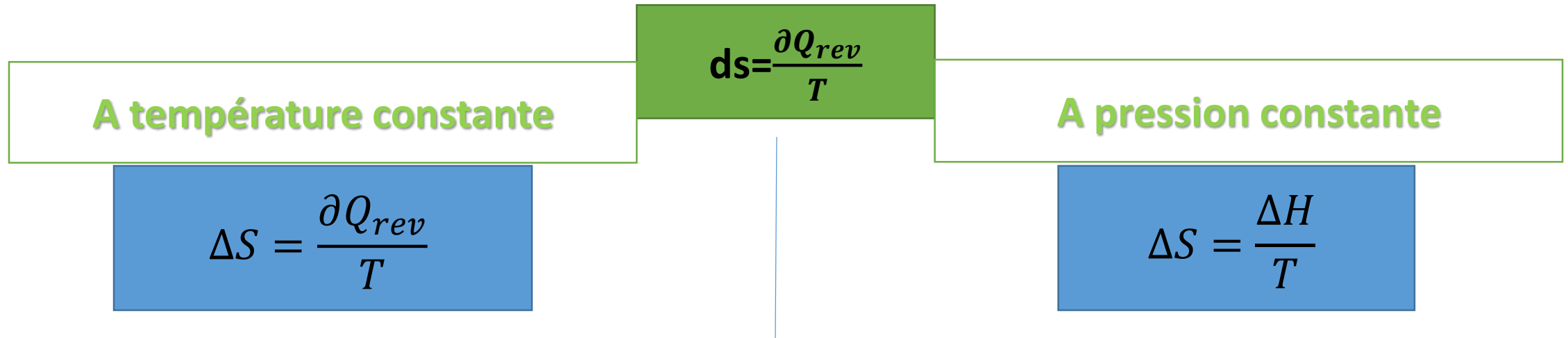
- Le terme de création, toujours positif ou nul, impose le sens de l'évolution de la transformation, ; l'égalité n'a lieu que pour une transformation réversible. Le terme d'échange dans le cas d'un système fermé échangeant la quantité de chaleur Q avec le milieu extérieur à la température T est égal à :

$$\Delta S_{echange} = \frac{Q}{T}$$

- Le deuxième principe introduit une nouvelle fonction d'état dite **entropie S** qui décrit le comportement des systèmes par la maximalisation de leur entropie:
- Lors de tout processus spontané(irréversible), l'entropie de l'univers augmente.
 - pendant un processus non-spontané (réversible), entropie de l'univers reste , constante.
 - A l'équilibre, l'entropie est à son maximum, constante, et les inégalités deviennent des égalités strictes



Expression du deuxième principe



➔ A l'équilibre, l'entropie est à son maximum, constante, et les inégalités deviennent des égalités strictes.

On définit une nouvelle fonction appelée **énergie libre de Gibbs (G)**

$$\begin{aligned} G &= H - TS &\longrightarrow& \quad dG = dH - TdS - SdT &\longrightarrow& \quad dG = dH - TdS &\longrightarrow& \quad \int_i^f dG = \Delta H - T\Delta S \\ & && && && \longrightarrow & \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S \end{aligned}$$

Réactions Exergoniques Et Endergoniques:

$\Delta G < 0$: La réaction est spontanée.

➡ La réaction est exergonique.

$\Delta G > 0$: La réaction ne peut pas se dérouler spontanément.

➡ La réaction est endergonique.

$\Delta G = 0$: La réaction est en équilibre

Remarque :

La ΔG d'une réaction dépend des conditions de la réaction:

ΔG° : état standard: 298°K (25°C), 1 atm, [réactants] à 1M et $[H^+] = 1 \text{ M}$ (pH=0)
(situation non-biologique)

$\Delta G'^\circ$: pH=7,0, $[H^+] = 10^{-7} \text{ M}$ (Situation biologique)

Les équilibre chimiques

➤ Réaction chimique complète ou totale:

Considérons un système objet de la réaction schématisée par l'équation :



Une réaction est dite totale lorsque dans l'état final du système (après le temps de réaction) il Ya disparition totale des réactifs

- Le bilan relatif a une telle réaction peut être présente par:

	V_1A_1	V_2A_2	V_iA_i		$V_1'A'_1$	$V_2'A'_2$	$V_J'A'_J$
T=0	a_1	a_2	a_i				
T final	0	0	0		a'_1	a'_2	a'_j

exemple:

de réaction totale neutralisation de l'acide chlorhydrique HCL par la soude NaOH



➤ Réaction chimique en équilibre ou réaction réversible:



Reprenons l'exemple de système objet de la réaction précédente:

Une réaction est dit équilibrée ou réversible lorsque dans l'état final, le système est composé de réactifs et de produits (il n'y a pas de disparition totale des réactifs)

Le bilan d'une telle réaction s'écrit:

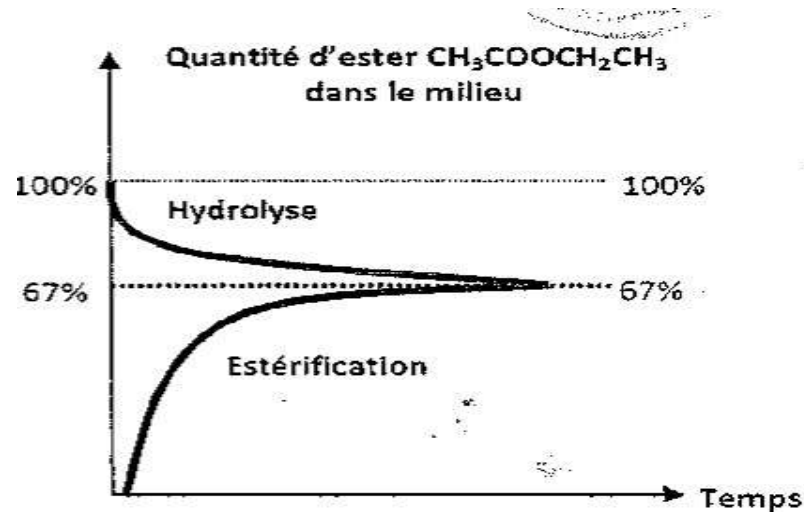
	V_1A_1	V_2A_2	V_iA_i	\longrightarrow	$V_1'A'_1$	$V_2'A'_2$	$V_J'A'_J$
T=0	a_1	a_2	a_i				
T final=teq	$a_1 - a_1'$	$a_2 - a_2'$	$a_i - a_i'$		a_1'	a_2'	a_i'

Exemple: de réaction équilibrée ou réversible

Réaction d'estérification de l'acide éthanoïque par l'éthanol:



T=0	1	1	0
Teq	0.33	0.33	0.67



La quantité d'ester forme = la quantité d'ester qui disparaît

Figure 1 : Evolution de la composition de l'ester en fonction du temps

➤ Principaux types d'équilibres chimique:

- **Equilibre homogène:**

dans une équilibre chimique ou les réactifs et les produit se présentent dans le même état physique; l'équilibre est dit homogène

Exemple:

Equilibre d'hydrolyse de l'éthanoate d'éthyle



- **Equilibre hétérogène:**

Dans un équilibre chimique ou les réactifs et les produit se présentent dans des état physique différents ;l'équilibre est dit hétérogène:



➤ **Composition chimique d'un système:**

Plusieurs grandeur peuvent être utilisées pour caractériser la composition chimique d'un équilibre chimique;

Concentration molaire; $C=M=\text{nbr de moles de l'élément}/\text{volume}$
exprime en litre (mole/litre)

Fraction molaire; $X_i=n_i/\sum n_i= n_i/ n_{tot}$ avec $\sum x_i=1$

pression partielle; $P_i = n_iRT/V$

Expression de la constante k d'équilibre en fonction des concentration (k ou K_c):

Soit:



$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

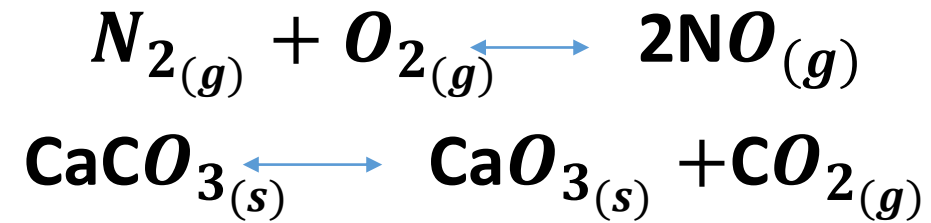
pour calculer la constante d'équilibre:

- On utilise les concentration ou les pression partielles a l'équilibre
- On place les produits au numérateur
- On place les réactifs au dénomination
- On utilise les coefficient de l'équation chimique balancée comme exposant

Cas des équilibre hétérogène :

- lorsque les substances présente dans un équilibre chimique ne sont pas toutes dans la même phase, les solides et les liquides ne font habituellement pas partie de l'expression de la constante d'équilibre (on remplace leur concentration par 1 dans la formule)

Exemple:



Interprétation de la valeur de la constante d'équilibre :

$K_c \gg 1$ l'équilibre a favorisé la formation des produits

$K_c \ll 1$ l'équilibre a favorisé la formation de réactifs

$K_c \approx 1$ l'équilibre a favorisé autant la formation de produit que celle de réactifs

- Valeur de K_c par rapport aux équations d'une même réaction soient:



$$\text{Alors; } K_{c_2} = (K_{c_1})^n$$

- Valeur de K_c par rapport aux équations des réactions directes et inverses soient:



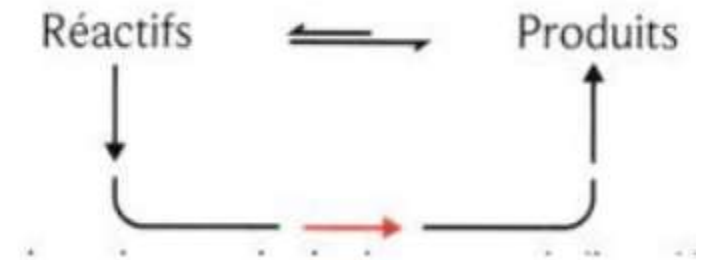
$$\text{Alors ; } K_{inv} = \frac{1}{K_{dir}}$$

Effet de différents facteurs sur l'équilibre:

Puisque à l'équilibre les vitesses des réactions directes et inverses sont égales, les facteurs qui modifient les vitesses de réaction auront un effet sur l'équilibre

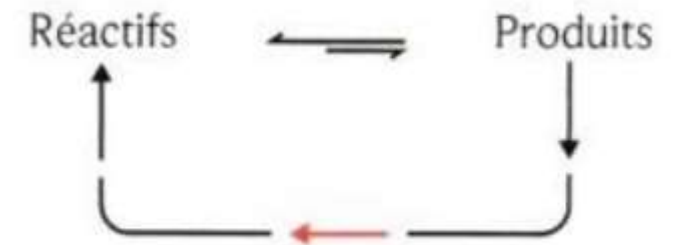
Si $V(\text{ Réaction directe}) > V(\text{ réaction inverse})$

La formation de produit sera favorisée



Si $V(\text{ Réaction inverse}) > V(\text{ réaction directe})$

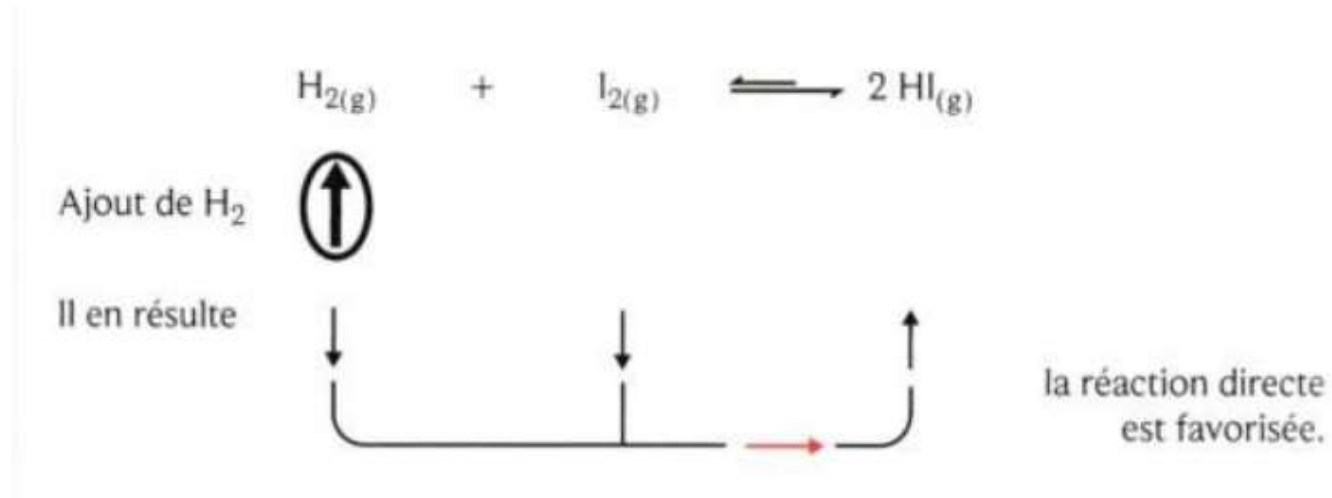
La formation de réactif sera favorisée



Effet de concentration:

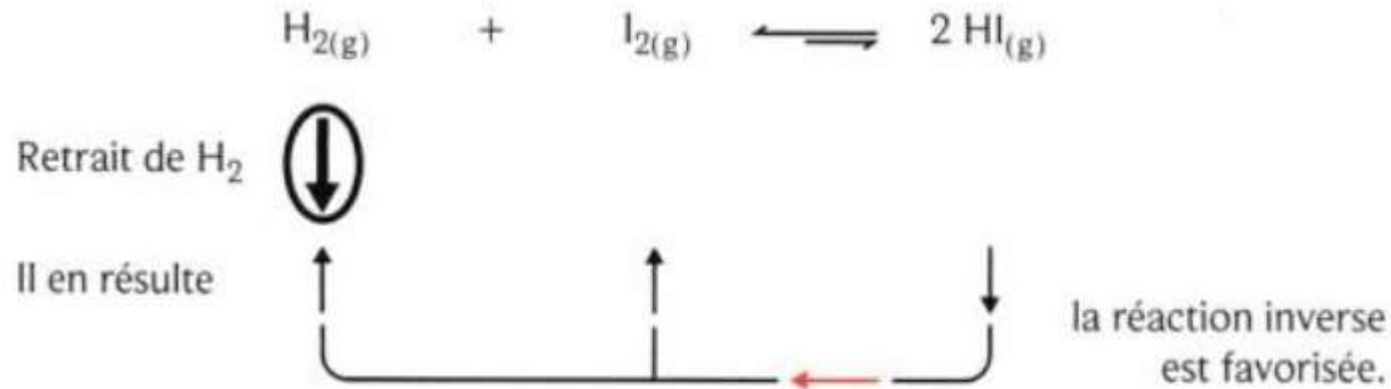
Lorsqu'on augmente la concentration d'un réactif, le système cherche à la diminuer

Il favorise alors la réaction directe, dans la formation de produits



En réalité, l'augmentation de concentration d'un réactif augmente la vitesse de la réaction directe

A l'inverse, lorsqu'on diminue la concentration d'un des réactifs, le système cherche à l'augmenter et favorise ainsi la réaction inverse (formation de réactifs)



En réalité, la vitesse de la réaction directe diminue et la réaction inverse devient donc plus rapide ce qui favorise la formation de réactifs

Effet de la température:

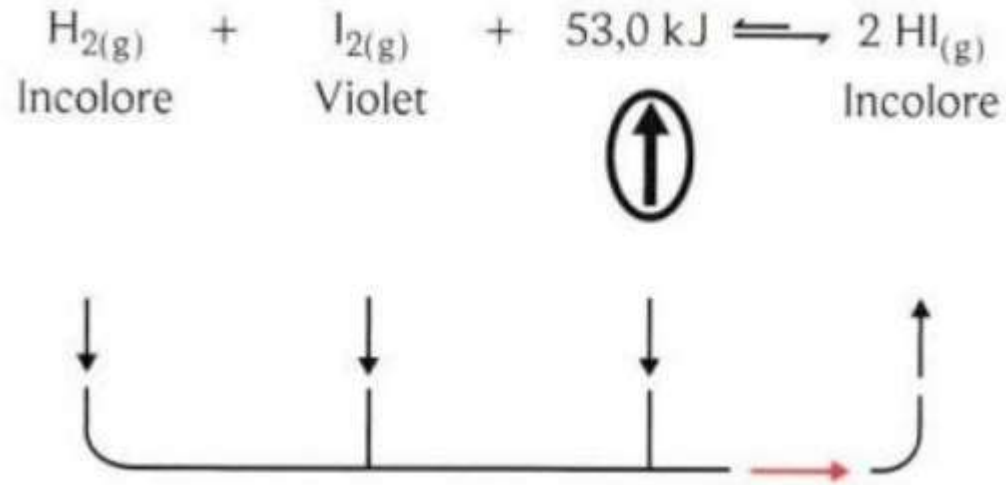
Pour déterminer l'effet de la température, il faut d'abord tenir compte du rôle de l'Energie dans la réaction

En effet, si on augmente la température, le système cherchera à la diminuer en utilisant ce surplus de chaleur





A l'inverse, si on diminue la température, le système cherchera à produire de la chaleur

Exemple d'une réaction endothermique:

Une augmentation de température favorise la réaction directe



De même, une diminution de température favorisera la réaction inverse

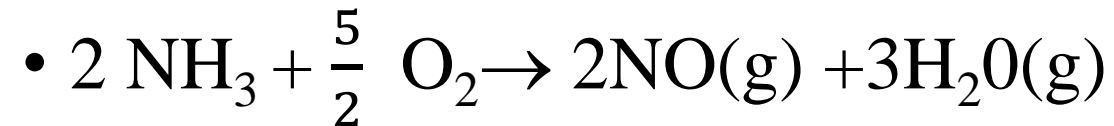
Changement imposé	Schématisation
Augmentation de la température	<p>Réactifs \rightleftharpoons Produits + Énergie</p> 
	<p>Réactifs + Énergie \rightleftharpoons Produits</p> 
Diminution de la température	<p>Réactifs \rightleftharpoons Produits + Énergie</p> 
	<p>Réactifs + Énergie \rightleftharpoons Produits</p> 

Exercice 1 :

1. Calculer le Volume molaire d'un gaz supposé parfait à 20 °C et sous 1 atm
2. Dans un procédé de synthèse industrielle le diazote est chauffé à 500 K dans un récipient de volume Cte , si initialement le gaz est introduit à 100 atm et à 300 K , quelle pression exerce-t-il à la température de travail ?
3. Quelle température observerait –on si l'échantillon de gaz exercerait une pression de 300 atm dans le même récipient.

Exercice 2 :

1. On considère l'oxydation de l'ammoniac par l'oxygène



$$\bullet \quad \Delta H^\circ_{\text{r},298} = -109 \text{ Kcal}$$

2. Calculer l'enthalpie molaire standard de formation de $\text{NH}_3(\text{g})$ connaissant :

3 . On donne :

$$\bullet \quad \Delta H^\circ_{\text{f},298} (\text{NO}(\text{g})) = 21,5 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

$$\bullet \quad \Delta H^\circ_{\text{f},298} (\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = -58,0 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

Exercice 3

Calcule des unités d'énergie

Le volume d'un système gazeux augmente de 1200 ml sous une pression extérieure constante de 30 atm .

Quel est le travail fourni par le système pendant la dilatation ?

Exprimer ce travail en différentes unités d'énergie.