

†.ХИЛС+ | ИСЧУСОВ
†.С.П.О.Т+ | И.О.Х.С.С. И.О.С.О
Λ. :00ИСЛ. С.Ж.П.О. : Λ. +И.И.И.И.

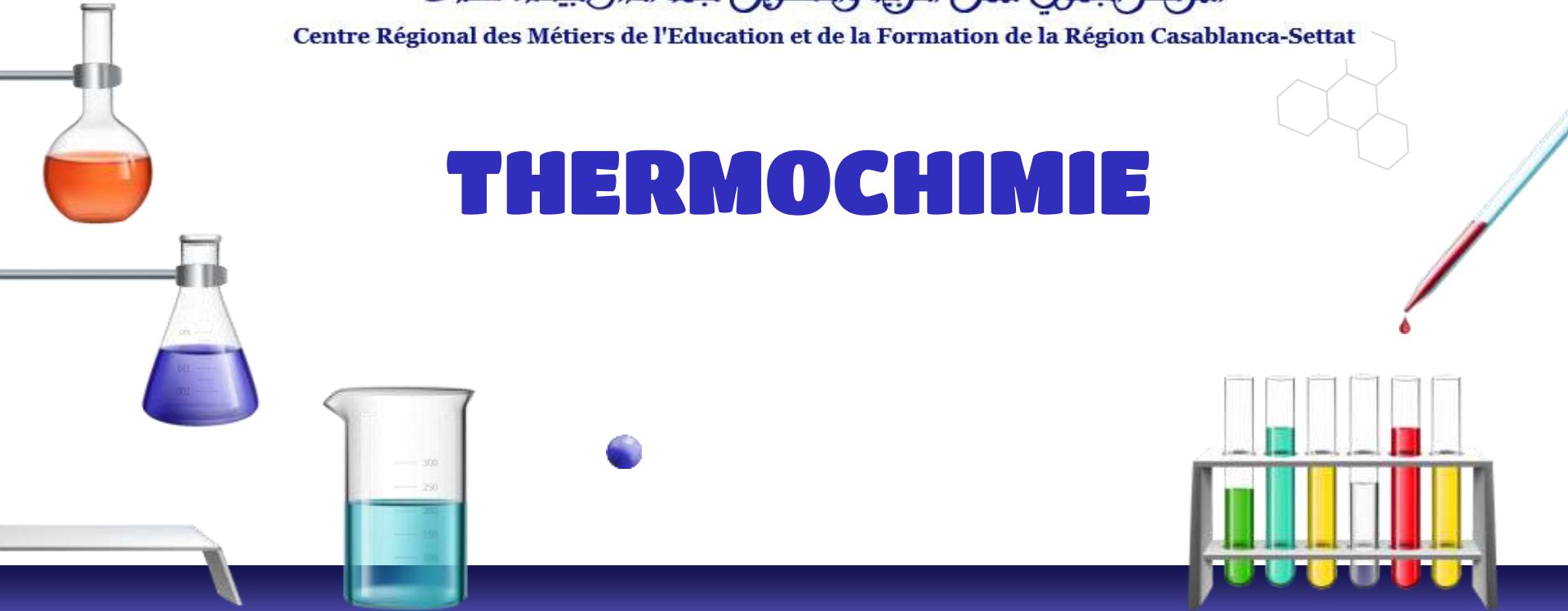


المملكة المغربية
وزارة التربية الوطنية
والتعليم الأولي والرياضة

المركز الجموي لمهن التربية والتكون لجمة العار البيضاء ملهاط

Centre Régional des Métiers de l'Education et de la Formation de la Région Casablanca-Settat

THERMOCHIMIE



C'est quoi la thermochimie ?

La **thermochimie** est une branche de la thermodynamique (introduisant la notion de température) qui traite les transferts de matière et/ou les échanges d'énergie au cours d'une transformation chimique.



● C'est l'application des **lois de la thermodynamique** aux transformations chimiques.

C'est l'étude de la **transformation** d'une forme d'énergie à une autre.

■ **L'énergie** est la capacité à effectuer du **travail** ou à fournir de la **chaleur**.



GENERALITES

01

CHAPITRE I : GENERALITES

La thermochimie repose essentiellement sur deux postulats :

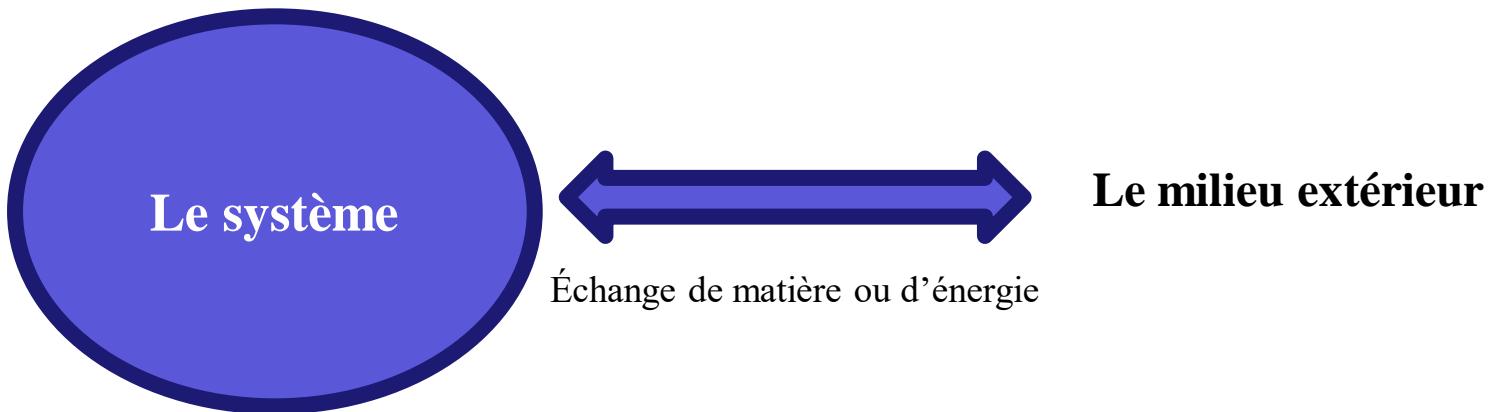
- ❑ **L'énergie** de l'univers demeure constante
(Premier Principe : Principe d'équivalence d'énergie et de chaleur).
- ❑ **L'entropie** de l'univers augmente (Deuxième Principe ou Principe d'évolution).

Objet de la thermochimie

- **Déterminer** les **quantités de chaleur** mises en jeu au cours d'une réaction, dans des conditions expérimentales données.
- **Prévoir** si une transformation chimique est **thermodynamiquement possible** dans des conditions données.

Système thermodynamique

La partie de l'univers au sein de laquelle s'effectue la transformation étudiée.





Notion de travail et chaleur

- L'énergie "échangeable" entre le système et le milieu extérieur peut se manifester sous différentes formes : **énergie mécanique, calorifique, électrique et lumineuse**. Toutes ces énergies peuvent se transformer les unes dans les autres.
- On s'intéressera dans ce cours à **la chaleur** et au **travail** dû aux forces de pression.



Système thermodynamique

On distingue différents systèmes :

Échange de :			
	Matière	travail	chaleur
Système isolé	non	non	non
Système fermé	non	oui	oui
Système ouvert	oui	oui	oui



Variables d'état

Ce sont les grandeurs qui permettent de définir l'état d'un système :
(m, n, V, P, T, C)

- Elles sont **extensives** quand elles dépendent de la quantité de matière du système (**V, m, n**).
- **Intensives**, dans le cas contraire (**T, P, C**).





Équations d'état

On appelle équation d'état : une expression qui relie entre elles les différentes variables d'état d'un système.

Exemple : Pour **un gaz parfait** P, V, n et T sont liées par
l'équation d'état des gaz parfaits :

$$PV = nRT \text{ (lois des G.P ou de Mariotte)}$$





Equation d'état des gaz parfait

$$PV = nRT$$

(lois des G.P ou de Mariotte)

- ❖ P : Pression du gaz en (Pa ou atm)
- ❖ T : Température absolue en (K)
- ❖ V : Volume en (m^3 ou l)
- ❖ n : nombre de moles
- ❖ R : constante des gaz parfaits :

$$R = 0,082 \text{ l.atm.mol}^{-1}\text{.K}^{-1} \text{ Si } P(\text{atm}), V(\text{l}), T(\text{K})$$

$$R = 8,32 \text{ J.mol}^{-1}\text{.K}^{-1} \text{ Si } P(\text{Pa}), T(\text{K}), V(\text{m}^3)$$

$$R = 2 \text{ cal.mol}^{-1}\text{.K}^{-1} \quad 1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$$

Mélange de gaz parfaits

Gaz 1

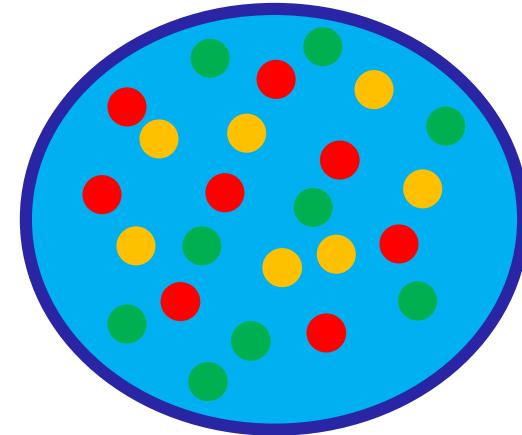
- ❖ Pression partielle P_1 Volume partiel V_1

Gaz 2

- ❖ Pression partielle P_2 Volume partiel V_2

Gaz 3

- ❖ Pression partielle P_3 Volume partiel V_3



Loi de DALTON

La somme totale de chacune des pressions P_i exercées par les différents gaz correspond à la pression totale P_T du mélange. Ainsi, chaque gaz agit dans un mélange comme s'il était seul à occuper tout l'espace du contenant.



Chaque gaz exerce donc une pression identique s'il était seul, son comportement n'étant pas influencé par la présence des autres gaz.

$$P_T = \sum P_i$$

Mélange de gaz parfaits

- ❖ Nombre de moles totales
- ❖ Pressions partielles P_i
- ❖ Volumes partiels V_i
- ❖ Fractions molaires x_i

$$n_T = \sum n_i$$

$$P_T = \sum P_i$$

$$V_T = \sum V_i$$

$$X_i = n_i / n_T$$

$$X_i = P_i / P_T$$

$$X_i = V_i / V_T$$

$$\text{avec } \sum x_i = 1$$

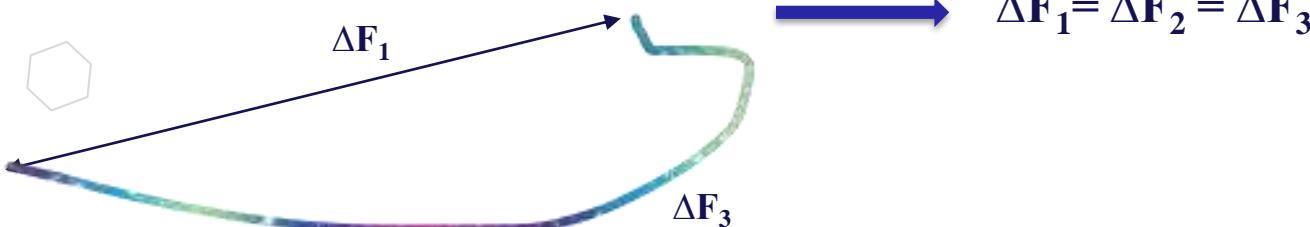


Fonctions d'état

$F(P, V, T, n\dots)$ est une fonction d'état si :

$\Delta F = F_f - F_i$ est indépendante du chemin suivi

- ❖ Considérons une transformation avec 3 chemins différents.





Fonctions d'état

$$\Delta F = \int_i^f dF(x, y, z) = F(x_f, y_f, z_f) - F(x_i, y_i, z_i) = F_f - F_i$$

❖ La valeur de l'intégrale dépend uniquement de l'**état initial** et de l'**état final**.

Exemples :

- Le travail de pression **W**
ne sont pas des fonctions d'état.
ils dépendent du chemin suivi.
- L'énergie interne **U** et l'enthalpie **H** sont des fonctions d'état (chapitre 2)



Transformations subies par un système

- ❖ Un système est dit **en équilibre** lorsque les valeurs des **variables d'états** qui le caractérisent sont **les mêmes** en tout point du système et **n'échange pas de chaleur et d'énergie** avec le milieu extérieur.
- ❖ Lorsque l'on perturbe le système c.à.d **on modifie** la valeur de l'une de ses variables, le système est dit **hors d'équilibre**. Ce dernier évolue vers un autre état d'équilibre. On dit que le système **subit une transformation**.



Transformations subies par un système

Une transformation est le passage d'un système d'un état d'équilibre **initial**, à un autre état d'équilibre **final**.

Lorsqu'un système passe d'un état initial $i(P_i, V_i, T_i)$ à un état final $f(P_f, T_f, V_f)$, la transformation peut se faire suivant différents processus.



Transformations subies par un système

Nous nous intéressons plus spécialement aux transformations :

- à volume constant (**isochore**) : $V_f = V_i = V = \text{cte}$
- à pression constante (**isobare**) : $P_f = P_i = P = \text{cte}$
- à température constante (**isotherme**) : $T_f = T_i = T = \text{cte}$
- Transformation **adiabatique** :

quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur est nulle :

$$Q_{\text{échangée}} = 0$$



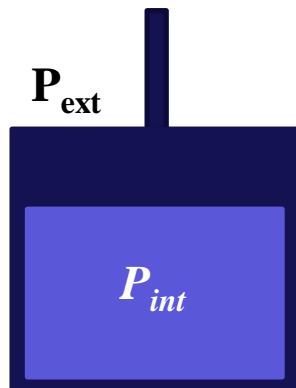


A- Transformations réversibles

On considère comme réversibles, les transformations effectuées dans un temps fini, par une succession d'états d'équilibre très voisins les uns des autres : $E_i \longrightarrow E_f$

Exemple :

A chaque instant $P_{int} = P_{ext}$

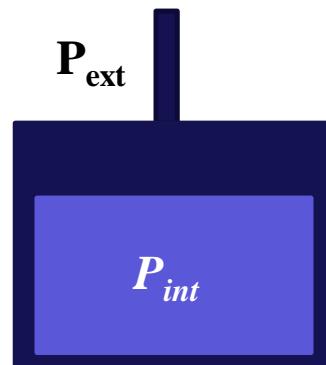




B- Transformations irréversibles

Si on **déplace brutalement** le piston, **la pression** du gaz varie **rapidement**, elle n'est pas la même en tout point du système durant cette transformation.

$$P_{int} = P_{ext}$$



Echange d'énergie entre un système et le milieu extérieur

En thermochimie, on considère les deux formes d' énergies suivantes :

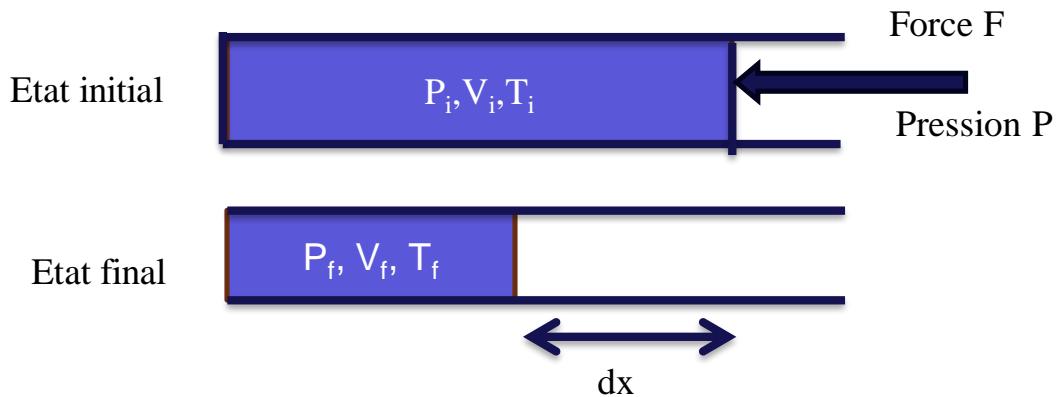
- ❖ Énergie **thermique** = **chaleur** : **Q**
- ❖ Énergie **mécanique** = **travail** : **W**

Par convention :

$W>0 ; Q>0$: énergie **reçue** par le système
 $W<0 ; Q<0$: énergie **fournie** par le système

Echange de travail (W)

C'est une forme d'énergie due aux forces de pression. Pour un déplacement infinitésimal, le travail effectué s'écrit :



Echange de travail (W)

La pression P est définie par le rapport de la force F sur la surface S du piston :

$$P = F/S \text{ et le travail est donc : } \delta W = F dx = P S dx = - P dV$$

Par convention :
- si travail reçu alors $W > 0$
- si travail fourni alors $W < 0$

Donc le travail total échangé avec l'extérieur est

$$W_{\text{total}} = \int_i^f \delta W = - \int_{V_i}^{V_f} P_{\text{ext}} dV$$



Echange de chaleur Q

- La chaleur Q est une forme d'énergie qui se manifeste au cours d'une transformation chimique ou lors d'un changement de phase (ou d'état). On la perçoit généralement par une variation de température.
- Cette énergie passe d'un corps le plus chaud vers un corps le plus froid. Le transfert de chaleur cesse lorsque les deux corps sont à la même température : ils sont en équilibre thermique : $\sum Q_i = 0$





Echange de chaleur Q

Chaque substance est caractérisée par sa capacité d'absorber ou de céder une quantité de chaleur :

Capacité thermique ou **chaleur spécifique**.

- Symbole : C
- Unités : *joule (ou cal)/mole/K* (molaire)
Ou *joule (ou cal)/g/K* (massique)



A partir de changement de température

Lorsque la température d'un système passe de T_i à T_f , la quantité de chaleur échangée est :

$$\delta Q = m \cdot C \cdot dT$$

$$Q = mC \int_i^f dT$$

$$Q = mC(T_f - T_i)$$



A partir de changement d'état



L : Chaleurs latentes de changement d'état :
Quantités de chaleur nécessaires pour transformer une mole .

Pour n moles : $\mathbf{Q = n.L}$

n : nombre de mole

L : en J.mol⁻¹



□ **Relation de MAYER** : $\mathbf{C_p - C_v = nR}$

• Pour 1 mole de G.P monoatomique :

- $\mathbf{C_p = \frac{5}{2} R}$
- $\mathbf{C_v = \frac{3}{2} R}$



Le premier principe de la thermodynamique

02



Le premier principe de la thermodynamique :

❖ Enoncé du 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”.

$$\mathbf{dU = \delta Q + \delta W}$$



Enoncé 1: U est une fonction d'état :

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

$$\Delta U = \int_1^2 dU = \int_1^2 \delta Q + \int_1^2 \delta W$$



$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W$$



✓ ΔU ne dépend que de l'état initial et l'état final et non chemin suivi.





Enoncé 2 : loi de conservation de l'énergie

- ✓ Pour un système isolé ($Q = 0$ et $W = 0$) $\Rightarrow \Delta U = 0$, quelque soit la transformation.
- ✓ Pour une transformation cyclique:

Etat 1 \rightarrow Etat 2 \rightarrow Etat 1 $\Rightarrow \Delta U = 0$

- ✓ Loi de Joule : L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température : à T constante, $\Delta U = 0$



Énergie interne U et enthalpie H



L'énergie interne et l'enthalpie sont des fonctions d'état qui permettent de retrouver les variations d'énergie mise en jeu au cours d'une transformation .

Chaleur échangée au cours de transformations à volume constant (Q_V) ou à pression constante (Q_P)



$$\Delta U_{\text{syst}} = Q_v + W = Q_v - \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV$$

à volume constant $V_1 = V_2 : dV = 0 \Rightarrow \Delta U = Q$



- ❖ L'enthalpie H c'est la chaleur échangée lors d'une transformation à pression constante ($P = \text{Cte}$).

$$\Delta U_{\text{syst}} = Q_v + W = Q_v - \int_{v1}^{v2} P \cdot dV$$

$$\Delta U_{\text{syst}} = U_2 - U_1 = Q_p - P(V_2 - V_1)$$

$$Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

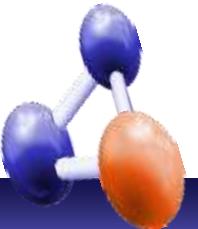


On définit une nouvelle fonction d'état appelée « Enthalpie » :

$$H = U + PV \Rightarrow Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

$\Delta H < 0$: exothermique

$\Delta H > 0$: endothermique





Relation entre enthalpie et énergie interne



$$\Delta H = \Delta U + \Delta(P.V)$$

Pour les réactions chimiques en phases condensées (liquides ou solides), en général :

$$\Delta(PV) = P_2 V_2 - P_1 V_1 = 0 \Rightarrow$$

$$\Delta H = \Delta U \text{ ou } Q_p = Q_v$$

Dans le cas où un ou plusieurs constituants du système sont à l'état gazeux, (supposés parfaits)
On écrit: $\Delta H = \Delta U + \Delta(n_g RT)$,
 n_g : nombre de moles de gaz.

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

L'enthalpie standard de formation d'un composé A est la variation d'enthalpie de la réaction de formation standard, à P = 1 bar, de ce composé à partir de ses éléments corps simples pris dans leur état le plus stable.





- **Remarque:**

- ✓ Par convention, l'enthalpie standard de formation des corps simples (dans leur état normal à 25°C (298K) et sous P = 1 atm) est égal à zéro.

Exemples :

$$\Delta H_f^\circ(N_2) = 0.0 \text{ kJ mol}^{-1}; \Delta H_f^\circ(O_2) = 0.0 \text{ kJ mol}^{-1}; \Delta H_f^\circ(Fe) = 0.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$





- ✓ L'enthalpie standard de formation d'un composé permet de comparer la stabilité de ce composé par rapport à ses éléments corps simples.
- **Exemple :** $P_{O_2} = P_{CO_2} = 1 \text{ atm}$ $T = 298^\circ C$



$\Delta H_f^\circ(CO_2) < 0$: la réaction est exothermique, le composé est plus stable que les éléments initiaux.





Enthalpie standard de réaction: ΔH_R°

On peut calculer l'enthalpie standard de la réaction à partir des enthalpies standards molaires de formation.

✓ **Loi de HESS :**

La variation de l'enthalpie standard d'une réaction est égale à la somme des variations d'enthalpie standard de formation des produits moins la somme des variations d'enthalpie standard de formation des réactifs.

$$\Delta H_R^\circ = \sum n_p \Delta H_f^\circ(\text{produits}) - \sum n_r \Delta H_f^\circ(\text{réactifs})$$

n : Coefficients stoechiométriques.

ΔH_f° : enthalpie de formation.





Exemple :

✓ Formation de CO₂(g) :



+

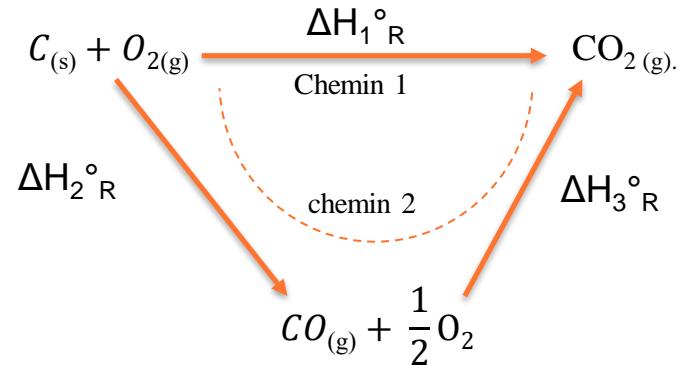


$$(1) = (2) + (3) \quad \text{donc.} \quad \Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$





Ou selon le cycle suivant qui conduit à la formation de CO_2



Chemin 1 = chemin 2

$$\Delta H_1^\circ_R = \Delta H_2^\circ_R + \Delta H_3^\circ_R$$



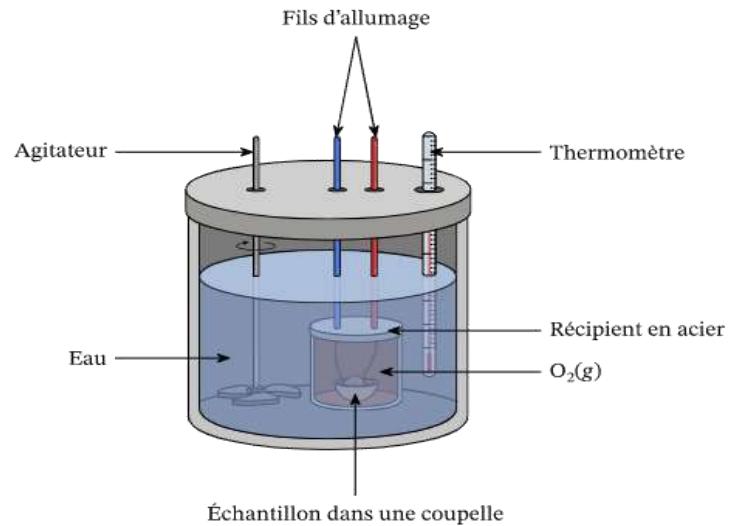
Calorimétrie

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.



Calorimétrie



Types de systèmes:

Système ouvert

échange de chaleur,travail,
matière avec le milieu



Système diathermique

Pas de transfert de
travail et de
matière avec
l'extérieur

Système

Système adiabatique

Pas de transfert de
chaleur et matière

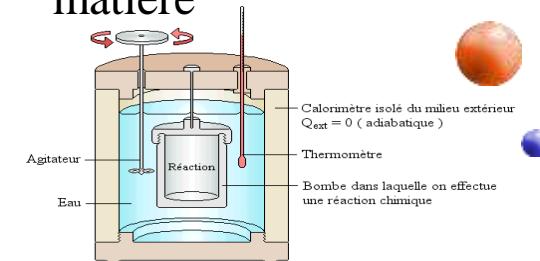
Système fermé

Pas de transfert de
matière avec l'extérieur



Système isolé

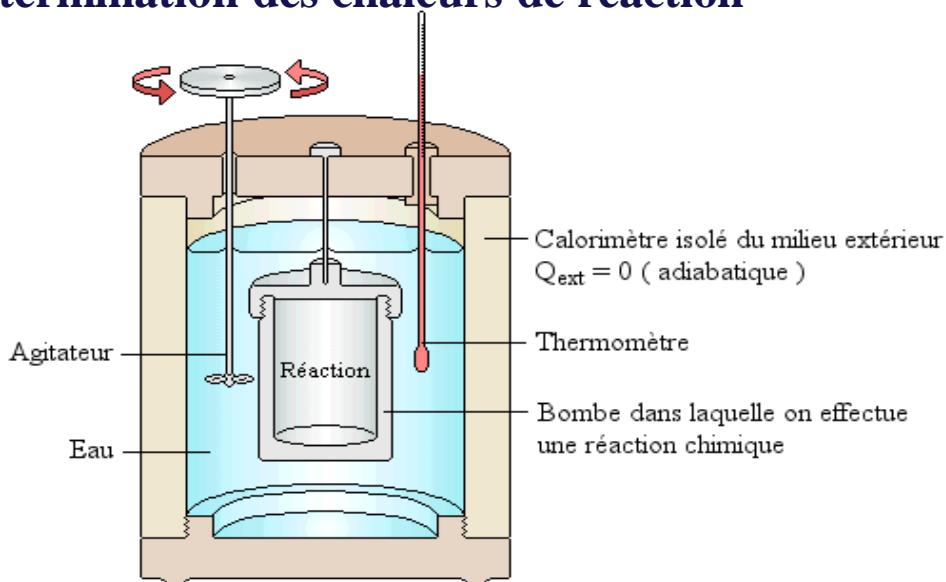
Pas de transfert de
chaleur, travail,
matière



Détermination des chaleurs de réaction

B) Voie directe: Calorimétrie

Détermination des chaleurs de réaction





Voie directe : Calorimétrie

- Système isolé adiabatique. ($Q_{\text{échangée}} = 0$)
- On mesure les variations de la température qui accompagnent cette transformation.
- De ces variations on peut déduire les chaleurs de réaction:

$$Q_v = \mu C_v \Delta T.$$

ou

$$Q = C_{\text{cal}} \Delta T$$

$$Q_p = \mu C_p \Delta T.$$

μ : Valeur en eau du calorimètre



la masse d'eau qui a la même capacité thermique que le calorimètre et ses accessoires



Variation des chaleurs de réaction avec la température



a) Elévation de température d'un corps pur, sans changement d'état

Si la température varie de T_1 à T_2 :

$$Q_p = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_p \cdot dT \quad Q_v = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_v \cdot dT$$

C_p et C_v dépendent de T et de l'état physique du corps (liquide, gaz, solide)

Exemple:

$C_p(H_2O)$ liquide = 4.18 J/g.K ; $C_p(H_2O)$ glace = 2.1 J/g.K et $C_p(H_2O)$ gaz = 1.9 J/g.K



Q_p et Q_v avec changement d'état

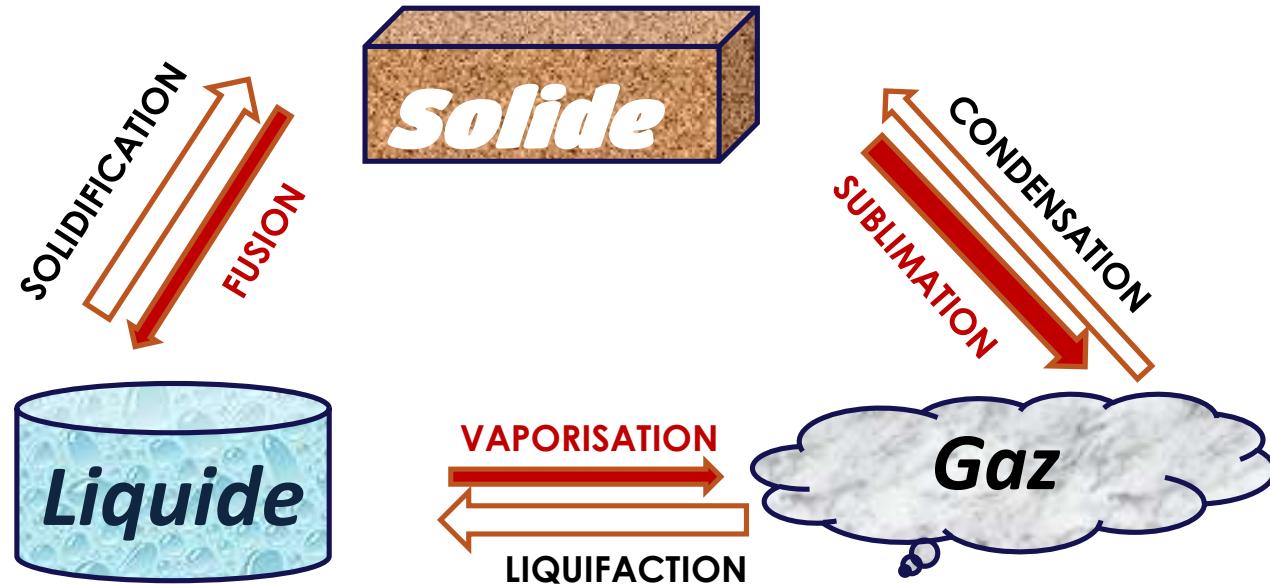
$$Q_p = \Delta H = \int_{T_1}^{T_L} nC_{p1} \cdot dT + \Delta H_L + \int_{T_L}^{T_2} nC_{p2} \cdot dT$$

$$Q_v = \Delta U = \int_{T_1}^{T_L} nC_{v1} \cdot dT + \Delta U_L + \int_{T_L}^{T_2} nC_{v2} \cdot dT$$



Changement d'état

Un changement d'état ou de phase d'un corps pur A se fait à une température constante T_L appelée température de changement d'état : T_{vap} ; T_{Liq} ; T_{fusion}



Loi de Kirchoff

c) Détermination des chaleurs de réaction à des températures différentes : Loi de Kirchoff

- Si on connaît la chaleur d'une réaction à T_1 et on désire la calculer à T_2 alors :

$$\text{A volume cte : } \Delta U(T_2) = \Delta U(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_v \cdot dT$$

$$\bullet \text{ A Pression cte : } \Delta H(T_2) = \Delta H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p \cdot dT$$

$$\Delta C_{v \text{ ou } p} = \sum v_i C_{v \text{ ou } p} (\text{produits}) - \sum v_j C_{v \text{ ou } p} (\text{réactifs})$$

Rq : Loi valable si pas de changement d'état dans $[T_1, T_2]$



Exemple :

On connaît $\Delta H^\circ_f(\text{CO})$ à 298K, calculer $\Delta H^\circ_f(\text{CO})$ à 600 K et P = 1 atm

1) Méthode de la loi de Kircoffe :



$$\Delta H_f^\circ(\text{CO})_{600} = \Delta H_f^\circ(\text{CO})_{298} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p \cdot dT$$

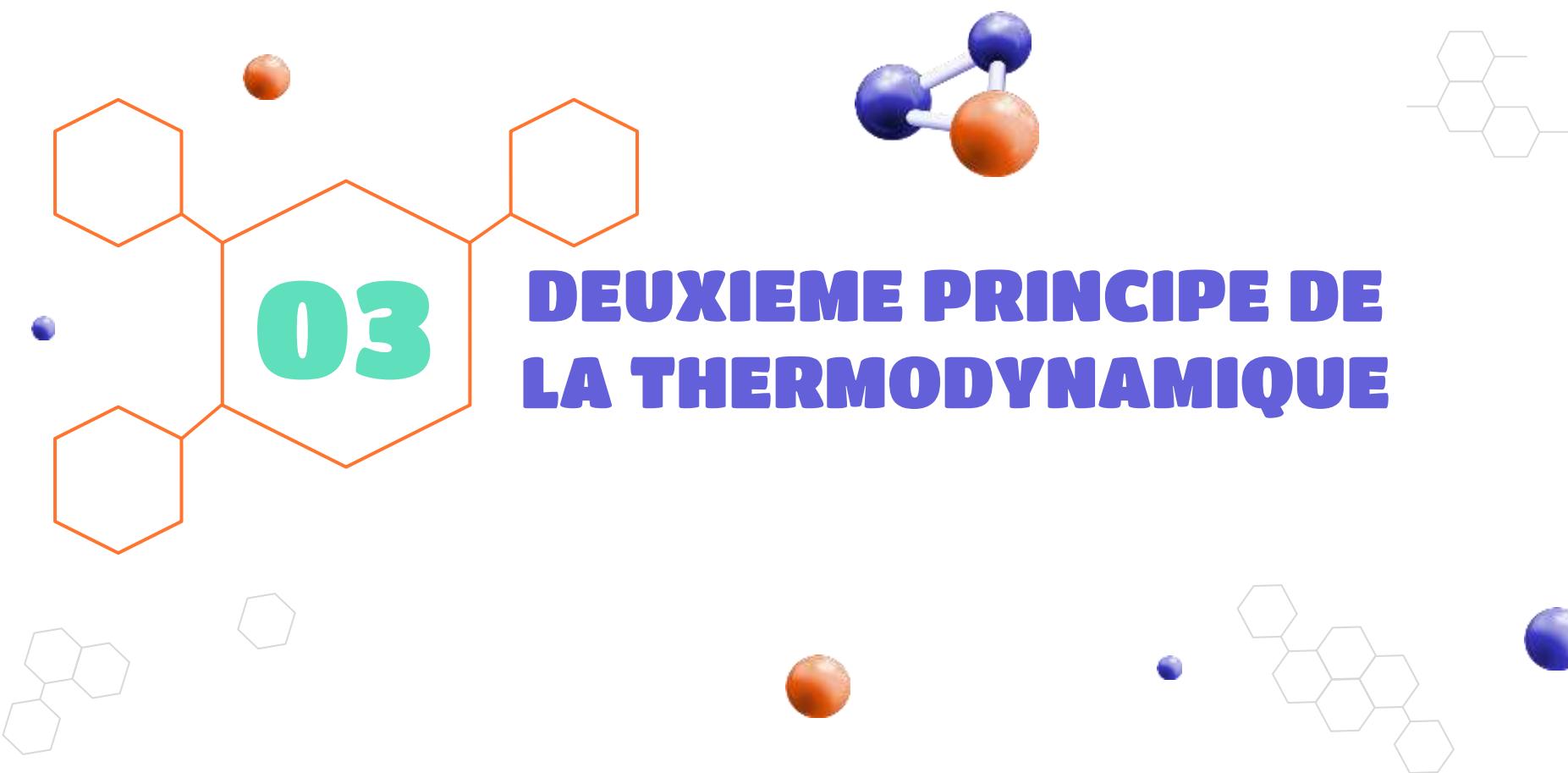
$$\Delta C_p = 1 \cdot C_p(\text{CO(g)}) - 1 \cdot C_p(\text{C(s)}) - (1/2) \cdot C_p(\text{O}_2(\text{g}))$$

$$\int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p \cdot dT = \int_{T_1}^{T_2} C_p(\text{CO}) \cdot dT - \int_{T_1}^{T_2} C_p(\text{C(S)}) \cdot dT - 1/2 \int_{T_1}^{T_2} C_p(\text{O}_2) \cdot dT$$



03

DEUXIEME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE



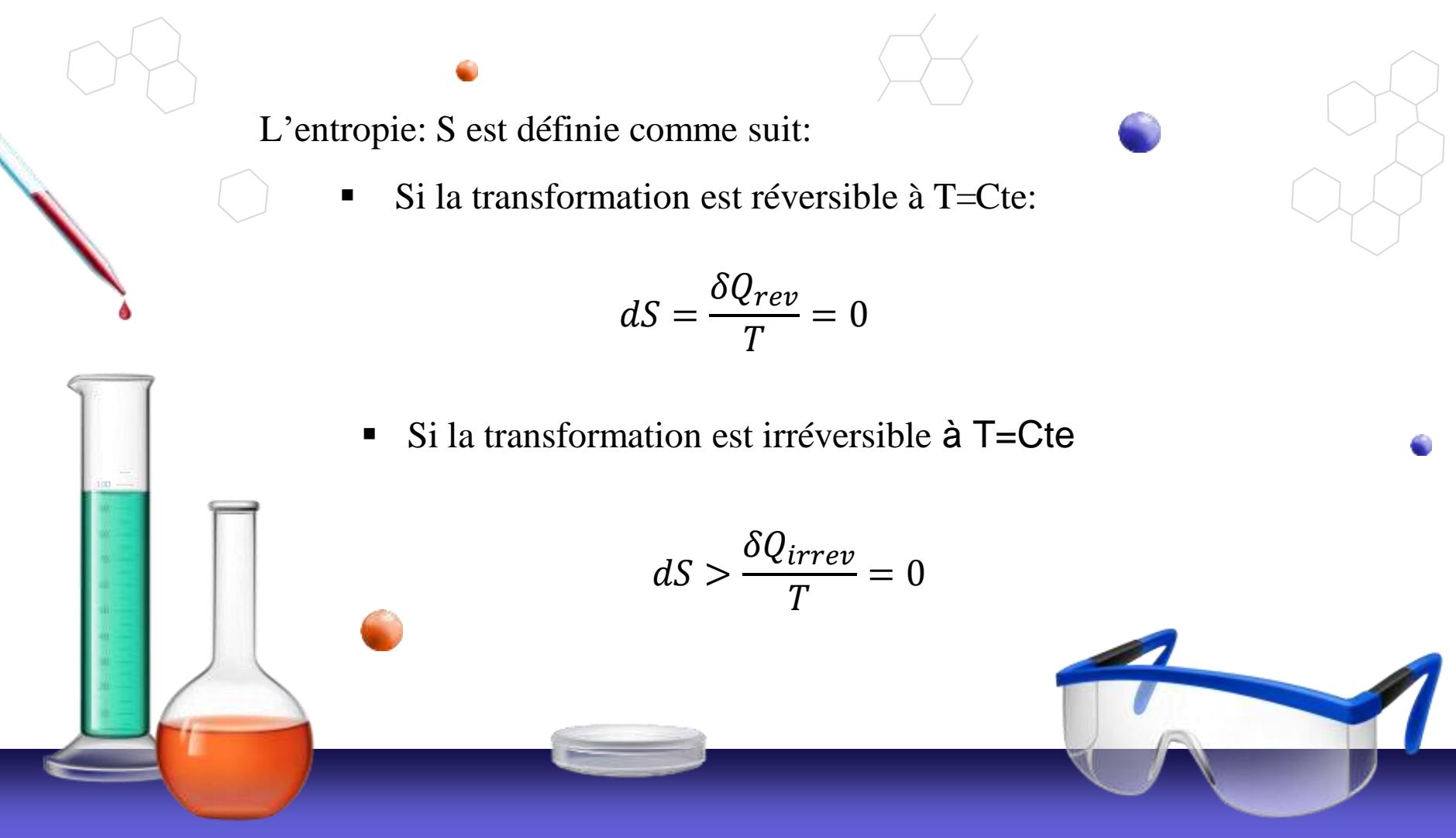
Enoncé du 2^{ème} principe de la thermodynamique

- Le 1er principe ne permet pas de prévoir le sens d'évolution des systèmes; et n'explique pas l'irréversibilité de certaines transformations spontanées ou naturelles. D'où l'introduction d'une grandeur d'état extensive appelée entropie, notée S, qui détermine l'ordre et le sens d'évolution d'un système.
-
- □ Toute transformation d'un système thermodynamique s'effectue avec augmentation de son entropie globale ΔS_{global} ($\Delta S_{global} > 0$).

$$\Delta S_{global} = \Delta S \text{ (système isolé)}$$

$$= \Delta S \text{ (syst.étudié+ milieu ext)}$$

$$= \Delta S_{syst} + \Delta S_{ext}$$





S est une fonction d'état, exprimée en JK⁻¹, S est une grandeur extensive, $S = \sum S_i$ L'entropie mesure le désordre du système :

- ✓ Si le désordre augmente , S augmente et $\Delta S > 0$.
- ✓ Si le désordre diminue , S diminue et $\Delta S < 0$.





Applications :



1/ Transformation Réversible isotherme d'un gaz parfait



D'après la loi de joule, $\Delta U = 0$.

D'où: $\Delta U = W + Q = 0$

$$Q = -W = nRT \ln(V_2 / V_1)$$

2/ Changement d'état d'un corps pur à $P = Cte$

Lors d'un changement d'état la température reste constante, l'entropie s'exprime en fonction de la chaleur latente.

$$A_{(l)} \rightarrow A_{(g)}$$





3/ Variation d'entropie avec la température à P ou V Ctes :

- Pour une transformation réversible

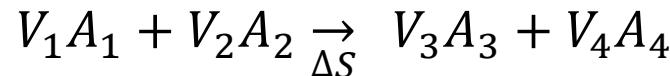
P= cte

V=cte



4/ Variation d'entropie due à une réaction chimique :

- Soit la réaction:



On applique la *loi de Hess*

- La variation d'entropie d'une réaction chimique est égale à la différence entre l'entropie des produits et celle des réactifs.

$$\Delta S = \sum_i V_i S_i(\text{produits}) - \sum_j V_j S_j(\text{réactifs})$$



Merci

