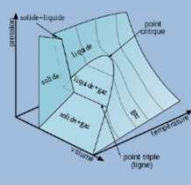
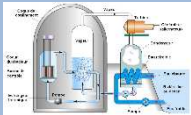


Chapitre V

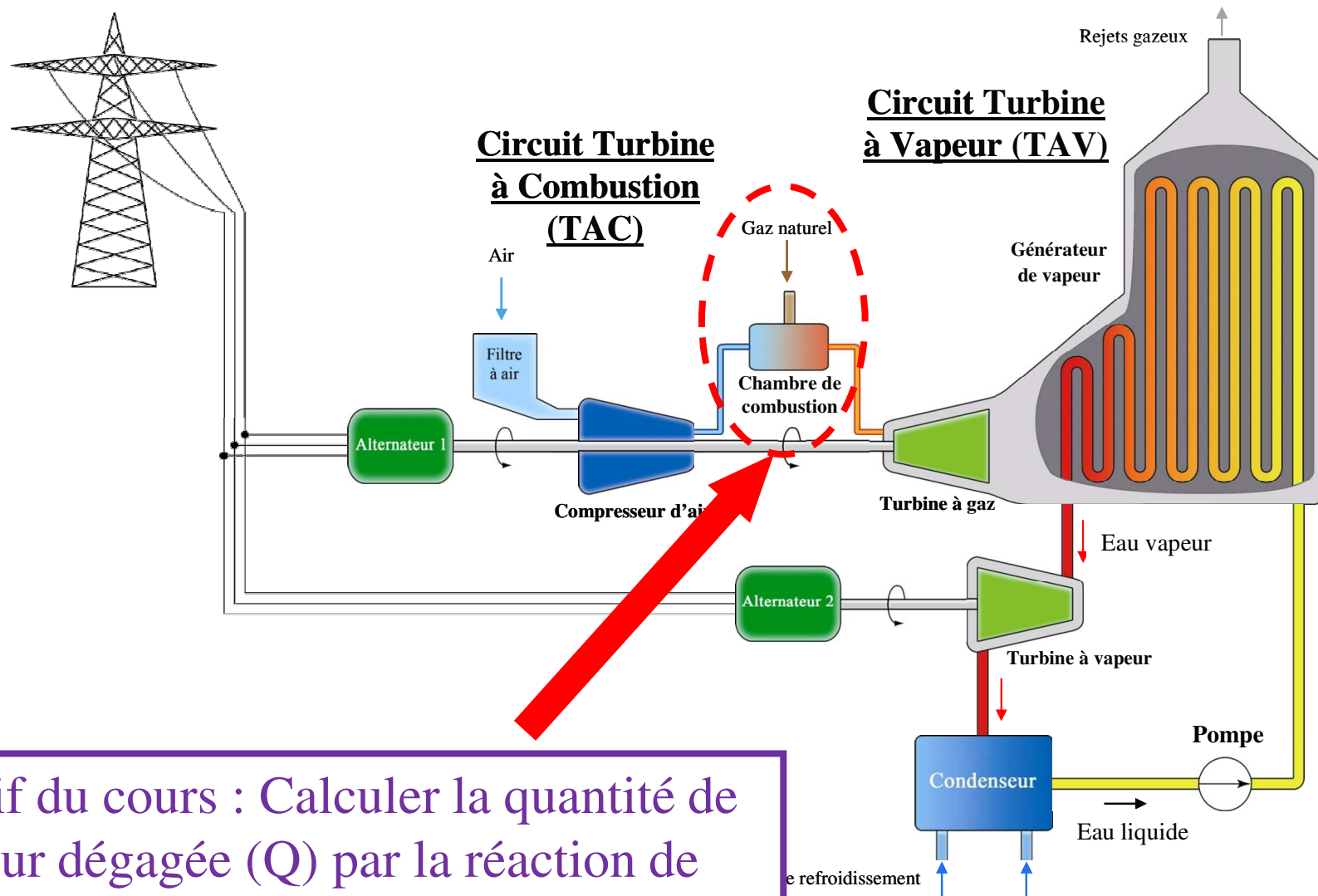
Thermochimie

A la fin de ces 2 séances, vous serez en mesure de :

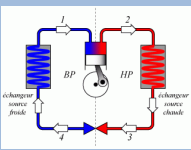
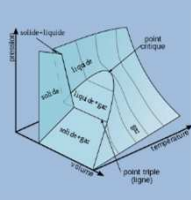
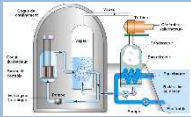
- ❖ Associer la chaleur d'une réaction chimique à la variation des fonctions d'états ΔU et ΔH (suivant les conditions expérimentales)
- ❖ Ecrire l'équation bilan d'une réaction de combustion avec le dioxygène gazeux pour un combustible donné, dresser le tableau d'avancement associé et calculer l'avancement maximal (identification du réactif limitant)
- ❖ Comprendre la nécessité d'introduire les grandeurs de réaction ($\Delta_r H$, $\Delta_r U$ et $\Delta_r S$) quand une réaction chimique se produit dans le système.
- ❖ Savoir calculer $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ à partir des tables (loi de Hess).
- ❖ Connaître le principe d'une mesure calorimétrique.
- ❖ Savoir exploiter une mesure calorimétrique : calcul de la température finale OU détermination d'une chaleur de réaction.
- ❖ Distinguer aspects enthalpiques et entropiques d'une réaction chimique.



Retour sur l'exemple : cycle TAC centrale combinée gaz

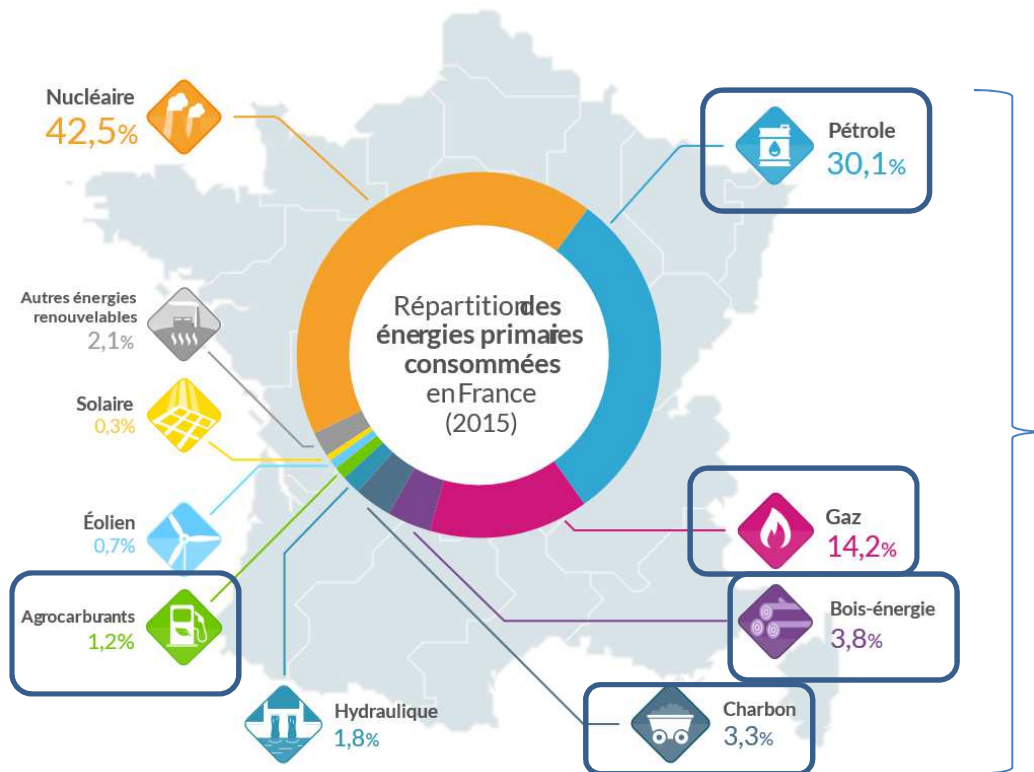


Objectif du cours : Calculer la quantité de chaleur dégagée (Q) par la réaction de combustion du gaz naturel dans des conditions monothermes et monobares



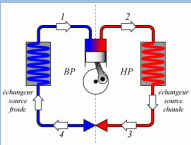
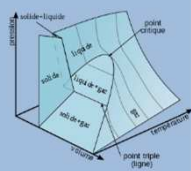
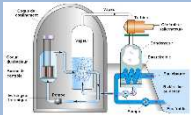
Qu'est-ce qu'une réaction de combustion ?

Le terme combustion traduit l'oxydation complète d'une substance organique appelée **combustible** en présence d'un **comburant** (**dioxygène gazeux** dans la majorité des cas). Une réaction de combustion entraîne un **dégagement d'énergie** important sous forme de chaleur (**réaction exothermique**).

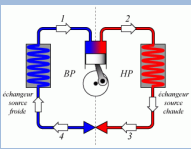
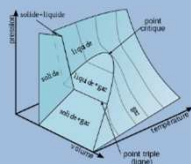
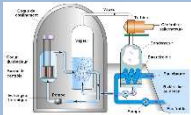


**Combustibles =
composés organiques**
 $C_aH_bN_cS_d$

<https://www.planete-energies.com/fr/medias/infographies/d-ou-provient-l-energie-consommee-par-lesfrancais?&xtmc=sources%20d&#>

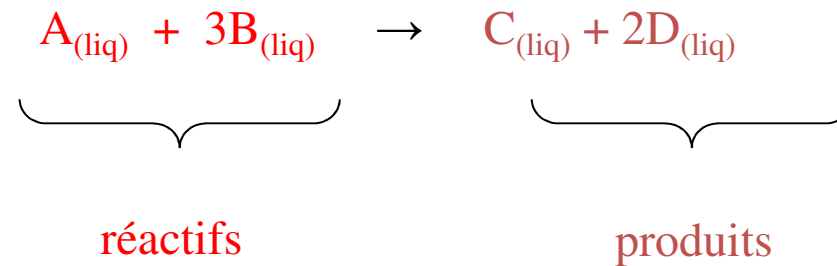


Rappel sur les réactions chimiques



➤ Définitions

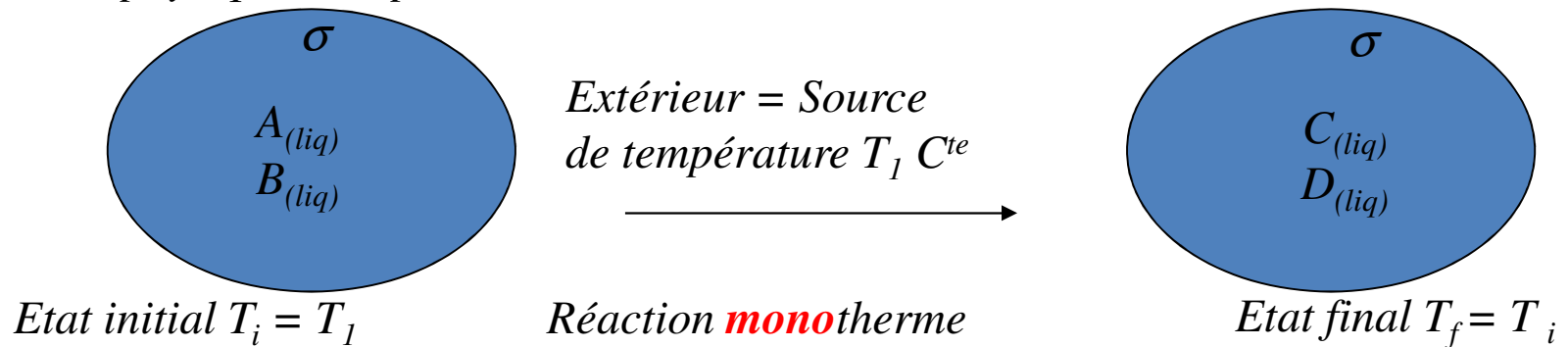
Système « chimique » \longrightarrow réaction chimique
Modification des constituants du système

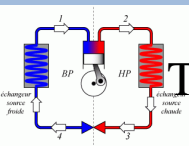
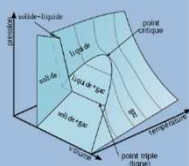
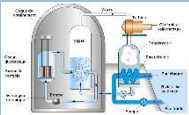


Conservation de la matière
Conservation de la charge

Coefficients stœchiométriques

Etat physique indispensable!!!!



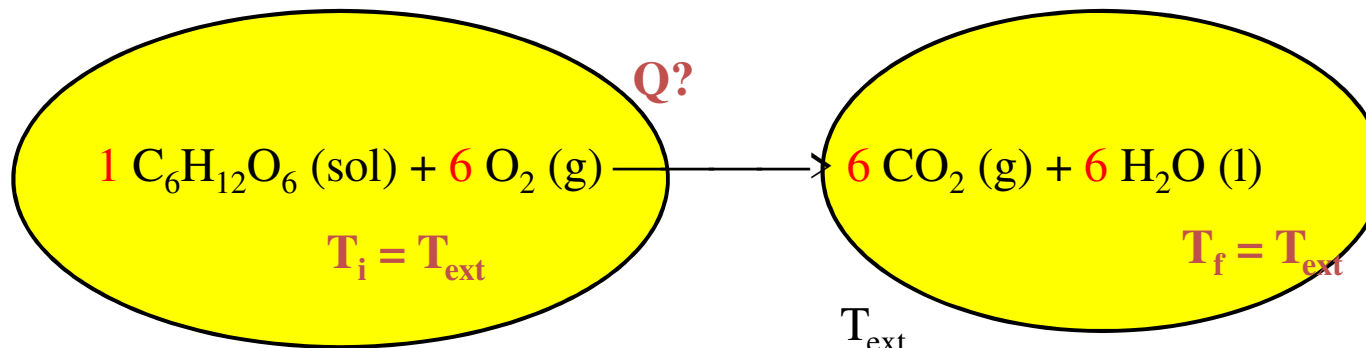
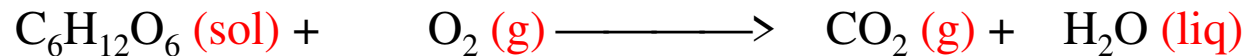
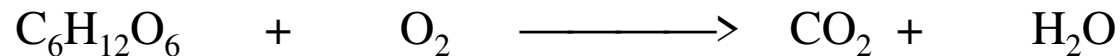


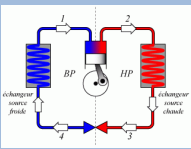
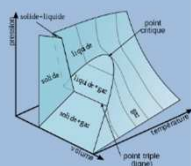
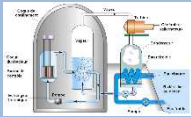
Ex de réaction chimique: la combustion (réaction totale)

- identifier les réactifs et les produits
- préciser leur état physique
- équilibrer la réaction, en considérant la conservation de la matière et éventuellement la conservation de la charge
- on supposera l'extérieur à température constante.
- on cherchera à évaluer la chaleur échangée par le système chimique en équilibre thermique à l'état initial et à l'état final avec l'extérieur, c'est à dire dans des conditions **monothermes**, et selon les conditions:

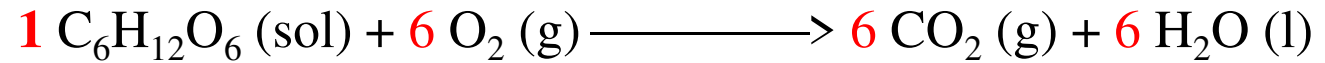
- soit **isochore**

- soit **monobare**





Coefficients stoechiométriques...



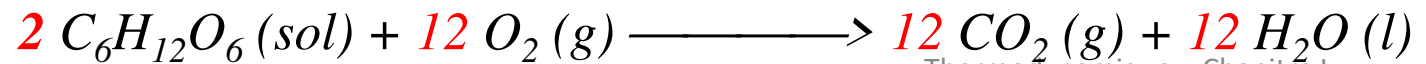
En rouge: les coefficients *stœchiométriques* (noté v_A pour le composé A) -nombres sans dimension- permettent de traduire la conservation de la matière (et de la charge si des espèces chargées sont utilisées)

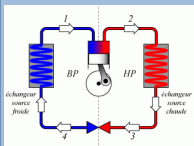
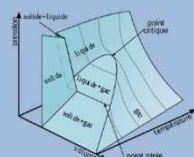
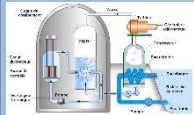
Ils définissent le *rapport de proportionnalité* entre les réactifs et produits : quelles que soient les quantités réellement mises en jeu (qui peuvent être quelconques). Si le rapport des quantités initiales est égal au rapport de proportionnalité ci-dessus, on dit qu'ils sont dans « des *rapports stœchiométriques* » ou *proportions stœchiométriques* »

$$\frac{v_{\text{O}_2}}{v_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}} = \frac{6}{1} = 6$$

Quelles que soient les quantités réellement impliquées lors la réaction, le nombre de mole de O_2 qui réagira sera toujours égal à 6 fois celui de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$

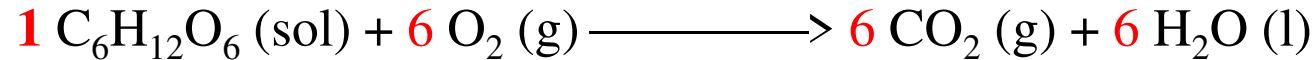
On pourrait également écrire:





Avancement molaire d'une réaction

Soit une réaction chimique écrite équilibrée avec les coefficients stœchiométriques associés



L'avancement molaire noté ξ (« ksi ») se calcule suivant:

$$\xi = \frac{|n_i(t=0) - n_i(t)|}{\nu_i}$$

où : $n_i(t=0)$ est le nombre de mole du composé i à $t=0$, avant réaction
 : $n_i(t)$ est le nombre de mole du composé i à l'instant t après que la réaction ait commencé
 : ν_i est le coefficient stœchiométrique strictement positif associé au composé i selon la réaction

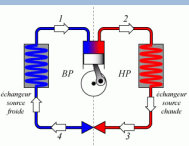
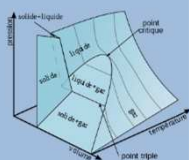
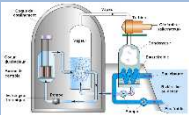
L'avancement molaire ξ (« ksi ») est unique pour un réaction donnée et dépend des conditions opératoires (quelles quantités initiales de réactifs?)

Ainsi, la quantité de matière d'un **réactif** à l'instant t est telle que:

$$n_{\text{réactif}}(t) = n_{\text{réactif}}(t=0) - \xi \times \nu_{\text{réactif}} \quad \text{car } n_{\text{réactif}}(t) < n_{\text{réactif}}(t=0)$$

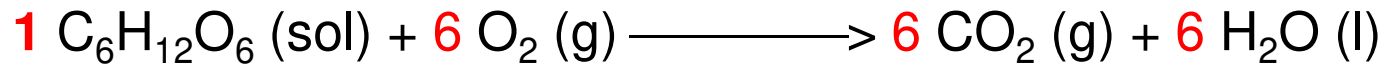
Ainsi, la quantité de matière d'un **produit** à l'instant t est telle que:

$$n_{\text{produit}}(t) = n_{\text{produit}}(t=0) + \xi \times \nu_{\text{produit}} \quad \text{car } n_{\text{produit}}(t) > n_{\text{réactif}}(t=0)$$



Avancement molaire d'une réaction, tableau d'avancement

*Ex: on réalise la combustion de 0,05 mol de glucose avec 0,50 mol de O₂.
 Définir la composition du système à l'état final, ainsi que l'avancement de la réaction sachant que celle-ci est totale.*



t = 0	0,05	0,50	0	0
Etat final	0,05- $\textcolor{red}{1}\times\xi$	0,50- $\textcolor{red}{6}\times\xi$	0+ 6xξ	0 + 6xξ
Etat final	0	0,20	0,30	0,30
$n_{\text{réactif}}(t) = n_{\text{réactif}}(t=0) - \xi \times \nu_{\text{réactif}}$	car $n_{\text{réactif}}(t) < n_{\text{réactif}}(t=0)$			
$n_{\text{produit}}(t) = n_{\text{produit}}(t=0) + \xi \times \nu_{\text{produit}}$	car $n_{\text{produit}}(t) > n_{\text{réactif}}(t=0)$			

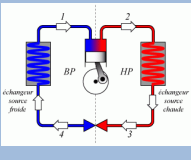
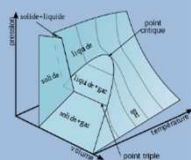
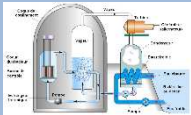
Que vaut ξ ?

Réaction totale donc l'un des réactifs (au moins) disparaît totalement

Si C₆H₁₂O₆ : alors ξ = 0,05 mol et nO₂(final) = (0,50-6x0,05)=0,20 mol

Si O₂ : alors ξ = 0,50/6=0,08 mol et nC₆H₁₂O₆(final)=(0,05-1x0,08)=-0,03mol

Avancement molaire ξ = 0,05 mol



Chaleur de réaction monotherme

Quantité de chaleur échangée par le système réactionnel avec l'extérieur au cours de la réaction **totale**, pour l'avancement molaire ξ considéré, lorsque T_f est redevenue égale à T_i ($= T_{ext}$) (transformation **monotherme**)

- Si $Q < 0$ (chaleur cédée à l'extérieur) : réaction **exothermique**



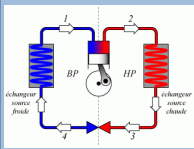
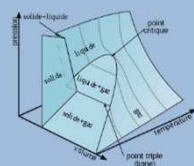
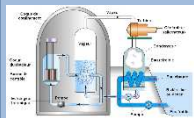
- Si $Q > 0$ (chaleur fournie par l'extérieur) : réaction **endothermique**

- Si $Q = 0$ (pas d'échange de chaleur) : réaction **athermique**

[exothermic and endothermic reaction demonstrations.mp4](#)

Concerne la rupture de liaisons (réactifs, endothermique)
et la formation de nouvelles liaisons (produits, exothermique)

Le signe de la quantité de chaleur échangée dépend de la balance entre ces 2 contributions



Conséquences du premier principe

Si le travail échangé n'est dû qu'aux forces extérieures de pression...

$$dU_{\sigma} = \delta W_{\sigma} + \delta Q_{\sigma}$$

Cas de transformations particulières

- Le volume est constant

$$W_{\sigma} = 0$$

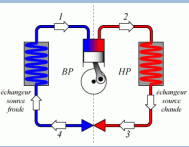
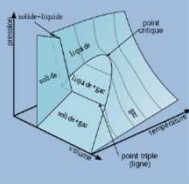
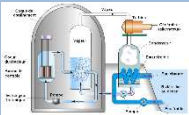
$$Q_V = \Delta U$$

- La pression extérieure est constante

$$Q_P = \Delta H$$

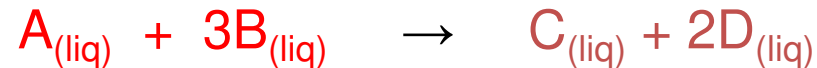
Dans ces 2 cas (fréquents)

- Q est une fonction d'état,
- Donc indépendant du type de transformation impliquée (réversible/irréversible..)



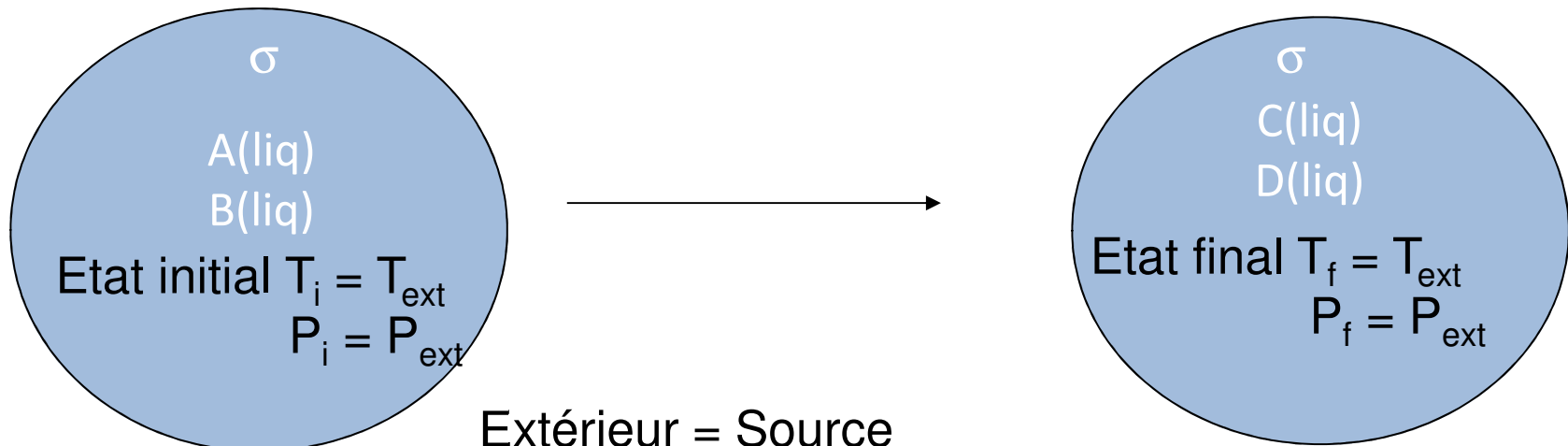
Conditions particulières de réalisation de réactions chimiques

Quantité de chaleur échangée par le système réactionnel avec l'extérieur à température extérieure (T_{ext}) et pression extérieure (P_{ext}) maintenues constantes au cours de la réaction *totale*

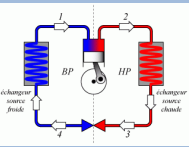
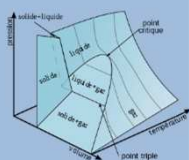
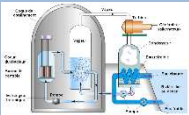


Cas n°1: le contenant autorise les échanges de chaleur à travers les parois

Même si la température a pu varier entre temps!!

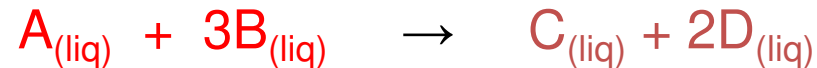


Extérieur = Source
de température T_{ext} et de
pression P_{ext} C^{te}



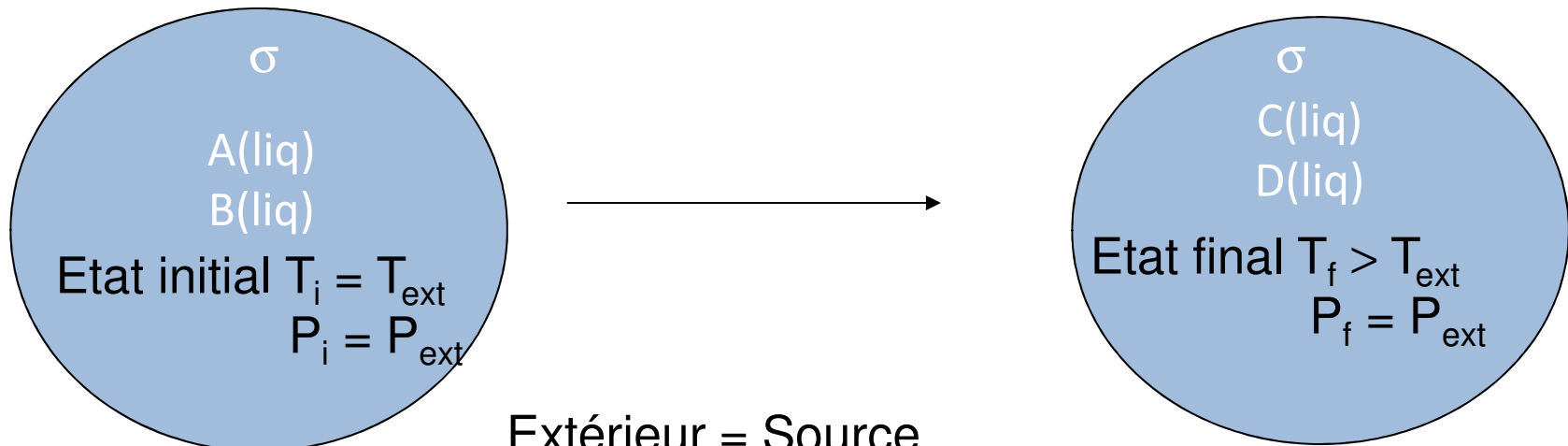
Conditions particulières de réalisation de réactions chimiques

Quantité de chaleur échangée par le système réactionnel avec l'extérieur à température extérieure (T_{ext}) et pression extérieure (P_{ext}) maintenues constantes au cours de la réaction *totale*



Cas n°2: le contenant interdit les échanges de chaleur à travers les parois

Si $Q < 0$: $T_f > T_i$ et si vraiment aucun échange, T_f reste constant



Extérieur = Source
de température T_{ext} et de
pression P_{ext} C^{te}

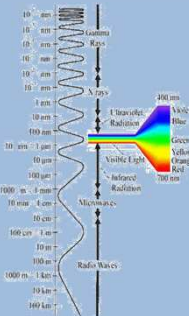
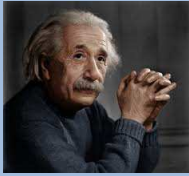
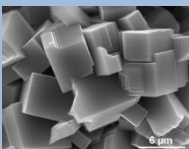
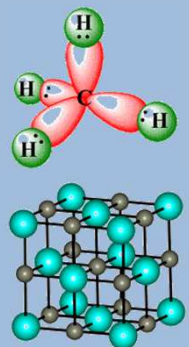
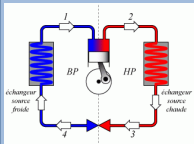
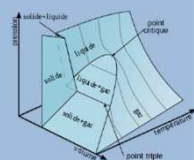
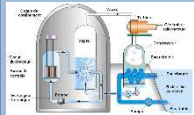


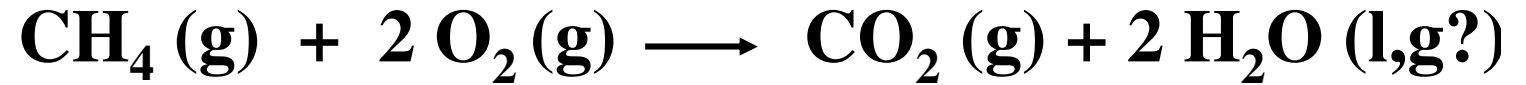
Tableau périodique des éléments

A standard periodic table of elements, color-coded by groups. It includes element symbols, atomic numbers, and names.

Etude des réactions de combustion



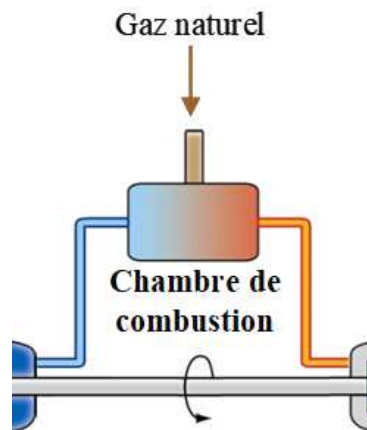
Etablir le tableau d'avancement associé à une réaction



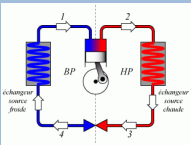
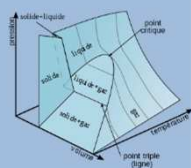
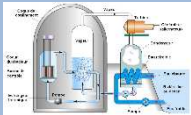
t_0	n_1	n_2	0	0
t	$n_1 - \xi$	$n_2 - 2\xi$	ξ	2ξ

COMBUSTION = REACTION TOTALE

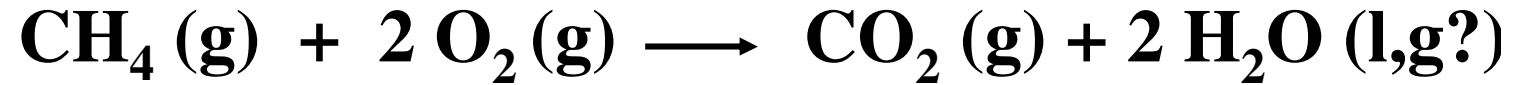
ATTENTION! Ne pas se placer systématiquement dans les proportions stœchiométriques, c'est l'expérimentateur qui fixe n_1 et n_2



Condition expérimentales réelles de fonctionnement de la centrale : $m_{\text{air}}/m_{\text{méthane}} = 45$



Etablir le tableau d'avancement associé à une réaction



t_0	n_1	n_2	0	0
t	$n_1 - \xi$	$n_2 - 2\xi$	ξ	2ξ

COMBUSTION = REACTION TOTALE

ATTENTION! Ne pas se placer systématiquement dans les proportions stœchiométriques, c'est l'expérimentateur qui fixe n_1 et n_2

Exemple : $n_1 = 20 \text{ mol}$ et $n_2 = 2 \text{ mol}$ -> dioxygène réactif limitant

t_{final}	19	0	1	2
--------------------	----	---	---	---

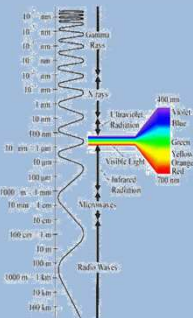
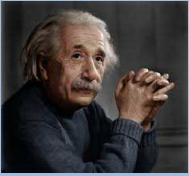
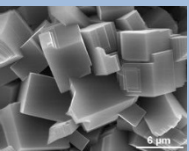
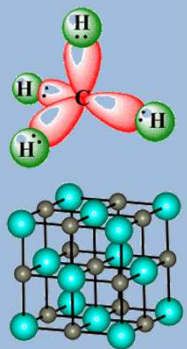
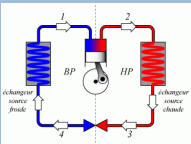
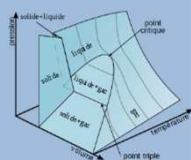
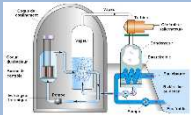


Tableau périodique des éléments

A standard periodic table of elements, color-coded by groups.

Spécificité de l'étude thermodynamique
quand une réaction chimique se produit



Enthalpie de réaction $\Delta_r H$ / Energie interne de réaction $\Delta_r U$

H dépend de T, P et de **l'avancement molaire de la réaction ξ**

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, \xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T, \xi} dP + \boxed{\left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, P} d\xi}$$

$$= \Delta_r H(T, P)$$

**Enthalpie de réaction ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) à T et P fixées
lorsque l'avancement est de $\xi = 1 \text{ mol}$**

Dans des conditions **monobares** et **monothermes**

$$dH = \Delta_r H \times d\xi$$



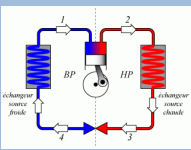
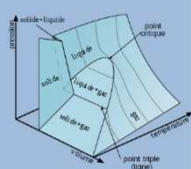
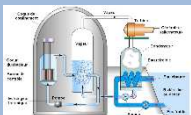
$$\Delta H = Q_P = \xi_{\max} \times \Delta_r H(T, P)$$

Dans des conditions **isochores** et **monothermes**

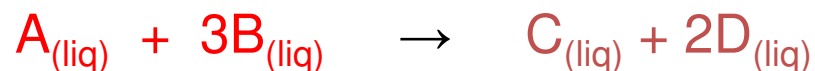
$$dU = \Delta_r U \times d\xi$$



$$\Delta U = Q_V = \xi_{\max} \times \Delta_r U(T, V)$$



Thermochimie : Rappels d'avant les vacances....



- Réaction doit être équilibrée, les états physiques de chaque réactant précisés
- En fonction des conditions opératoires, calculer l'avancement maximum noté ξ_{max}

On s'intéresse aux échanges d'énergie de type calorifique (chaleur échangée) dans des conditions particulières:

- Au moins monotherme ($T_f = T_i$)
- Si en plus le volume est constant :



$$W_\sigma = 0$$

$$Q_V = \Delta U$$

- Si en revanche la pression extérieure est constante:

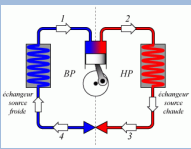
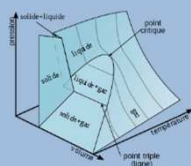
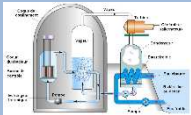


$$Q_P = \Delta H$$

Par ailleurs, on introduit l'enthalpie de réaction notée $\Delta_r H$ qui correspond à l'enthalpie échangée à température et pression extérieures constantes pour un avancement molaire de 1 mole.

L'enthalpie réelle est alors:

$$\Delta H = Q_P = \xi_{max} \times \Delta_r H(T, P)$$



Relation entre $\Delta_r H$ et $\Delta_r U$

- Pour des composés en phase gaz, sous l'hypothèse des gaz parfaits et pour une transformation monotherme :*

$$\text{Comme } H = U + PV,$$

$$H = U + RTn$$

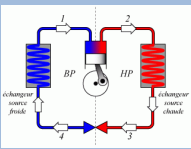
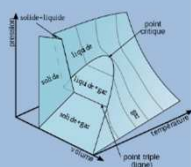
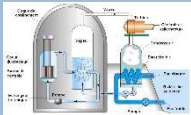
$$\text{Et donc } \Delta H = \Delta U + RT \times \Delta n_{\text{gaz}}$$



$$\Delta_r H = \Delta_r U + RT \times \left(\sum_{\text{produits,gaz}} v'_i - \sum_{\text{réactifs,gaz}} v_i \right)$$

ATTENTION ! Coefficients stœchiométriques
Vérifier l'homogénéité de cette relation

- Si tous les réactifs et les produits sont en phase condensée et pour une transformation monotherme : $\Delta_r H = \Delta_r U$*



Notion d'état standard

On ne sait calculer que des variations de H et de U
 → il nous faut donc définir **un état de référence**

Etat standard

A une température qu'il faut préciser, c'est l'état observé sous une pression P° fixée à 1 bar

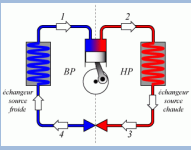
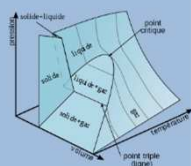
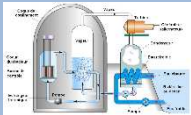
Constituant gazeux:

C'est l'état du **gaz parfait**, sous 1 bar à la température donnée

Constituant à l'état liquide ou solide:

C'est l'état du constituant, sous 1 bar à la température donnée

Plusieurs formes peuvent exister pour un même composant à une température T et à la pression standard (C diamant, C graphite...)



Enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$

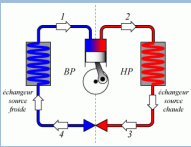
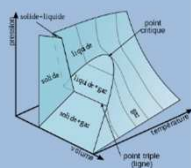
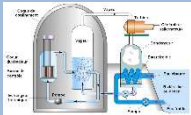
On ne sait calculer que des variations de H et de U
→ il nous faut donc définir **un état de référence**

Etat standard

A une température qu'il faut préciser, c'est l'état observé sous une pression P° fixée à 1 bar

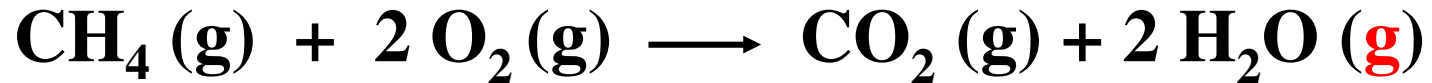
$$\Delta_r H = \left. \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} \xrightarrow{\text{État standard}} \Delta_r H^\circ = \left. \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P=P^\circ}$$

Les grandeurs standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r U^\circ$ ne dépendent que des coefficients stoechiométriques choisis pour équilibrer l'équation de réaction et de T



Enthalpie standard de réaction... dépend des coefficients stœchiométriques!!

A 298 K la combustion d'une mole de méthane libère environ 800kJ sous $P = 1 \text{ bar}$

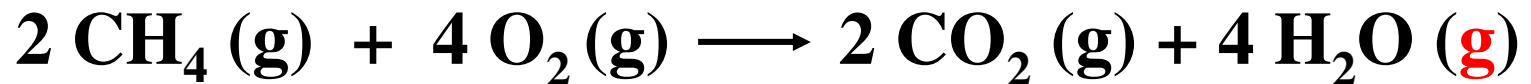


Ecrite sous cette forme, lorsque 1 mole de méthane est consommé, l'avancement molaire est de $\xi_{\text{max}} = |\Delta n(\text{méthane})| / \nu(\text{méthane}) = 1/1 = 1 \text{ mole}$

Puisque **l'enthalpie (molaire) de réaction** correspond à l'enthalpie **pour 1 mole d'avancement**:

$$\Delta H^0 = \Delta_r H^0 \times \xi_{\text{max}} = \Delta_r H^0 \times 1 = -800 \text{ kJ}$$

$$\text{donc } \Delta_r H^0 = -800 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

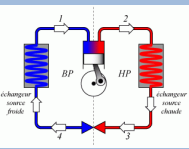
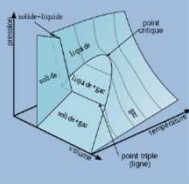
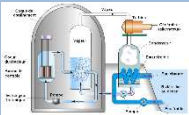


Ecrite sous cette forme, lorsque 1 mole de méthane est consommé, l'avancement molaire est de $\xi_{\text{max}} = |\Delta n(\text{méthane})| / \nu(\text{méthane}) = 1/2 = 0,5 \text{ mole}$

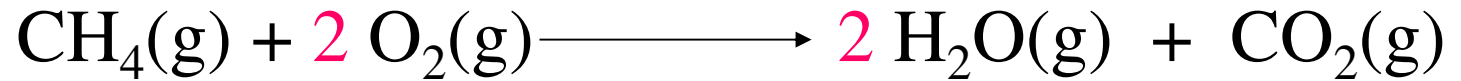
Puisque **l'enthalpie (molaire) de réaction** correspond à l'enthalpie **pour 1 mole d'avancement**:

$$\Delta H^0 = \Delta_r H^0 \times \xi_{\text{max}} = \Delta_r H^0 \times 0,5 = -800 \text{ kJ}$$

$$\text{donc } \Delta_r H^0 = -1600 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



Si on résume ...



t_0	1	2	0	0
t	$1 - \xi$	$2 - 2\xi$	2ξ	ξ
t_{final}	0	0	2	1

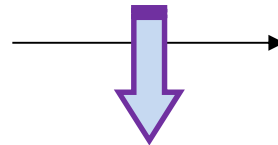
Conditions monotherme, monobare, dans l'état standard

Etat initial

1 mol de $\text{CH}_4(\text{g})$
2 mol de $\text{O}_2(\text{g})$

$T = T_{\text{ext}}$
 $P = P^\circ$

$Q ?$



$\Delta H = Q_P$



Etat final

2 mol de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
1 mol de $\text{CO}_2(\text{g})$

$T = T_{\text{ext}}$
 $P = P^\circ$

$$\Delta H = \Delta_r H^\circ \times \xi_{\text{max}}$$

Comment le déterminer???

Connu car on travaillera sur des réactions totales

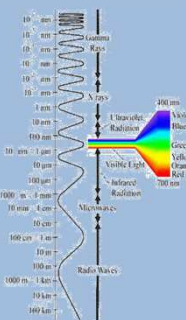
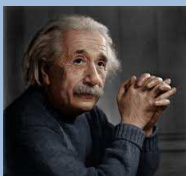
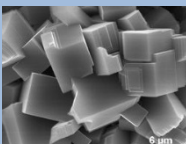
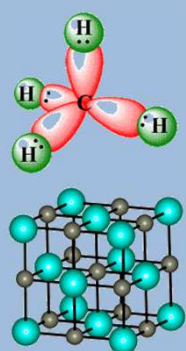
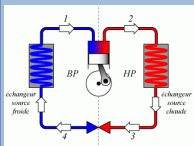
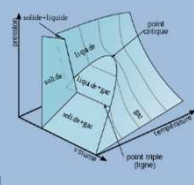
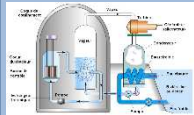


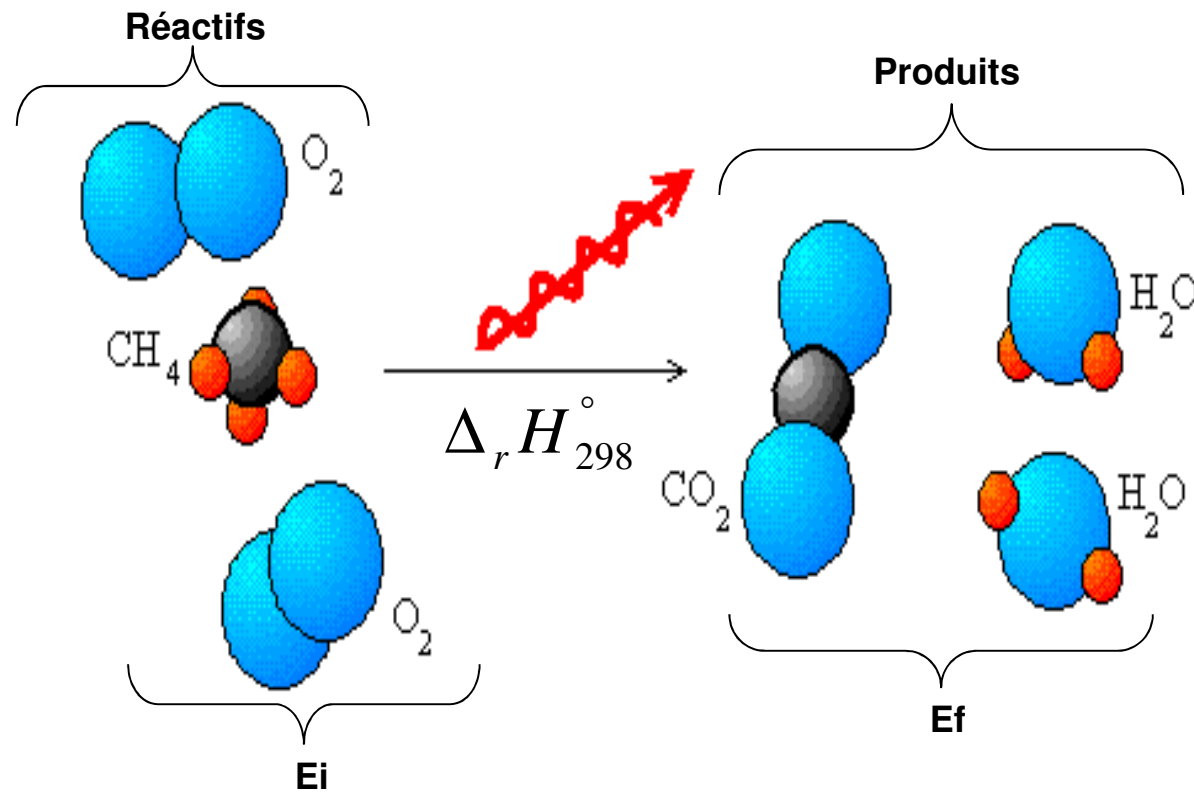
Tableau périodique des éléments



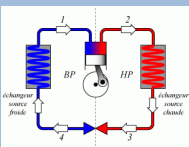
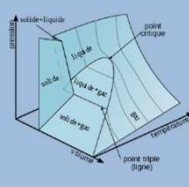
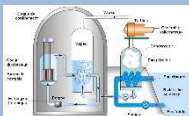
Comment calculer $\Delta_r H^\circ$ ($\Delta_r U^\circ$)
associé à une réaction chimique ?



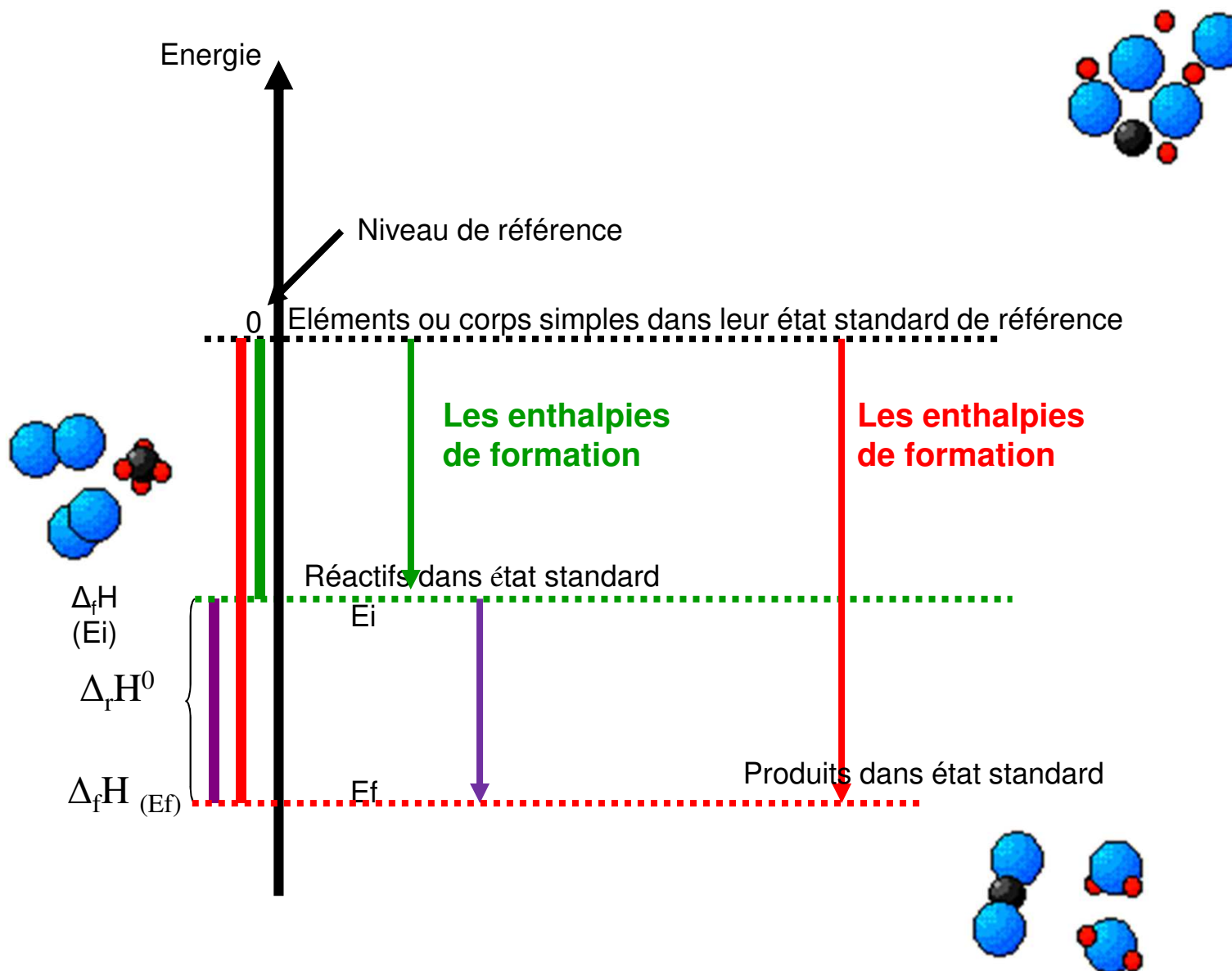
Exemple: Combustion du méthane à $T = 298\text{ K}$, ($P^0 = 1\text{ bar}$ conditions standard)

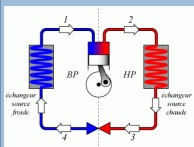
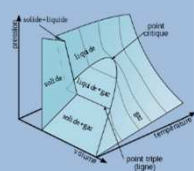
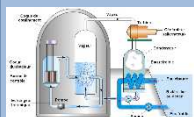


Réactifs, produits: sont sous forme d'éléments simples ou composés

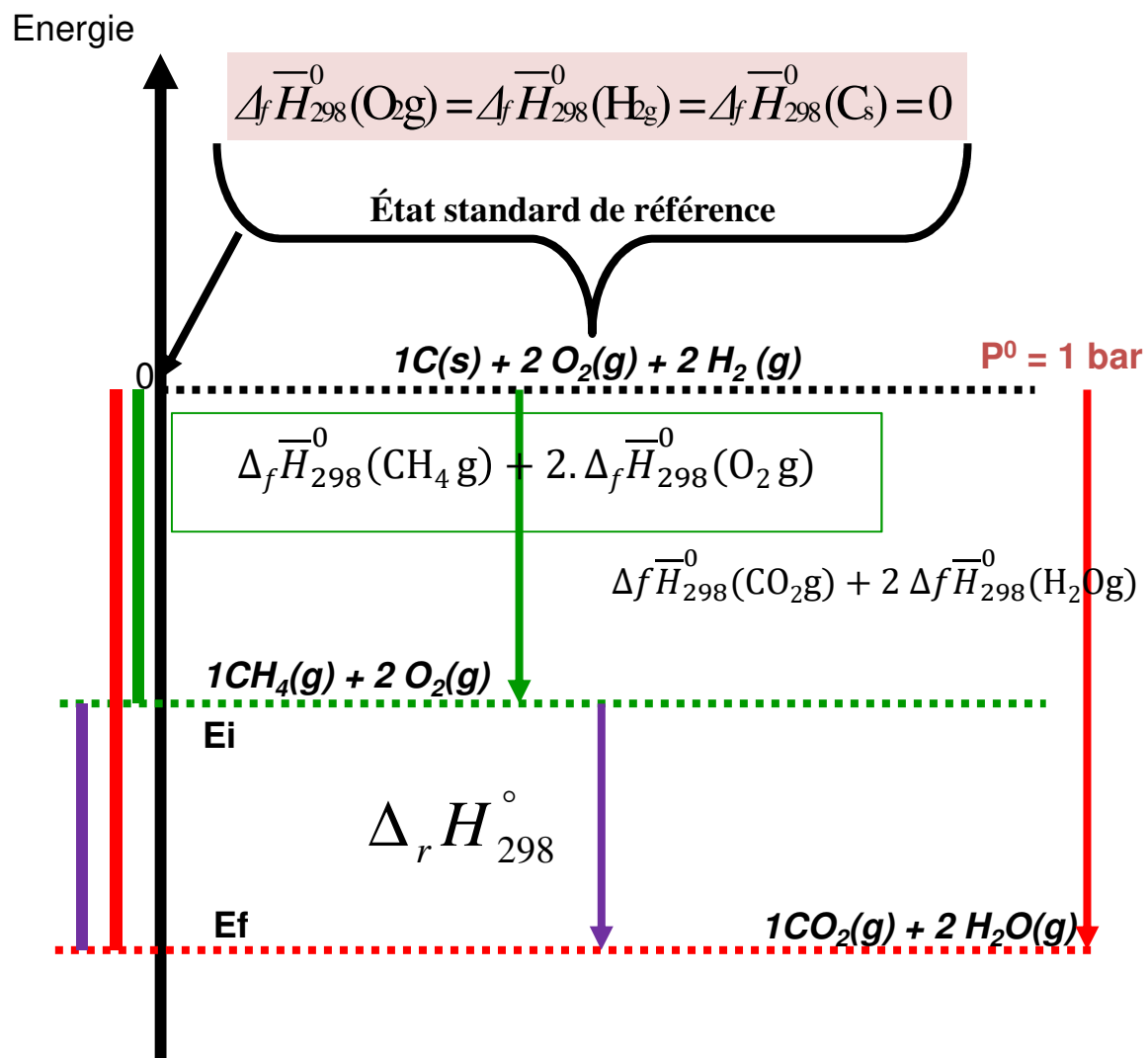


Introduction graphique de la Loi de Hess





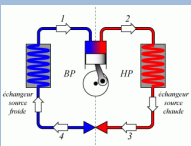
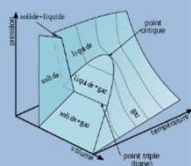
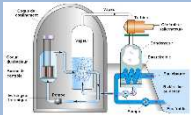
Introduction graphique de la Loi de Hess



Diapositive 28

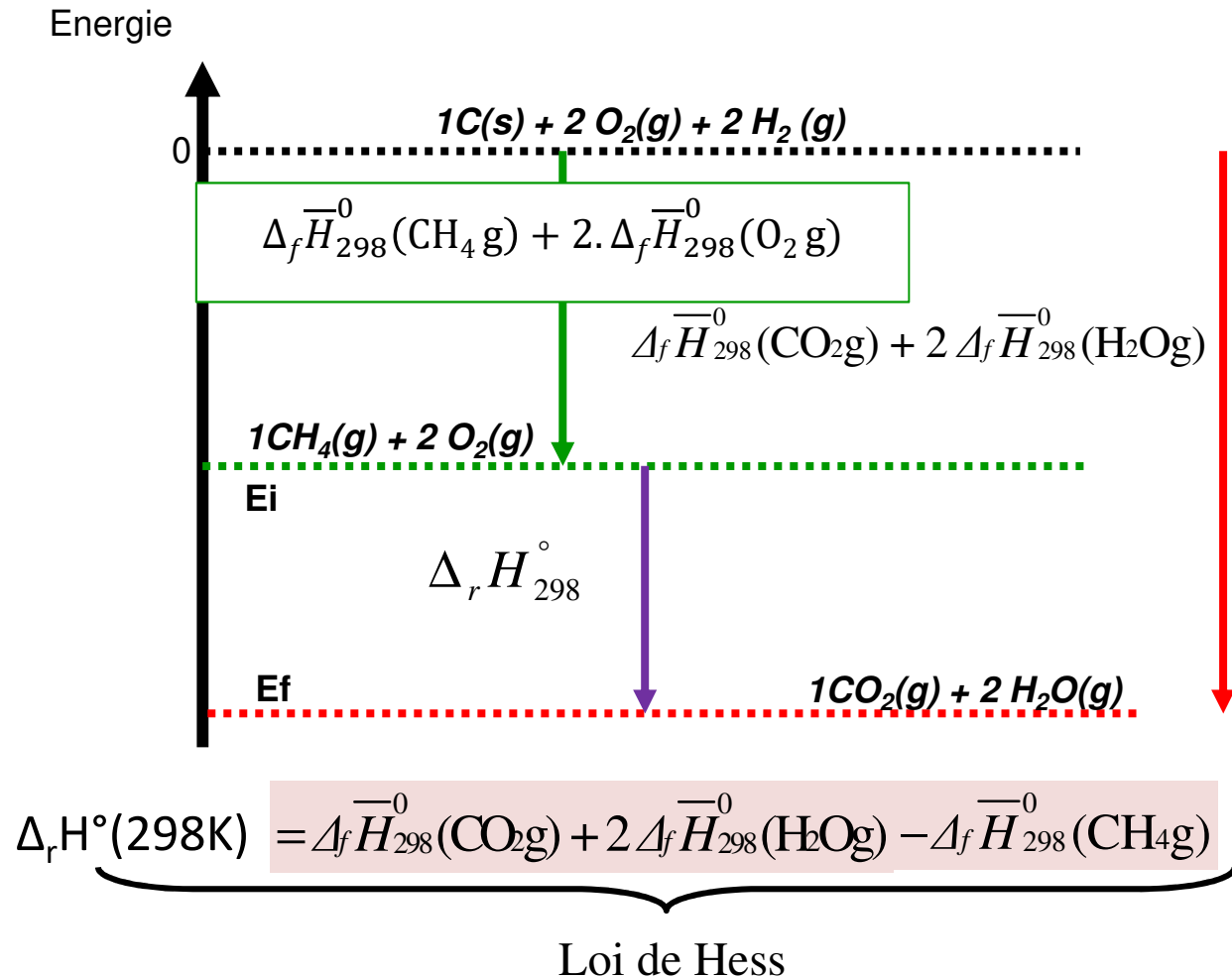
DPdA1

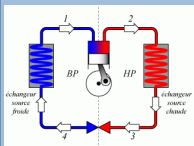
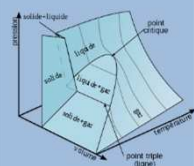
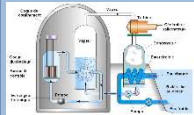
Daniel Portinha de Almeida; 02/05/2022



Introduction graphique de la Loi de Hess

Exemple de réaction : combustion du méthane avec formation d'eau liquide





Comment connaître l'état standard de référence d'un élément chimique à une température donnée?

L'état standard de référence d'un élément, à la température T , est l'état du corps simple associé le plus stable, d'atomicité la plus faible, dans l'état physique le plus stable à cette température T et sous $P^\circ = 1 \text{ bar}$.

Elément

Etat standard de référence

C

C(graphite)

H

H₂ (gaz)

O

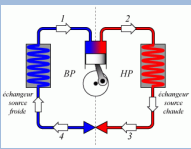
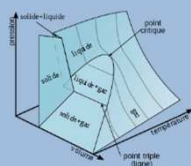
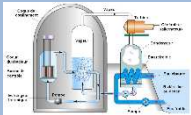
O₂ (gaz)

N

N₂ (gaz)

Cl

Cl₂ (gaz)



Réaction standard de formation d'un composé chimique en pratique

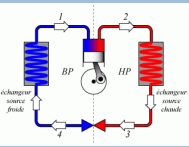
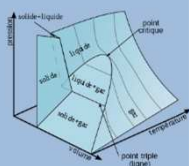
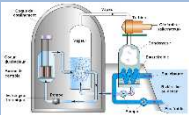
La réaction standard de formation d'une espèce chimique, dans un état physique donné à une température T , est la réaction :

- au cours de laquelle **une mole** de cette espèce, dans son état standard à T , est formée
- **à partir des corps simples** correspondant aux éléments qui le constituent ; **chacun de ces corps simples doit représenter l'état standard de référence de l'élément correspondant à T .**

Les équations bilan suivantes correspondent-elles à des réactions standard de formation ?

Connectez-vous au Wooclap suivant

<https://www.wooclap.com/THERMOCHIMIE2>



Réaction standard de formation d'un composé chimique en pratique

La réaction standard de formation d'une espèce chimique, dans un état physique donné à une température T, est la réaction :

- au cours de laquelle **une mole** de cette espèce, dans son état standard à T, est formée
- **à partir des corps simples** correspondant aux éléments qui le constituent ; **chacun de ces corps simples doit représenter l'état standard de référence de l'élément correspondant à T.**

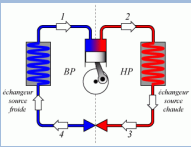
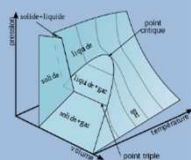
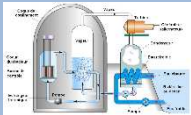


Donc $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ$



Enthalpie standard de formation de $NH_3(g)$

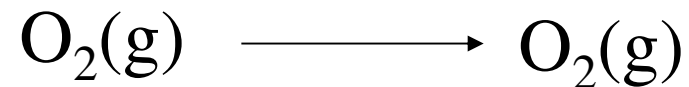
$\Delta_f H^\circ (298K) = -46,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (valeur tabulée)



Réaction standard de formation d'un composé chimique en pratique

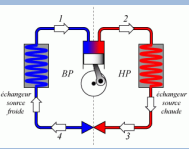
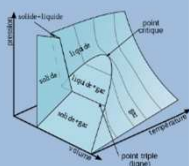
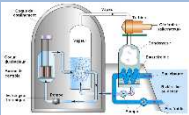
La réaction standard de formation d'une espèce chimique, dans un état physique donné à une température T, est la réaction :

- au cours de laquelle **une mole** de cette espèce, dans son état standard à T, est formée
- **à partir des corps simples** correspondant aux éléments qui le constituent ; **chacun de ces corps simples doit représenter l'état standard de référence de l'élément correspondant à T.**



$$\Delta_f H^\circ(\text{O}_2(\text{g})) = 0 !!!$$

L'enthalpie standard de formation des corps simples correspondant à l'état standard de référence est nulle



La loi de Hess en pratique

Basée sur la nature de fonction d'état de H



Pour calculer $\Delta_r H$ on peut imaginer passer par n'importe quel chemin



On utilise les réactions chimiques « tabulées » :
 réactions standard de formation, changements d'états ...

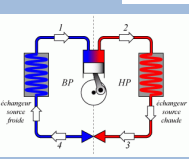
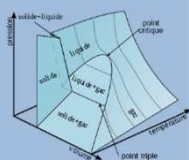
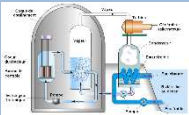


Construction de cycles de réactions chimiques

Application : Calculer l'enthalpie standard de la réaction de combustion du méthane $\text{CH}_4(\text{g})$ suivant l'équation bilan : $\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

Données : Enthalpies standard de formation à 298 K en J.mol^{-1}

	$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ$	-74,4	0	-241,8	-393,5



La loi de Hess en pratique

Basée sur la nature de fonction d'état de H



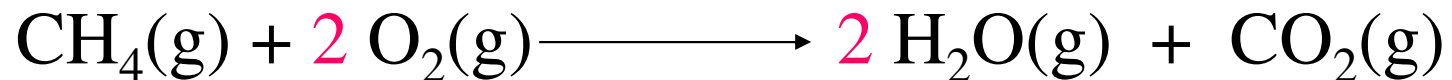
Pour calculer $\Delta_r H$ on peut imaginer passer par n'importe quel chemin



On utilise les réactions chimiques « tabulées » :
 réactions standard de formation, changements d'états ...

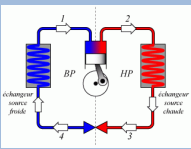
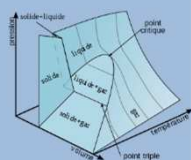
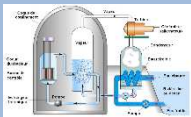


Construction de cycles de réactions chimiques



$$\Delta_r H^0 = 2 \times \Delta_f H_{298K}^0(\text{H}_2\text{O}_{\text{gaz}}) + 1 \times \Delta_f H_{298K}^0(\text{CO}_2_{\text{gaz}}) - 1 \times \Delta_f H_{298K}^0(\text{CH}_4_{\text{gaz}}) - 2 \times \Delta_f H_{298K}^0(\text{O}_2_{\text{gaz}})$$

$$\Delta_r H^0 = 2 \times (-241,8) + 1 \times (-393,5) - 1 \times (-74,4) - 2 \times (0) = -802,7 \text{ kJ/mole d'avancement}$$



La loi de Hess en pratique

Basée sur la nature de fonction d'état de H



Pour calculer $\Delta_r H$ on peut imaginer passer par n'importe quel chemin



On utilise les réactions chimiques « tabulées » :
réactions standard de formation, changements d'états ...

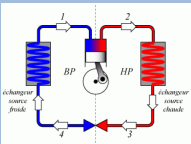
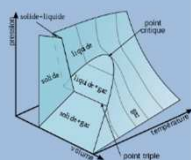
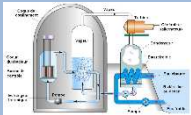


Construction de cycles de réactions chimiques

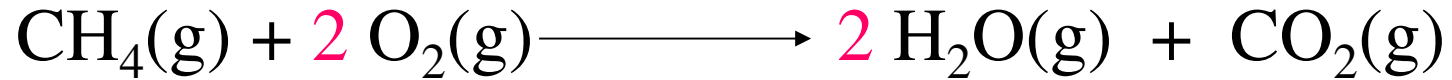
**$\Delta_r H^\circ$ quantifie qualitativement les ruptures
et créations de liaisons chimiques**

$\Delta_r H^\circ < 0$ réaction exothermique

$\Delta_r H^\circ > 0$ réaction endothermique



En résumé, pour une réaction chimique réalisées dans des conditions monobares sous la pression standard....



Etat initial

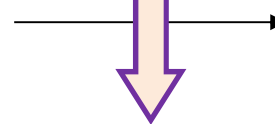
1 mol de $\text{CH}_4(\text{g})$

2 mol de $\text{O}_2(\text{g})$

$T = T_{\text{ext}}$

$P = P^\circ$

$Q ?$



$$\Delta H = Q_P$$



Etat final

2 mol de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

1 mol de $\text{CO}_2(\text{g})$

$T = T_{\text{ext}}$

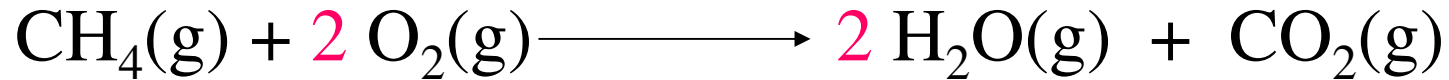
$P = P^\circ$

$$\Delta H = \Delta_r H^\circ \times \xi_{\text{max}}$$

$$\Delta_r H^\circ(298\text{K}) = -802,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

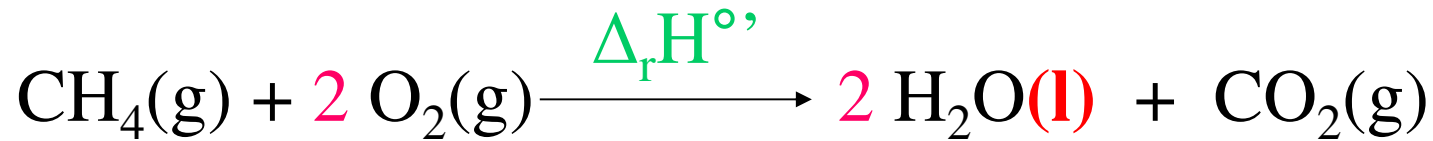
Pouvoir calorifique inférieur (PCI)

PCI et PCS : c'est quoi? Ça sert à quoi?



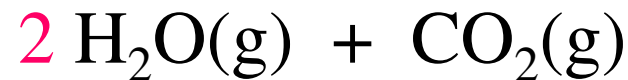
$$\Delta_r H^\circ(298\text{K}) = -802,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Pouvoir calorifique inférieur (PCI)



$$\Delta_r H^\circ$$

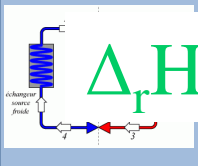
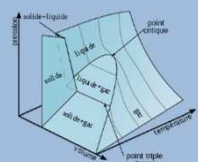
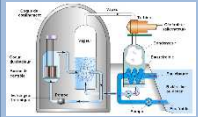
$$2 \times \Delta_{\text{liquéfaction}} H^\circ(\text{H}_2\text{O})$$

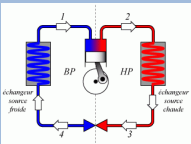
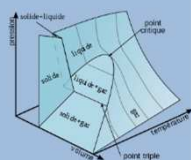
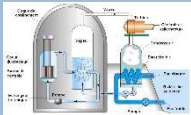


$$\Delta_r H^{\circ'}(298\text{K}) = \Delta_r H^\circ(298\text{K}) + 2 \times \Delta_{\text{liquéfaction}} H^\circ(\text{H}_2\text{O})$$

$$\Delta_r H^{\circ'}(298\text{K}) = -890,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Pouvoir calorifique supérieur (PCS)





PCI et PCS : c'est quoi? Ça sert à quoi?

PCI ou PCS : données qui permettent de comparer la qualité de gaz d'origines géographiques différentes

	Frigg (Mer du Nord)	Lacq (France)	Urengöi (Russie)	Hassi R'Mel (Algérie)	Groningue (Pays Bas)
Réserves initiales récupérables (milliards de m ³)	230	240	6 200	2 000	2 000
Profondeur minimale (m)	110	3 300	1 100	2 200	3 000
Méthane (%)	95,7	69,2	98	83,5	81,3
Éthane (%)	3,6	3,3-3,6		7,9	2,9
Propane (%)	0,04	1,0-1,2		2,1	0,4
Butane (%)	0,01	0,6-0,9		1,0	0,2
Diazote (%)	0,4	0,6	1,2	5,3	14,3
Dioxyde de carbone (%)	0,3	9,3	0,3	0,2	0,9
Sulfure d'hydrogène (%)	-	15,3	-	-	-
Pouvoir calorifique du gaz commercialisé (kWh/m ³)	11,6	11,2	env 10,8	env 11,3	env 9,2

<https://www.picbleu.fr/page/tableau-comparatif-pouvoir-calorique-inferieur-pci-des-energies>

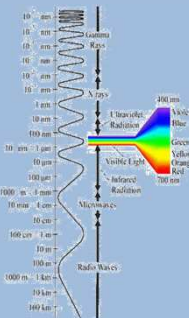
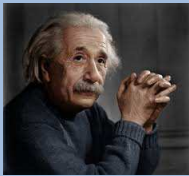
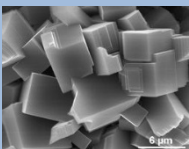
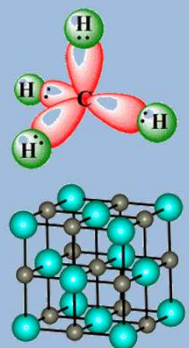
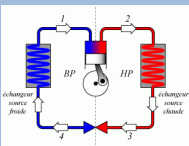
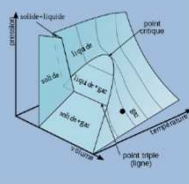
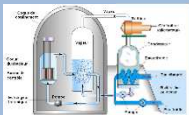


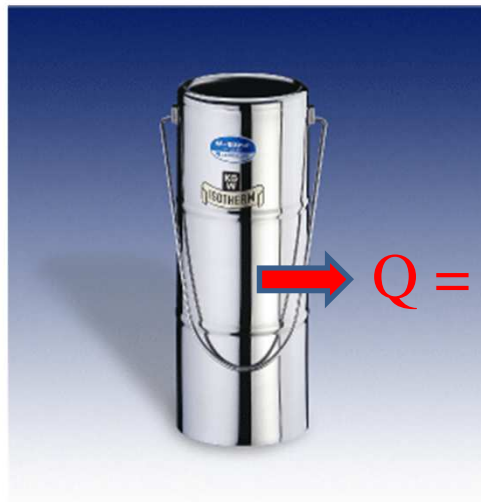
Tableau périodique des éléments



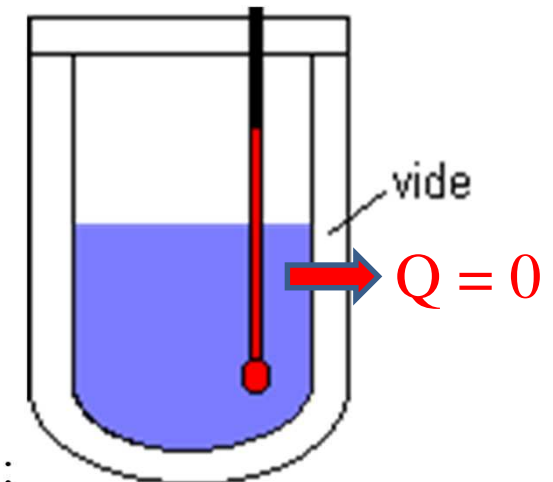
Comment mesurer des chaleurs
de réaction en pratique ?



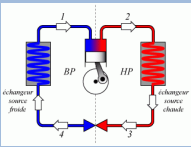
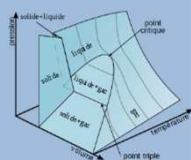
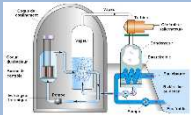
Dispositif expérimental = le calorimètre



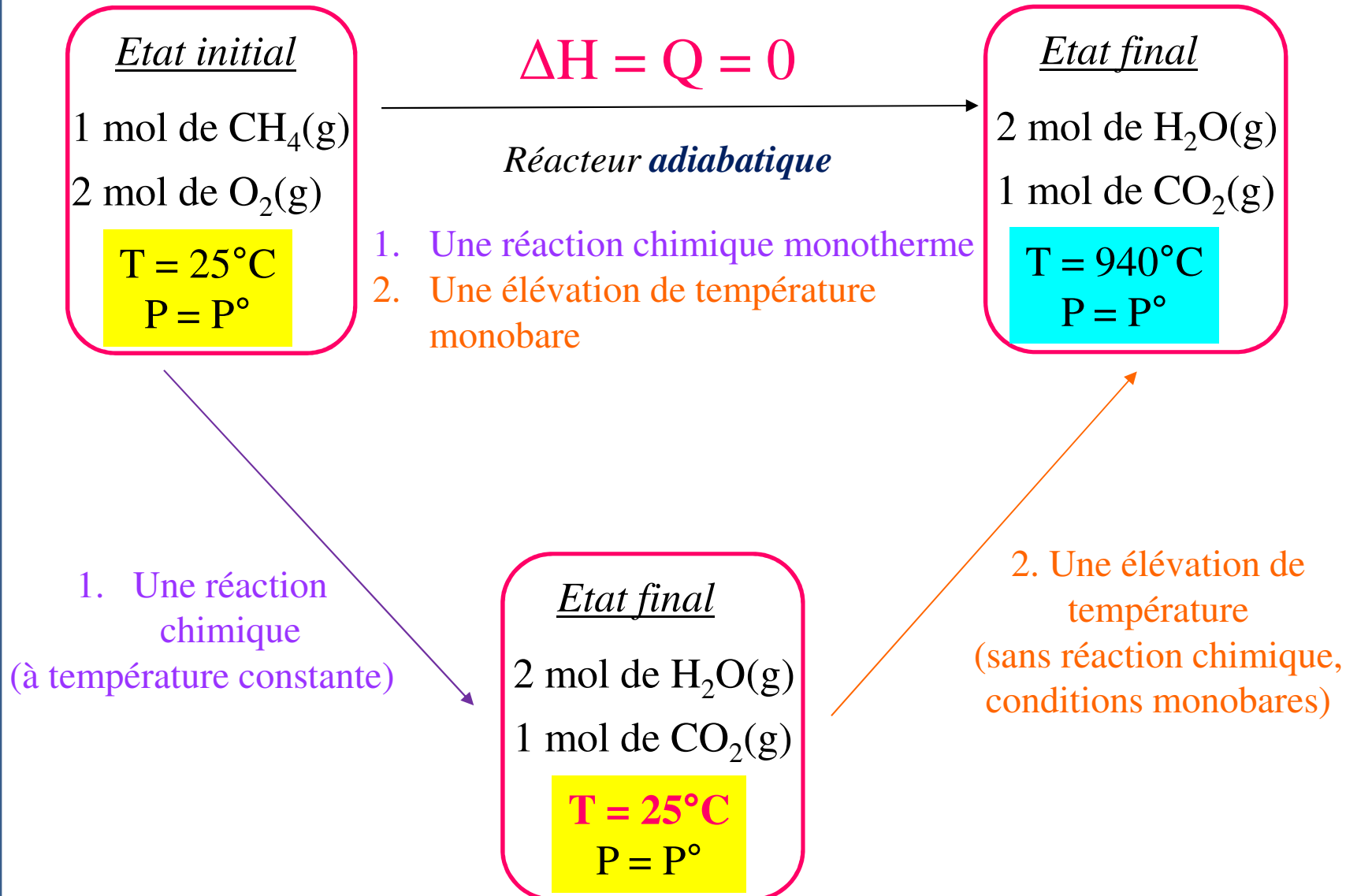
schématisé de la façon suivante :

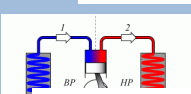
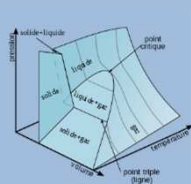
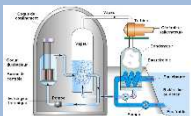


**Dans un calorimètre :
transformation adiabatique $\rightarrow Q_o = 0$**



Etude de la réaction de combustion du méthane par calorimétrie: ex conditions monobares





Etude de la réaction de combustion du méthane par calorimétrie: ex conditions monobares

Etat initial

1 mol de $\text{CH}_4(\text{g})$
2 mol de $\text{O}_2(\text{g})$

$T_i = 25^\circ\text{C}$
 $P = P^\circ$

$$\Delta H = 0 = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

Réacteur *adiabatique*

1. Une réaction chimique
2. Une élévation de température

Etat final

2 mol de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
1 mol de $\text{CO}_2(\text{g})$

$T_f = 940^\circ\text{C}$
 $P = P^\circ$

$$\Delta H_2 = [1 \times C_p(\text{CO}_2) + 2 \times C_p(\text{H}_2\text{O})] (T_f - T_i)$$

1. Une réaction chimique
(à température constante)

$$\Delta H_1$$

$$\Delta H_1 = \Delta_r H^\circ \times \xi_{\max}$$

Etat final

2 mol de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
1 mol de $\text{CO}_2(\text{g})$

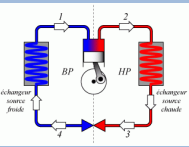
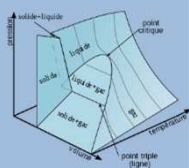
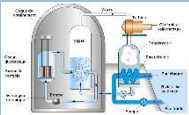
$T_i = 25^\circ\text{C}$
 $P = P^\circ$

2. Une élévation de température (sans réaction chimique, conditions monobares)

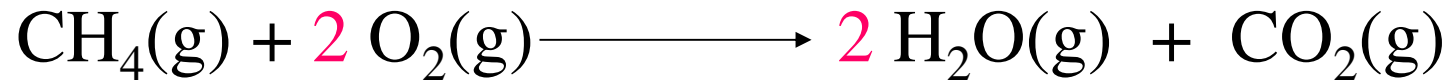
$$\Delta H_2$$

Ce que je cherche

Dépend des conditions opératoires (ici $\xi_{\max} = 1 \text{ mole}$)



Et si on n'effectue pas la réaction chimique à 298 K ?



$$\Delta_r H^\circ_1 (300 \text{ K}) = -802,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



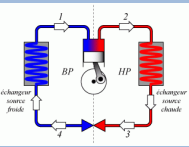
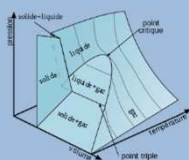
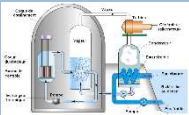
Comment calculer $\Delta_r H^\circ_1 (600 \text{ K})$?

Conditions monothermes et monobares

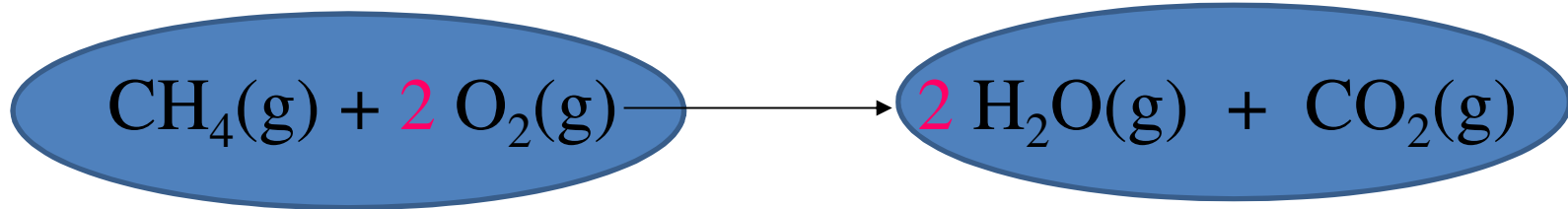
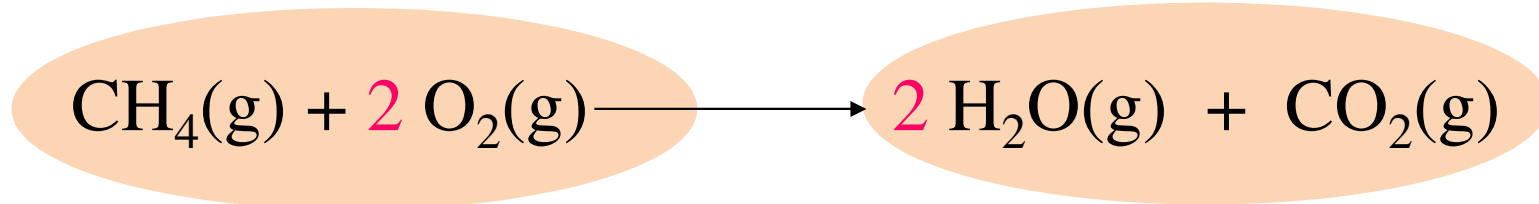
➡ Loi de Kirchhoff

Données : Capacités calorifiques molaires standard (supposées indépendantes de T) en $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

	$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
$C_{p,m}^\circ$	30	30	30	45



Puisque H est une fonction d'état.....

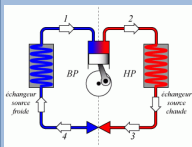
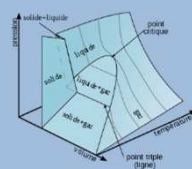
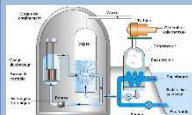

 $T_1 = 298\text{K}, P^\circ$
 $\Delta_r H^\circ_1(298\text{K}) = -802,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$
 $T_1 = 298\text{K}, P^\circ$
 $\Delta H_{T_2 \rightarrow T_1}(\text{réactifs})$
 $\Delta H_{T_1 \rightarrow T_2}(\text{produits})$

 $T_2 = 600\text{K}, P^\circ$
 $\Delta_r H^\circ_2(600\text{K}) = ?$
 $T_2 = 600\text{K}, P^\circ$

$$\Delta_r H^\circ_2(600\text{K}) = \Delta H_{T_2 \rightarrow T_1}(\text{réactifs}) + \Delta_r H^\circ_1(298\text{K}) + \Delta H_{T_1 \rightarrow T_2}(\text{produits})$$

$$\Delta H_{T_2 \rightarrow T_1}(\text{réactifs}) = (1x C_{P(\text{CH}_4)} + 2x C_{P(\text{O}_2)})(T_1 - T_2)$$

$$\Delta H_{T_1 \rightarrow T_2}(\text{produits}) = (1x C_{P(\text{CO}_2)} + 2x C_{P(\text{H}_2\text{O})})(T_2 - T_1)$$

$$\Delta_r H^\circ_2(600\text{K}) = -799 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



Attention ! Toutes les réactions chimiques ne sont pas des combustions ... et pas toutes exothermiques!!

Etat initial

$T_i = 20,0^\circ\text{C}$

$P = 1 \text{ bar}$

Système :

29 mol de H_2O

0,1 mol de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Calorimètre

$\Delta H = Q_p = 0$

Etat final

$T_f = 16,7^\circ\text{C}$

$P = 1 \text{ bar}$

Système :

0,2 mol de Na^+

0,1 mol de SO_4^{2-}

30 mol de H_2O

Calorimètre

Réaction de dissolution du sel décahydraté est endothermique

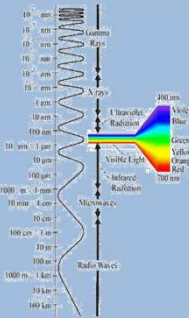
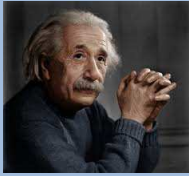
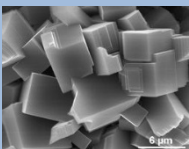
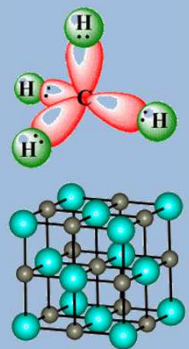
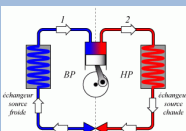
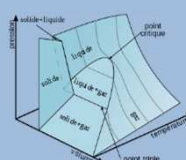
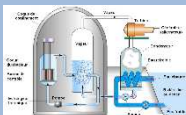


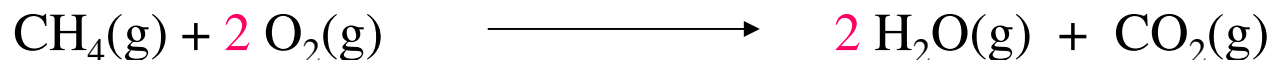
Tableau périodique des éléments

A standard periodic table of elements, color-coded by groups. It includes element symbols, atomic numbers, and names.

Et les aspects entropiques ????



Entropie molaire standard de réaction $\Delta_r S^\circ$



Par analogie avec la fonction d'état H, on définit l'entropie molaire de réaction $\Delta_r S$:

Fonction d'état	Grandeur de réaction	Expression	Unité
H	Enthalpie de réaction	$\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P}$	J.mol ⁻¹
S	Entropie de réaction	$\Delta_r S = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,P}$	J.K ⁻¹ .mol ⁻¹

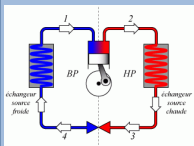
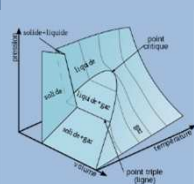
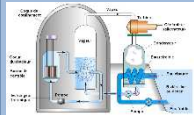
$\Delta_r S(T,P)$: Entropie de réaction (J.K⁻¹.mol⁻¹) à T et P fixées lorsque l'avancement est de $\xi = 1$ mol

De même, dans les conditions standard : $P^\circ = 1$ bar

Entropie molaire standard de réaction $\Delta_r S^\circ(T,P)$: ne dépend que
- des coefficients stoechiométriques choisis pour équilibrer l'équation
de réaction
- de T

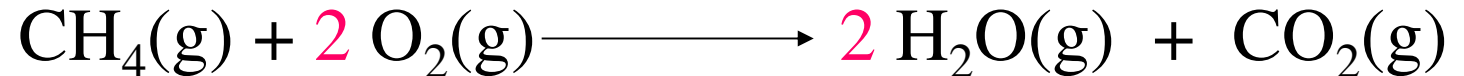


$$\Delta S^\circ = \xi_{max} \times \Delta_r S^\circ(T, P)$$



Calcul de $\Delta_r S^\circ$ à partir des entropies molaires S°

Exemple d'application : calcul de l'entropie standard de la réaction de combustion



Données : Entropies molaires à 298 K en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

	$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
$S_{298\text{K}}^0$	186,3	205,2	188,8	213,8

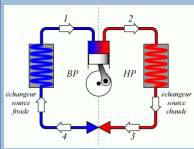
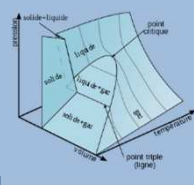
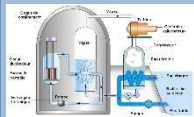
$$\Delta_r S^0 = 2 \times S_{298\text{K}}^0(\text{H}_2\text{O}_{\text{gaz}}) + 1 \times S_{298\text{K}}^0(\text{CO}_{2\text{gaz}}) - 1 \times S_{298\text{K}}^0(\text{CH}_{4\text{gaz}}) - 2 \times S_{298\text{K}}^0(\text{O}_{2\text{gaz}})$$

$$\Delta_r S^0 = 2 \times (188,8) + 213,8 - 186,3 - 2 \times 205,2 = -5,3 \text{ J.K}^{-1} . \text{mol}^{-1}$$

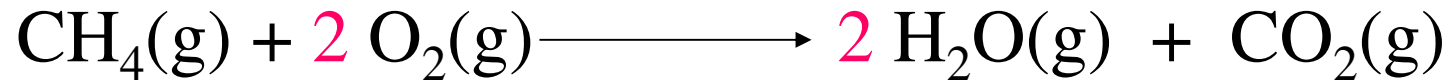
Pourquoi ne définit-on pas $\Delta_f S^\circ$????

D'après le 3^{ème} principe de la thermodynamique : $S(T = 0\text{K}) = 0$ pour un cristal parfait

L'entropie est la seule fonction d'état thermodynamique **calculable de façon absolue** contrairement à U et H qui ne sont définies que par leurs variations



Loi de Kirchhoff sur $\Delta_r S^\circ$



$$\Delta_r S^\circ_1 (298 \text{ K}) = -5,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

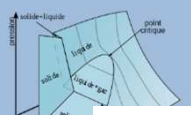
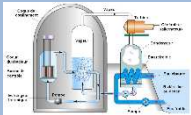


Comment calculer $\Delta_r S^\circ_1 (600 \text{ K})$?

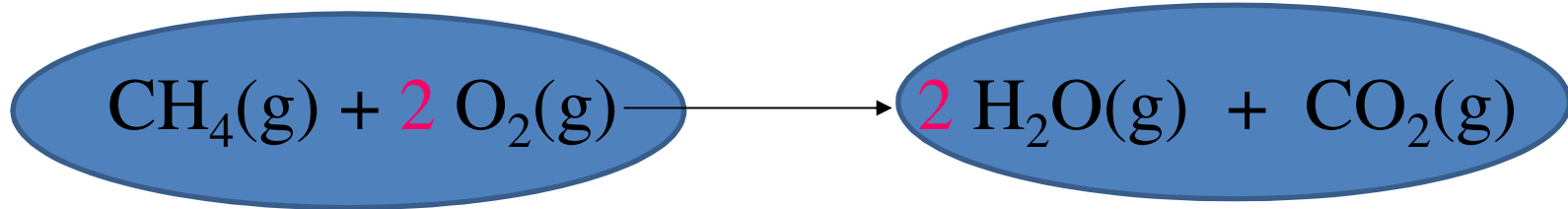
➡ Loi de Kirchhoff

Données : Capacités calorifiques molaires standard (supposées indépendantes de T) en $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

	$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
$C_{p,m}^\circ$	30	30	30	45



Puisque S est une fonction d'état.....

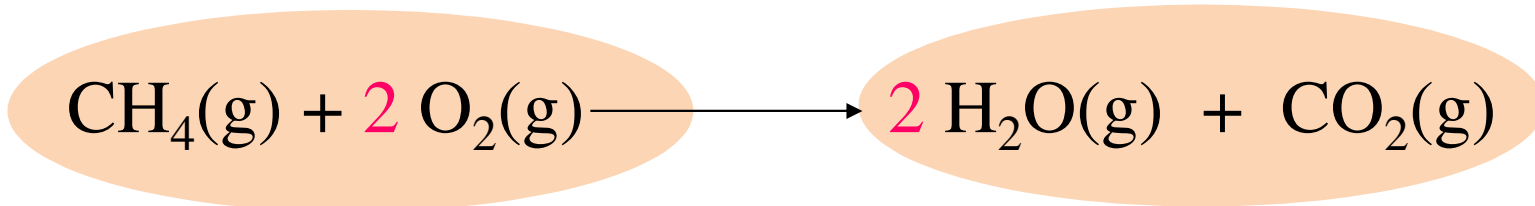


$$T_1 = 298\text{K}, P^\circ \quad \Delta_r S^\circ_1(298\text{K}) = -5,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$T_1 = 298\text{K}, P^\circ$$

$$\Delta S_{T_2 \rightarrow T_1}(\text{réactifs})$$

$$\Delta S_{T_1 \rightarrow T_2}(\text{produits})$$



$$T_2 = 600\text{K}, P^\circ$$

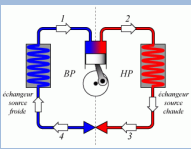
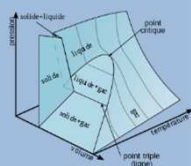
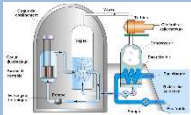
$$\Delta_r S^\circ_2(600\text{K}) = ?$$

$$T_2 = 600\text{K}, P^\circ$$

$$\Delta_r S^\circ_2(600\text{K}) = \Delta S_{T_2 \rightarrow T_1}(\text{réactifs}) + \Delta_r S^\circ_1(298\text{K}) + \Delta S_{T_1 \rightarrow T_2}(\text{produits})$$

$$\Delta S_{T_2 \rightarrow T_1}(\text{réactifs}) = \int_{T_2}^{T_1} \frac{(1x C_{P(\text{CH}_4)} + 2x C_{P(\text{O}_2)})}{T} dT = (1x C_{P(\text{CH}_4)} + 2x C_{P(\text{O}_2)}) \ln \left(\frac{T_1}{T_2} \right)$$

$$\Delta S_{T_2 \rightarrow T_1}(\text{produits}) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{(1x C_{P(\text{CO}_2)} + 2x C_{P(\text{H}_2\text{O})})}{T} dT = (1x C_{P(\text{CO}_2)} + 2x C_{P(\text{H}_2\text{O})}) \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$



L'entropie mesure le changement d'ordre!

La variation d'entropie mesure le gain **en ordre** ou **en désordre** d'un système lors de son évolution

Si ce système subit une réaction chimique, alors c'est le gain en ordre ou en désordre du fait de la disparition des réactifs remplacés par les produits

Quel est le bilan du point de vue de l'état physique des réactants?

➤ Pour rappel, l'état gazeux est le plus désordonné...

Si l'état physique n'est pas affecté, quel est le bilan d'un point de vue des quantités de matière?

➤ Pour rappel, le désordre augmente si on a une augmentation des quantités de matière du fait de la réaction chimique....