

THERMOCHIMIE

Pr. Mourad AMARA

La thermochimie s'intéresse à l'étude des transformations chimiques de la matière et les échanges d'énergie en relation avec l'état initial et l'état final.

Notions élémentaires

TEMPÉRATURE

Elle représente le degré de l'agitation moléculaire et elle est exprimée en Kelvin (température absolue) avec $T(K) = T(^{\circ}C) + 273,15$.

PRESSION

Elle représente les interactions entre molécules et entre molécules et parois des récipients. Elle est exprimée en atmosphère, tel que : $1\text{atm} = 1,013\text{bar} = 1,013 \cdot 10^5\text{Pa} = 760\text{mmHg}$.

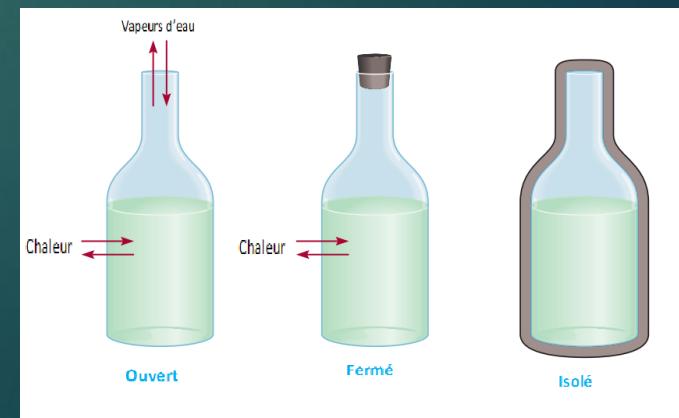
SYSTÈME

C'est une partie de l'univers démarquée d'un milieu extérieur. Un système peut être ouvert, fermé ou isolé selon que l'échange effectué est celui de la matière ou de l'énergie.

Dans un système ouvert, il y a échange d'énergie et de matière.

Un système fermé échange l'énergie mais n'échange pas la matière.

La matière et l'énergie ne sont pas échangées dans un système isolé.



Un système est décrit par l'état de ses variables (T , P , V , n) qui sont reliés par l'équation des gaz parfaits :

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

R représente la constante des gaz parfaits, calculée dans les conditions standards :

$$R = \frac{1\text{atm.}22,4\text{l}}{1\text{mol.}273\text{k}} = 0,082\text{latmmol}^{-1}\text{K}^{-1}.$$

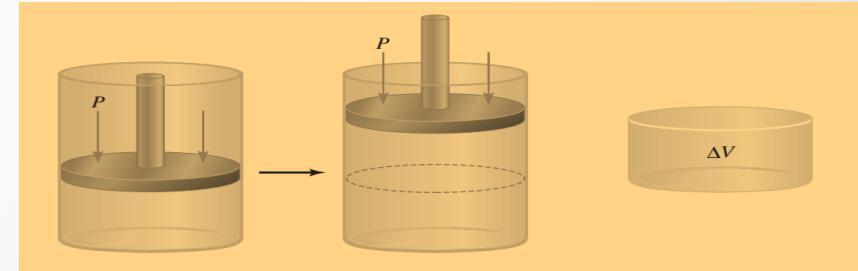
TRANSFORMATION

C'est le passage du système d'un état donné à un autre. Ces états sont caractérisés par les variables P , V et T suivant des transformations isobare, isochore ou isotherme respectivement pour une pression, un volume ou température, finales et initiales identiques.



Premier principe de la thermodynamique

C'est le principe de la conservation de l'énergie. Lors d'une transformation, l'énergie d'un système isolé reste constante. L'énergie échangée ne dépend pas du chemin suivi mais dépend seulement de l'état initial et de l'état final.



ENERGIE INTERNE : ΔU

Elle combine le travail et la chaleur du système tel que $\Delta U = W + Q$.

Le travail $W = -p.\Delta V$ et la chaleur $Q = n.C.\Delta T$ dépendent de la nature de la transformation.
C représente la capacité calorifique molaire.

A volume constant, transformation isochore, $V = \text{constant}$ alors $\Delta V = 0$. On peut dire, puisque $W = 0$, que l'énergie interne est considérée comme une chaleur à volume constant ;
L'équation devient :

$$\Delta U = Q_v = n \cdot C_v \cdot \Delta T$$

C_v est la capacité calorifique molaire à volume constant en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

ENTHALPIE : ΔH

Si la réaction est réalisée à pression constante, la chaleur échangée s'écrit alors Q_p , et elle a pour expression :

$$\Delta H = Q_p = n \cdot C_p \cdot \Delta T$$

Puisque la chaleur est aussi reliée au travail et à l'énergie interne, on écrit :

$$Q_p = \Delta U - W = \Delta U + p \cdot \Delta V$$

A température donnée, l'enthalpie d'une réaction devient alors :

$$\boxed{\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T}$$

Δn est la variation des coefficients stœchiométriques des substances gazeuses.

Si $\Delta H < 0$, la réaction est **exothermique** (dégage la chaleur).

5

Et pour $\Delta H > 0$, la réaction est dite **endothermique** (absorbe la chaleur).

LOI DE HESS

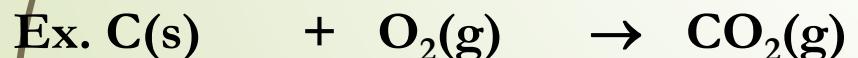
6

Dans des conditions expérimentales standards, de pression atmosphérique (1 bar), la variation d'enthalpie d'une réaction représente la différence des enthalpies de formations des constituants des produits et des réactifs suivant l'expression :

$$\Delta_r H^0 = \sum \Delta H_f^0(\text{produits}) - \sum \Delta H_f^0(\text{réactifs})$$

ΔH_f^0 est la variation d'enthalpie standard de la réaction de formation d'un composé donné. Pour les corps purs et simples (O_2 , H_2 , N_2 , C(s), ...), cette enthalpie est nulle.

La réaction de formation standard s'écrit à partir des éléments comme réactifs dans leur état naturel

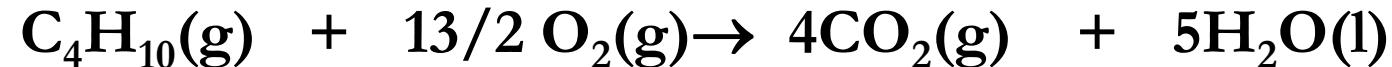


Cette transformation représente une réaction de formation de CO₂ à laquelle on associe $\Delta H_f^0 CO_2$

Autre exemple: $\Delta H_f^0 H_2O(l)$ correspond à la réaction : H₂(g) + ½ O₂(g) → H₂O (l).

Exemple de l'application de la loi de HESS :

Réaction de combustion du butane



$$\Delta_r H_{comb}^0 = 5\Delta H_f^0 \text{H}_2\text{O} + 4\Delta H_f^0 \text{CO}_2 - \Delta H_f^0 \text{C}_4\text{H}_{10} - \frac{13}{2}\Delta H_f^0 \text{O}_2$$

Avec $\Delta H_f^0 \text{O}_2 = 0$.

L'application de la loi de Hess est également possible pour les transformations physiques :

Ex. La réaction de vaporisation de l'eau : $\text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(g)$

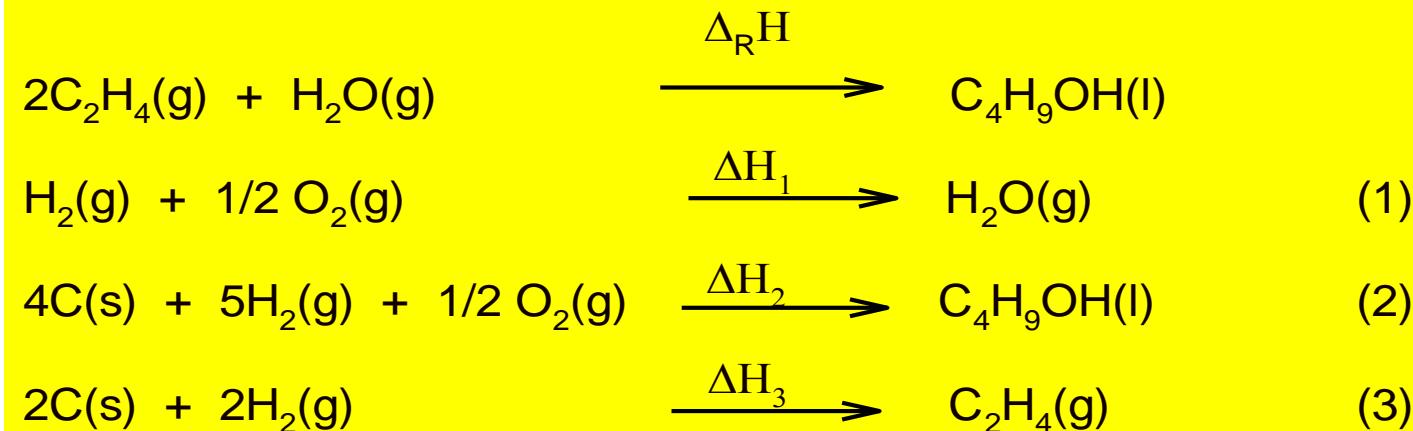
$$\Delta H_{vap}^0 = \Delta H_f^0 \text{H}_2\text{O}(g) - \Delta H_f^0 \text{H}_2\text{O}(l)$$

La variation de l'enthalpie d'une réaction de formation est calculée à partir d'une réaction qui met en jeu des réactifs dans leur état standard naturel.

MÉTHODE DES COMBINAISONS DES RÉACTIONS

Il est possible dans certains cas, de procéder au calcul d'une fonction d'état énergétique par la combinaison linéaire de réactions secondaires lorsque les données le permettent.

Exemple : Déterminons l'enthalpie de la réaction d'obtention du butanol (liq) à partir des trois réactions de formations



En examinant la réaction principale, il apparaît que deux molécules de C_2H_4 (g) sont nécessaires dans les réactifs, il faut alors inverser la réaction (3) et la multiplier par un facteur 2.

La réaction (1) doit également être inversée, alors que la réaction (2) doit être considérée telle quelle.

Les combinaisons suivantes ont été alors réalisées : $(\text{R}) = -2 \times (3) - (1) + (2)$

$$\Delta\text{H}_{\text{R}} = -2 \Delta\text{H}_3 - \Delta\text{H}_1 + \Delta\text{H}_2$$

LOI DE KIRCHHOFF

Lorsque la température varie, l'enthalpie d'une réaction est calculée à l'aide de l'équation de Kirchhoff :

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta C_p \cdot (T_2 - T_1)$$

Où ΔH_2 et ΔH_1 sont les enthalpies des réactions pour respectivement les températures T_2 et T_1 .

ΔC_p représente la variation des capacités calorifiques molaires entre produits et réactifs, tel que :

$$\Delta C_p = \sum c_p(\text{produits}) - \sum c_p(\text{réactifs})$$

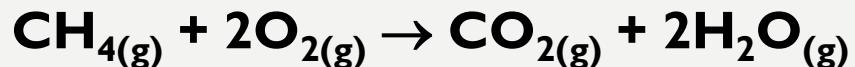
Exemple de l'application de la loi de KIRCHHOFF :

Calculer la chaleur de combustion du méthane CH_4 à 800K sachant que la même chaleur calculée à 298K est -890,4kJ et les capacités calorifiques moyennes dans le domaine de température sont :

$$\mathbf{C_p(\text{CH}_4) = 41,868 \text{J.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}} ; \mathbf{C_p(\text{O}_2) = 30,563 \text{J.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}} ; \mathbf{C_p(\text{CO}_2) = 41,449 \text{J.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}}$$
$$; \mathbf{C_p(\text{H}_2\text{O}) = 34,332 \text{J.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}}$$

Correction:

La réaction de combustion à 800K est :



$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta C_p \cdot (T_2 - T_1)$$

Calculons d'abords ΔC_p $\Delta C_p = C_p(\text{CO}_2) + 2 C_p(\text{H}_2\text{O}) - 2 C_p(\text{O}_2) - C_p(\text{CH}_4)$

$$\Delta C_p = 41,449 + 2 (34,332) - 2 (30,563) - 41,868 = 7,119 \text{ J.K}^{-1} = \mathbf{7,119 \cdot 10^{-3} \text{ kJ.K}^{-1}}$$

$$\Delta H_2 = -890,4 + 7,119 \cdot 10^{-3} \cdot (800-298) = \mathbf{-886,82 \text{ kJ}}$$

EXERCICE

1. Ecrire la réaction de combustion du méthanol $\text{CH}_3\text{OH(g)}$ à 298K
2. Calculer la variation d'enthalpie standard de cette réaction
3. Déduire la quantité de chaleur à volume constant de cette réaction

Données à 298K et sous 1 atm.



$$\Delta H^\circ_f (\text{CO}_2(\text{g})) = -394,51\text{kJ/mol}$$

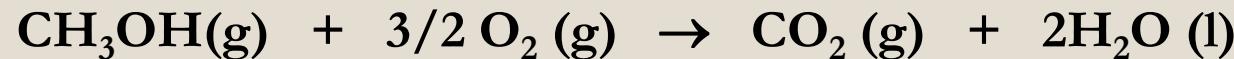
CORRECTION DE L'EXERCICE

Données à 298K et sous 1 atm.



$$\Delta H^\circ_f(\text{CO}_2(\text{g})) = -394,51\text{kJ/mol}$$

1. Réaction de combustion du méthanol :



2. Calcul de la variation d'enthalpie standard de la réaction

Première méthode : La loi de Hess est appliquée pour la détermination de l'enthalpie de la réaction :

$\Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O(l)})$ peut être déduit de la 2^{ème} réaction : $\Delta H^\circ_2 = 2\Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O(l)})$ et de la réaction (1) on déduit par la loi de Hess, $\Delta H^\circ_f(\text{CH}_3\text{OH(g)})$:

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ_f(\text{CH}_3\text{OH(g)}) &= \Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_f(\text{CO}_2(\text{g})) - \Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O(l)}) = -93 + (-394,51) - \frac{1}{2}(-570) \\ &= -202,51\text{kJ/mol}\end{aligned}$$

L'enthalpie de combustion devient :

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ_{\text{comb}} &= \Delta H^\circ_f(\text{CO}_2(\text{g})) + 2\Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O(l)}) - \Delta H^\circ_f(\text{CH}_3\text{OH(g)}) = -394,51 + (-570) - (-202,51) \\ &= -762\text{kJ}\end{aligned}$$

1. Réaction de combustion du méthanol :

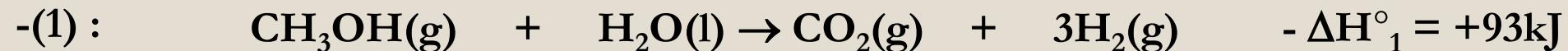


3- La quantité de chaleur à volume constant est l'énergie interne :

$$\Delta U^\circ_{comb} = \Delta H^\circ_{comb} - \Delta n \cdot RT = -762 - \left(-\frac{3}{2}\right) \cdot 8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 298 = -758,28 \text{ kJ}$$

Deuxième méthode : combinaison des réactions

La réaction de combustion du méthanol peut être réécrite à partir des deux réactions, à condition d'inverser la première réaction, pour placer CH_3OH comme réactif, la deuxième réaction doit être multipliée par un facteur de $3/2$ pour équilibrer l'oxygène :



Alors, Combustion = $-(1) + 3/2 \times (2)$, c'est-à-dire

$$\Delta H^\circ_{comb} = -\Delta H^\circ_1 + \frac{3}{2} \Delta H^\circ_2 = -(-93) + \frac{3}{2}(-570) = -762 \text{ kJ}$$

3- La quantité de chaleur à volume constant est l'énergie interne :

$$\Delta U^\circ_{comb} = \Delta H^\circ_{comb} - \Delta n \cdot RT = -762 - \left(-\frac{3}{2}\right) \cdot 8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 298 = -758,28 \text{ kJ}$$