



# Filière SMC

## Module Thermochimie

# Cours de thermochimie et équilibres chimiques

Pr. EL JAZOULI

Année 2014 - 2015

# Thermochimie et Équilibres Chimiques

- **Chapitre I** : Généralités
- **Chapitre II** : Premier Principe de la thermodynamique
- **Chapitre III** : Deuxième Principe de la thermodynamique
- **Chapitre IV** : Equilibres chimiques

# 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**.

# 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).

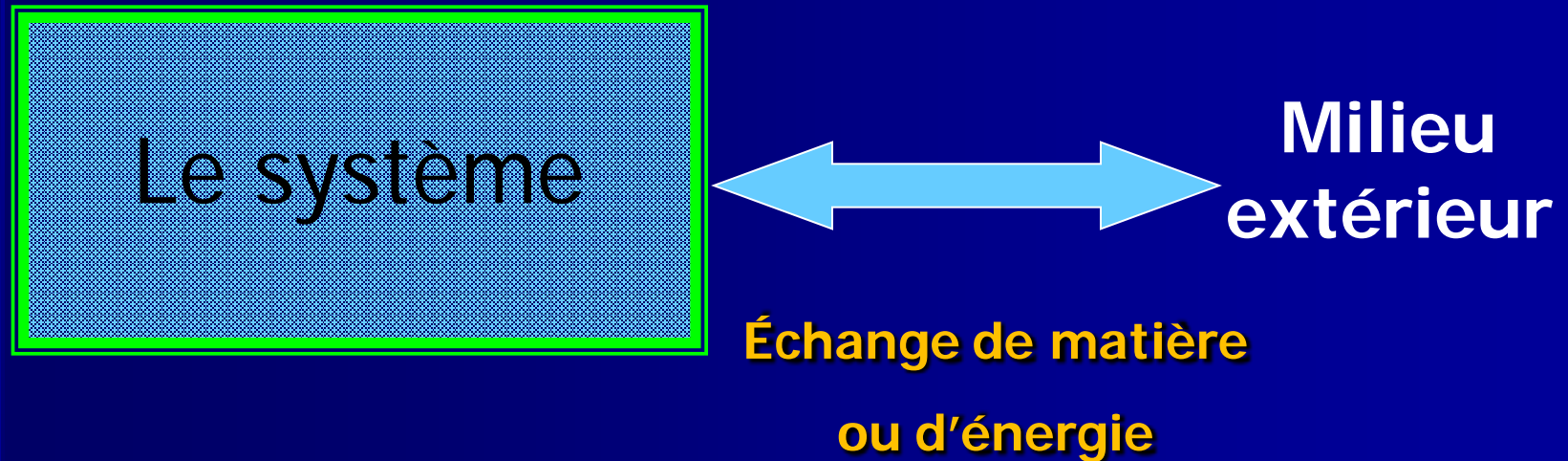
# Objet de la thermochimie

L'objet de la thermochimie, c'est de :

- **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.

# Systeme 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.

# Systeme thermodynamique

On distingue différents systèmes :

	Échange de :		
	matière	travail	chaleur
Systeme isolé	<b>non</b>	<b>non</b>	<b>non</b>
Systeme fermé	<b>non</b>	<b>oui</b>	<b>oui</b>
Systeme ouvert	<b>oui</b>	<b>oui</b>	<b>oui</b>



# 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 parfait* s :

$$PV = nRT$$

(lois des G.P ou de Mariotte)

# Equation d'état des gaz parfaits

$$PV = nRT$$

- P : Pression du gaz en (Pa ou atm)
- T : Température absolue en (K)
- V : Volume en ( $\text{m}^3$  ou  $\ell$ )
- n : nombre de moles
- **R : constante des gaz parfaits :**
  - $R = 0,082 \ell \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  Si P(atm), V( $\ell$ ), T(K)
  - $R = 8,32 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  Si P(Pa), T(K), V( $\text{m}^3$ )
  - $R = 2 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  1 cal = 4.18 J

# Exercices d'application

## Exercice 1

Calculer le volume molaire d'un gaz supposé parfait à 20°C et sous 1 atm.

**Solution :** Loi des G.P  $\longrightarrow PV = nRT$   
molaire  $\longrightarrow n=1$  mole

on a  $P = 1$  atm et  $T$  (K) =  $t$  (°C) + 273,15

$$V = nRT/P = RT = 0,082(20+273,15)$$

$$V = 24,038 \ell$$

# Exercices d'application

## Exercice 2

Dans un procédé de synthèse industrielle, le diazote est chauffé à 500 K dans un récipient de volume constant.

Si initialement, le gaz est introduit à 100 atm et à 300 K  
quelle pression exerce-t-il à la température de synthèse ?

# Réponse

Loi des G.P à l'état initial et à l'état final

$$\begin{cases} P_i \\ T_i \end{cases}$$

$$\begin{cases} P_f \\ T_f \end{cases}$$

$$P_i V = nRT_i \quad P_f V = nRT_f$$

(car  $v = \text{cte}$  et  $n = \text{cte}$ )

donc :  $P_f = P_i T_f / T_i$

$$P_i = 100 \text{ atm}, T_f = 500 \text{ K et } T_i = 300 \text{ K}$$

$$\longrightarrow P_f = 166 \text{ atm}$$

# Mélange de gaz parfaits

## Gaz 1

Pression partielle  $P_1$

Volume partiel  $V_1$

## Gaz 2

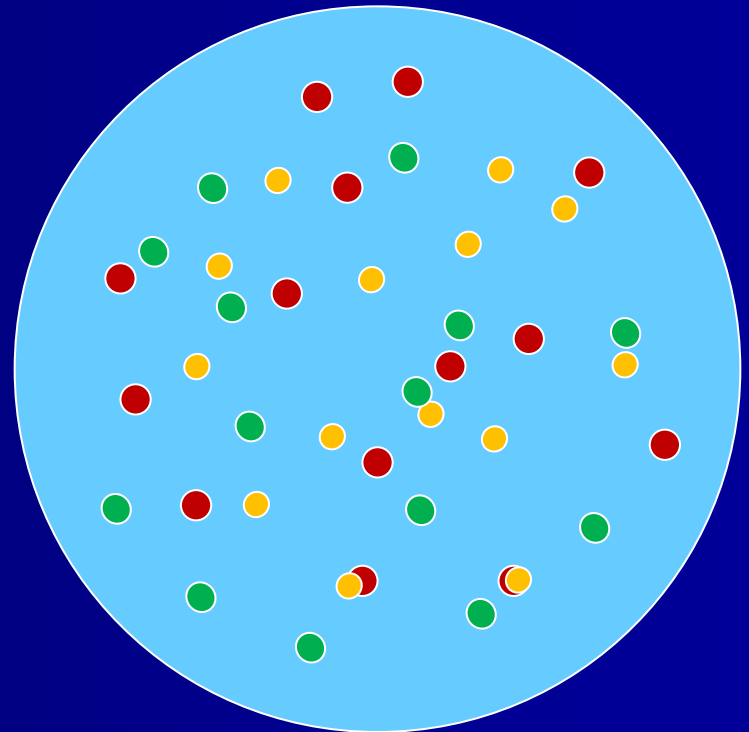
Pression partielle  $P_2$

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  $n_T = \sum n_i$
- Pressions partielles  $P_i$   $P_T = \sum P_i$
- Volumes partiels  $V_i$   $V_T = \sum V_i$
- Fractions molaires  $x_i$

Avec  $i$  : constituant  $i$  ou gaz  $i$

- $x_i = n_i / n_T$
  - $x_i = P_i / P_T$
  - $x_i = V_i / V_T$
- avec  $\sum x_i = 1$

# Mélange de gaz parfaits

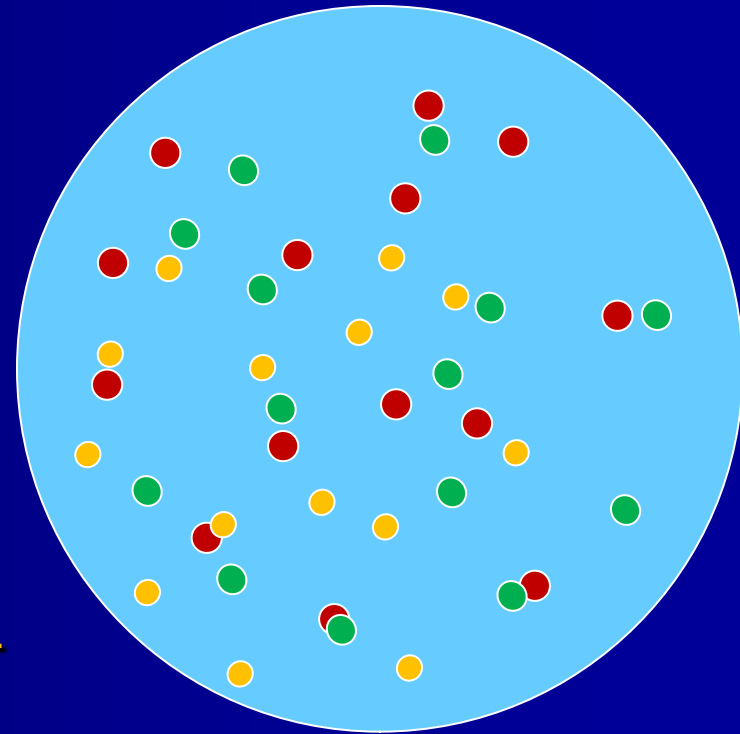
- $n_T = n_1 + n_2 + n_3$
- $P_T = P_1 + P_2 + P_3$
- $V_T = V_1 + V_2 + V_3$
- Fractions molaires  $x_i$

$$x_1 = n_1/n_T \text{ ou } P_1/P_T \text{ ou } V_1/V_T$$

$$x_2 = n_2/n_T \text{ ou } P_2/P_T \text{ ou } V_2/V_T$$

$$x_3 = n_3/n_T \text{ ou } P_3/P_T \text{ ou } V_3/V_T$$

$$\sum x_i = x_1 + x_2 + x_3 = 1$$



# Exercice d'application

Un mélange de gaz est constitué de 0,2 g de  $\text{H}_2$  ; 0,21g de  $\text{N}_2$  et 0,51g de  $\text{NH}_3$  sous la pression d'une atmosphère et à une température de  $27^\circ\text{C}$ .

Calculer :

1. les fractions molaires.
2. la pression partielle de chaque gaz.
3. le volume total.

# Solution

1)  $x_i = n_i / n_T$  et  $n_i = m_i / M_i$

$$n_{H_2} = 0,1 ; n_{N_2} = 0,0075 ; n_{NH_3} = 0,03 \text{ mole}$$

$$n_T = n_{H_2} + n_{N_2} + n_{NH_3} ; n_T = 0,1375 \text{ mole}$$

$$x_{H_2} = n_{H_2} / n_T = 0,727 ; x_{N_2} = n_{N_2} / n_T = 0,055 ; x_{NH_3} = 0,218$$

2)  $x_i = P_i / P_T \longrightarrow P_i = x_i \times P_T$

$$P_{H_2} = x_{H_2} \times P_T = 0,727 \text{ atm}$$

$$P_{N_2} = 0,055 \text{ atm}$$

$$P_{NH_3} = 0,218 \text{ atm}$$

3)  $PV_T = n_T RT \longrightarrow V_T = n_T RT / P \longrightarrow V_T = 3,3825 \text{ litres}$

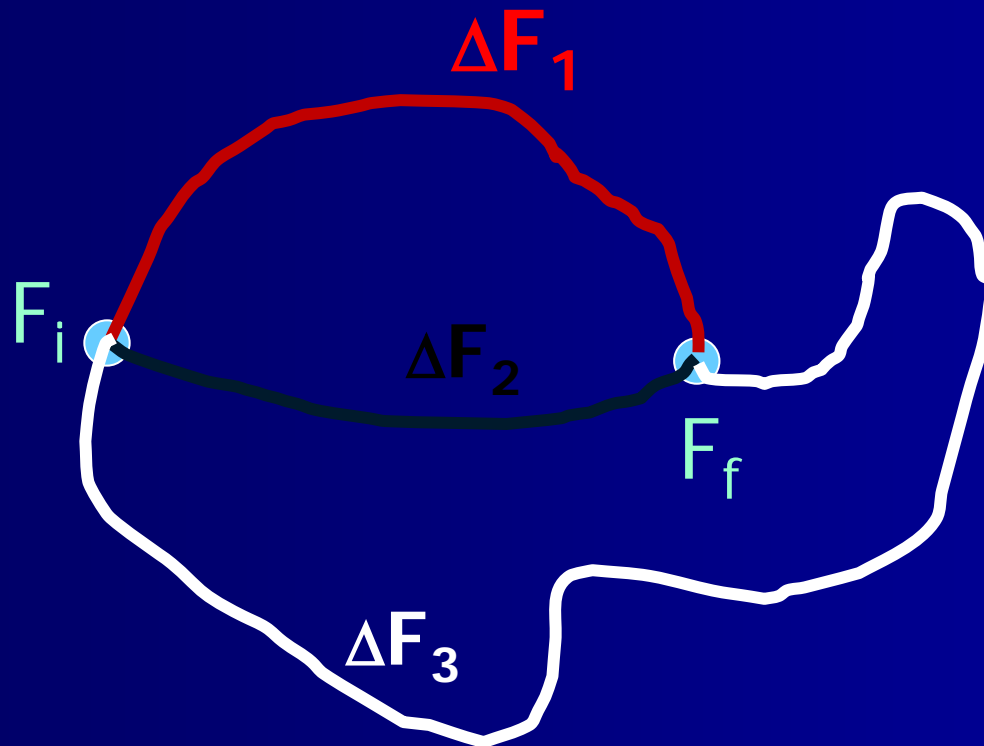
# Fonctions d'état

$$F(P, V, T, n...)$$

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



on aura :  $\Delta F_1 = \Delta F_2 = \Delta F_3$

# Fonctions d'état

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

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

# EXEMPLES

- Le travail de pression  $W$
  - La chaleur  $Q$
  - 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 :  $E_i \longleftrightarrow E_f$

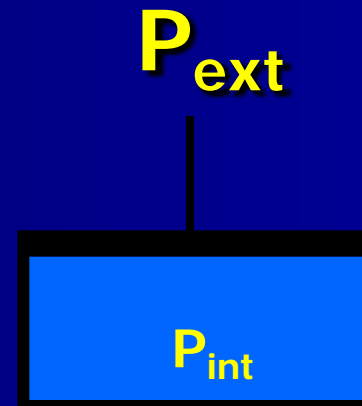
## ■ Exemple :

A chaque instant

$$P_{\text{int}} = P_{\text{ext}}$$

int : intérieur

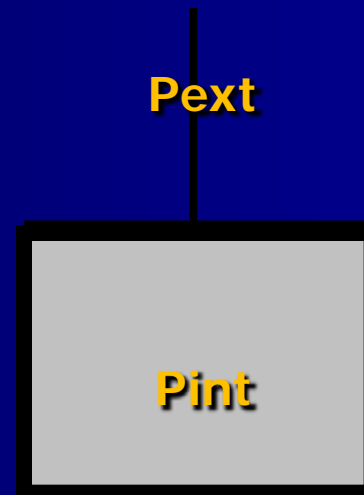
ext : extérieur



# 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.

**$P_{int} \neq P_{ext}$**



# Echange d'énergie entre un système et le milieu extérieur

## *Définitions :*

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

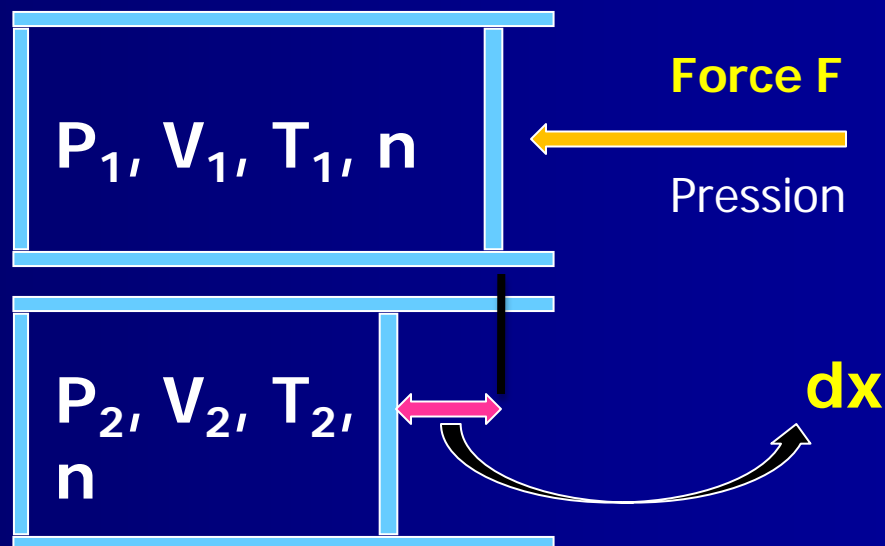
# Echange de travail (W)

C'est une forme d'énergie due aux forces de pression.

Pour un déplacement infinitésimal, le travail effectué s'écrit :

$$\delta W = F dx \quad dx \text{ est le déplacement du piston}$$

ETAT INITIAL 1



# Echange de travail (W)

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

$$P = F/S$$

et le travail est donc :

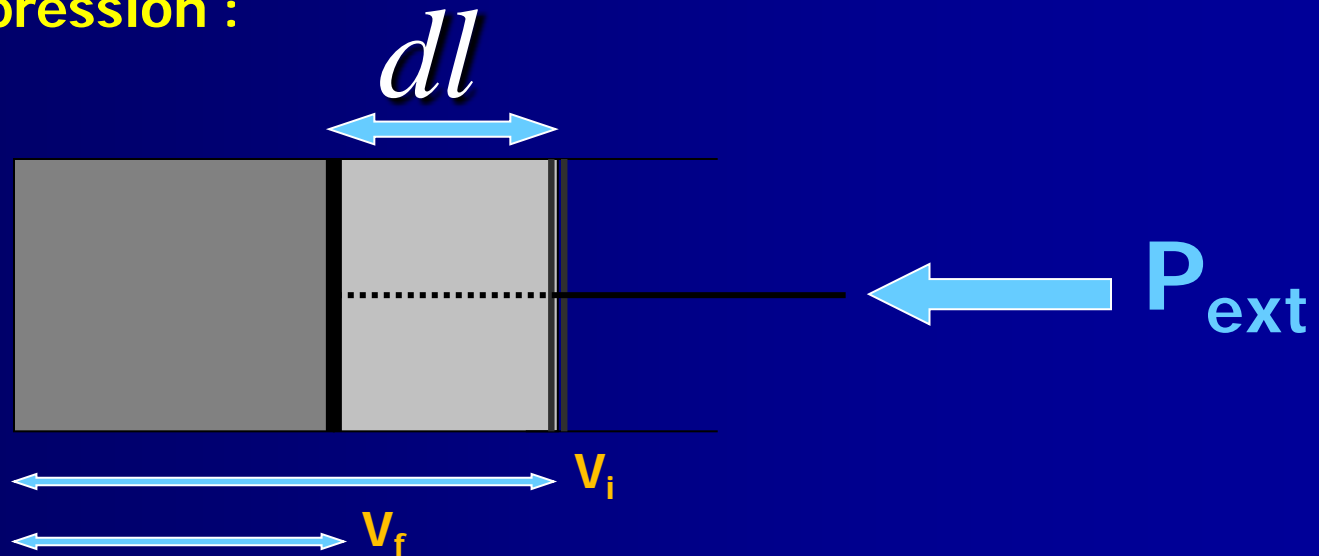
$$\delta W = F dx = P S dx = P dV$$

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



# Exemple

Une compression :



Le volume **diminue** :  $V_f < V_i$  donc  $dV < 0$  et  $PdV < 0$

Le système **reçoit du travail** donc  $\delta W > 0$

Il faudrait ajouter un signe moins - :  $\delta W = - PdV$

# Echange de travail (W)

**Détente**  $\longrightarrow$  volume augmente  $\longrightarrow dV > 0$   
( $V_f > V_i$ )

Travail fourni par le système  $\longrightarrow W < 0$   $\quad PdV > 0$

$$\delta W = - PdV$$

# Echange de travail (W)

Donc le travail total échangé avec l'extérieur est :

$$W_{\text{total}} = \int_i^f \delta W$$

$$W_{\text{total}} = - \int_{V_i}^{V_f} P_{\text{ext.}} dV$$

# Variation de volume irréversible (brutale)

$$P_{\text{ext}} = \text{cte}$$



Passage brutal de  $P_i$  à  $P_f$  et de  $V_i$  à  $V_f$

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P_{\text{ext}}.dV = -P_{\text{ext}} \cdot (V_f - V_i)$$

$$W_{\text{irr}} = -P_{\text{ext}} \cdot \Delta V$$

# Variation de volume réversible et isotherme

$$P_{ext} = P_{système}$$



variation lente de  $P_i$  à  $P_f$

$$W_{rév} = \int_{V_i}^{V_f} -P.dV \quad \text{Or G.P } PV = nRT$$

$$W_{rév} = - \int_{V_i}^{V_f} nRT \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

# Variation de volume réversible et isotherme

$$W_{\text{rév}} = nRT \ln \frac{V_i}{V_f}$$

Le **travail** accompagnant une transformation à **température constante** est **différent** selon que la transformation est **réversible** ou **irréversible** :

$$W_{\text{rév}} \neq W_{\text{irr}}$$

C/C :  $W$  n'est pas une fonction d'état

# 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)**



# Echange de chaleur $Q$

- Les quantités de chaleur  $Q$  cédées ou reçues par un système dépendent de la nature de la transformation.
- L'unité est le joule (J), ou le kilojoule ( $1\text{kJ} = 10^3 \text{ J}$ )
- on utilise parfois la calorie (cal) ou le kilocalorie.  $1\text{cal} = 4,18 \text{ J}$

# 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 :

$$\delta Q = m.C.dT \text{ ou } \delta Q = n.C'.dT$$

Si  $C=\text{cte}$  ou  $C'=\text{cte}$  alors :

$$Q = mC \int_{T_i}^{T_f} dT \text{ ou } Q = nC' \int_{T_i}^{T_f} dT$$

$$\text{c.à.d } Q = mC(T_f - T_i) \text{ ou } Q = nC'(T_f - T_i)$$

$$\Delta T : T_f - T_i$$

**C et C'** : capacité calorifiques massique et molaire

$$Q_{\text{total}} = \int_i^f \delta Q = \int_{T_i}^{T_f} m.C.dT \quad \text{ou} \quad \int_{T_i}^{T_f} n.C'.dT$$

**En général  $C = f(T) = a + bT + cT^2 + \dots$**

$$\text{Si } P = \text{cte} \quad \left\{ \begin{array}{l} Q_{\text{total}} = Q_p = \int_{T_i}^{T_f} m.C_p.dT \\ C = C_p \end{array} \right.$$

$$\text{Si } V = \text{cte} \quad \left\{ \begin{array}{l} Q_{\text{total}} = Q_v = \int_{T_i}^{T_f} m.C_v.dT \\ C = C_v \end{array} \right.$$

# CONSERVATION DE LA QUANTITE DE CHALEUR

Un corps froid ( $m_f, T_f, C_f$ ) + un corps chaud ( $m_c, T_c, C_c$ )

→ Equilibre thermique :  $\sum Q_i = 0$

$$Q_f + Q_c = 0 \quad (Q_f = -Q_c)$$

$T_{\text{mélange}}$  final à l'équilibre est  $T_e$  donc :

$$m_f C_f (T_e - T_f) + m_c C_c (T_e - T_c) = 0$$

$$T_e = (m_f C_f T_f + m_c C_c T_c) / (m_f C_f + m_c C_c)$$

$$T_f < T_e < T_c \left\{ \begin{array}{l} Q_f > 0 \longrightarrow \text{le corps froid reçoit la chaleur} \\ Q_c < 0 \longrightarrow \text{le corps chaud fournit de la chaleur} \end{array} \right.$$

# A partir de changement d'état

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

Pour n moles :  $Q = n.L$

n : nombre de mole

L : en  $\text{J.mol}^{-1}$

# Capacités calorifiques d'un G.P

Relation de MAYER :  $C_p - C_v = nR$

Pour  $n=1$   $C_p - C_v = R$  ( $C_p$  et  $C_v$  sont molaires)

Pour 1 mole de G.P monoatomique :

$$\begin{cases} C_p = 5/2 R \\ C_v = 3/2 R \end{cases}$$

Cas d'une transformation adiabatique réversible :

$$TV^{\gamma-1} = \text{cte} ; PV^{\gamma} = \text{cte} ; T^{\gamma} P^{(1-\gamma)} = \text{cte}$$

Avec  $\gamma = C_p/C_v$

- $\gamma = 5/3$  pour G.P monoatomique
- $\gamma = 7/5$  pour G.P diatomique

# Remarques

- La chaleur échangée correspond à un **changement d'état physique** si :

$$P = \text{cte} \text{ et } T = \text{cte}$$

- Les réactions **exothermiques** ont une chaleur de réaction  $Q < 0$
- Les réactions **endothermiques** ont une chaleur de réaction  $Q > 0$

# Objectifs à atteindre

- Loi des gaz parfaits
- Exprimer la constante des gaz parfaits  $R$  dans toutes les unités possibles
- Définition de la calorie, équivalence entre calorie et Joule
- Relation entre  $^{\circ}\text{C}$  et  $\text{K}$  :  $T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273,15$



# Objectifs à atteindre

- Qu'appelle-t-on transformation isotherme, isobare, isochore et adiabatique?
- Qu'est ce qu'une transformation réversible ou irréversible?
- Définition de la chaleur spécifique et de la capacité calorifique

# Objectifs à atteindre

- Quantité de chaleur  $Q$  qu'un corps de chaleur spécifique  $C$  et de masse  $m$  doit échanger pour passer de  $T_i$  à  $T_f$  ?
- Expression du travail des forces de pression
- Chaleur latente de changement de phase