

Thermochimie

La **thermodynamique** étudie les lois qui gouvernent les **échanges d'énergie**

La thermodynamique classique (macroscopique) étudie les propriétés macroscopiques de la matière ex: T, P, V... et repose sur **3 principes**

En **thermochimie** ou thermodynamique chimique, on s'intéresse au **réactions chimiques** et aux phénomènes de changements d'état

La thermodynamique statistique analyse les mécanismes liés aux variables microscopiques du système. Cette aspect ne sera pas abordé dans ce cours.

Définitions

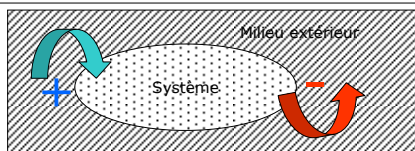
Système homogène: avec une seule phase
Système hétérogène: avec plusieurs phases

Suivant les échanges du système avec l'extérieur, on distingue:

Système ouvert: avec échange de matière et d'énergie
Système fermé: avec échange d'énergie mais pas de matière
Système isolé: sans échange de matière ni d'énergie

Transformation isotherme: $T = \text{cte}$
Transformation isobare: $P = \text{cte}$
Transformation isochore: $V = \text{cte}$
Transformation adiabatique: pas d'échange de chaleur

Convention de signe



Tout **apport d'énergie** (travail ou chaleur) **du milieu extérieur vers le système** est compté **positivement**

Toute **dépense d'énergie** (travail ou chaleur) **du système vers le milieu extérieur** est comptée **négativement**

Relation des gaz parfaits

$$PV = nRT$$

P Pression du gaz

V volume du gaz

n nombre de moles

T température en Kelvin ($0^\circ \text{C} = 273,15 \text{ K}$)

R Constante des gaz parfaits

$R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

$R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

$R = 2 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Energie mécanique W

$$W = - \int P_{\text{ext}} \cdot dV$$

Unités : Joule (J) ou calorie (cal)

Cas d'une compression ou détente d'un gaz parfait



Signe de W

Pour une compression $W > 0$

Pour une détente $W < 0$

W n'est pas une fonction d'état car sa valeur dépend du chemin suivi

$W_{\text{irréversible}} \neq W_{\text{réversible}}$

Transformation irréversible, calcul de W_{irrev}

$$W = - \int P_{\text{ext}} \cdot dV$$

Transformation irréversible: $P_{\text{ext}} = P_2$



$$W_{\text{irrev}} = - \int P_{\text{ext}} \cdot dV = - P_2 \int dV = - P_2 \Delta V = - P_2 (V_2 - V_1)$$

Vérification de la convention de signe :

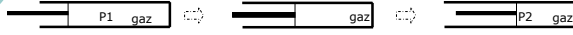
Compression $W > 0$

Détente $W < 0$

Transformation réversible, calcul de $W_{\text{rév}}$

$$W = - \int P_{\text{ext}} \cdot dV$$

Transformation réversible: $P_{\text{ext}} = P_{\text{gaz}}$



Cas d'une transformation **isotherme réversible** d'un gaz parfait

$$W_{\text{rév}} = - \int P_{\text{ext}} \cdot dV = - \int P \cdot dV = - \int nRT \cdot dV/V = - nRT \int dV/V$$

$$W_{\text{rév}} = - nRT \ln(V_2/V_1)$$

Vérification de la convention de signe :

Compression $W > 0$

Détente $W < 0$

Chaleur Q

La chaleur dépend de la capacité calorifique de la matière et de la variation de la température (ΔT en °C ou °K)

$$Q_{\text{molaire}} = \int C_{\text{molaire}} dT$$

Unités : $C_{\text{molaire}} \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $Q_{\text{molaire}} \text{ J.mol}^{-1}$, cal.mol^{-1}

$$Q_{\text{totale}} = \int nC_{\text{molaire}} dT$$

$$Q_{\text{totale}} = \int C_{\text{totale}} dT$$

$$Q_{\text{totale}} = \int mC_{\text{massique}} dT$$

Unités : $C_{\text{totale}} \text{ cal.K}^{-1}$, $C_{\text{massique}} \text{ cal.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $Q_{\text{totale}} \text{ J ou cal}$

Signe de Q

Transformation exothermique ($Q < 0$) ou endothermique ($Q > 0$)

Q n'est pas une fonction d'état car sa valeur dépend du chemin suivi

Premier principe de la thermodynamique

Premier principe de la thermodynamique:

L'ensemble des échanges énergétiques

(W et Q) pour un système fermé est constant

«Rien ne se perd, rien ne se crée,
tout se transforme »

Energie interne U

Variation de l'énergie interne $\Delta U = Q + W$

ΔU = échanges énergétiques du système avec le milieu extérieur

Pour un **système fermé** $\Delta U = \text{cte}$ (1^{er} principe)

Pour **système isolé** $\Delta U = 0$

Transformation **isochore**

$\Delta U = Q_v$ (bombe calorimétrique)

Transformation **isotherme d'un gaz parfait**

$\Delta U = 0$ (Loi de Joule, $\Delta U = 3/2 nRT$)

W et Q ne sont pas des fonctions d'état.

U est une **fonction d'état**, ΔU ne dépend pas du chemin suivi

Enthalpie H

Enthalpie $H = U + PV$

Variation de l'enthalpie $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$

Pour une réaction **isotherme** avec des **gaz parfaits**

$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + \Delta(nRT) = \Delta U + RT\Delta n$

Exemple: $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \quad \Delta n = 1$

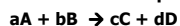
Transformation **isobare**

$\Delta H = Q_p$

H est une **fonction d'état**, ΔH ne dépend pas du chemin suivi

Valeurs de ΔH pour différentes transformations

* Pour une **réaction chimique** (Loi de Hess)



$$\Delta H_r = c\Delta H_f(C) + d\Delta H_f(D) - a\Delta H_f(A) - b\Delta H_f(B)$$

Si conditions standards $T=298\text{K}$ et $P=1\text{ atm}$, notation ΔH_f° et ΔH_f°
 ΔH_f° (éléments simples) est nul, Exemples: $\text{C}_{\text{graphite}}$, H_2 , O_2 ...

* **Chauffage** ou **refroidissement** d'un corps pur ($P=1\text{ atm}$)

$$\Delta H = Q_p = \int C_p dT$$

* **Changement d'état** d'un corps pur ($T = \text{cte}$)

$\Delta H_{\text{vap}} = L_{\text{vap}}$ (Chaleur latente de vaporisation)

$\Delta H_{\text{sub}} = L_{\text{sub}}$ (Chaleur latente de sublimation) ...

Entropie S

$$\Delta S = \int (\delta Q_{\text{rev}} / T)$$

(2^{ème} et 3^{ème} principes de la thermodynamique)

L'entropie peut être considérée comme **une mesure du désordre**

Plus le désordre est important, plus l'entropie est grande, d'où le classement

$$S_{\text{solide}} < S_{\text{liquide}} \ll S_{\text{gaz}}$$

Variation d' entropie ΔS

Pour une **réaction chimique**
aA + bB → cC + dD

$$\Delta S_r = cS_f(C) + dS_f(D) - aS_f(A) - bS_f(B)$$

Si conditions standards T=298K et P=1 atm,
notation ΔS_r° et S_f°

Pour un cristal parfait $S_0^\circ = 0$

Enthalpie libre de Gibbs ΔG

Enthalpie libre de Gibbs

$$G = H - TS$$

Si T= cte alors $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$

(2^{ème} et 3^{ème} principes de la thermodynamique)

Signe de ΔG

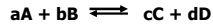
$\Delta G < 0$ réaction **possible** (spontanée)

$\Delta G > 0$ réaction **impossible**

$\Delta G = 0$ réaction **équilibrée**

Cas d'un équilibre chimique homogène (gaz)

Soit un équilibre homogène en phase gazeuse



Kp: Constante d'équilibre en fonction des pressions partielles

$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

avec $P_A = (n_A/nt) P_t$, $P_B = (n_B/nt) P_t$

$P_C = (n_C/nt) P_t$, $P_D = (n_D/nt) P_t$

Remarque:

Kx: constante d'équilibre en fonction des fractions molaires

$$K_x = \frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b}$$

avec $x_A = (n_A/nt)$, $x_B = (n_B/nt)$

$x_C = (n_C/nt)$, $x_D = (n_D/nt)$

Relation ΔG et Constante d'équilibre Kp

Pour un équilibre homogène en phase gazeuse

$$\Delta G_T^P = \Delta G_T^0 + RT \ln K_p$$

ΔG_T^0 variation de l'enthalpie libre à P=1 atm

ΔG_T^P variation de l'enthalpie libre à P

Pour un équilibre, $\Delta G_T^P = 0$

d'où $\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p$

et $K_p = \exp(-\Delta G_T^0/RT)$

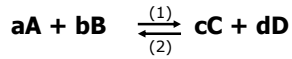
Principe de Lechatelier

Principe de Le Chatelier ou Loi de modération

Tout modification de l'un des facteurs de l'équilibre (T, P ..) déplace l'équilibre dans le sens qui tend à atténuer la variation du facteur modifié

Effet de l'addition d'un des composés

Soit l'équilibre suivant:



D'après la loi de modération, l'addition d'un des composés fait évoluer l'équilibre de façon à éliminer cet excès

Ainsi:

- * **l'addition d'un des réactifs** (A ou B), fait évoluer l'équilibre dans le **sens (1)**
- * **l'addition d'un des produits** (C ou D), fait évoluer l'équilibre dans le **sens (2)**

Evolution d'un équilibre avec T

Variation de T:

Si T augmente, évolution de l'équilibre dans le sens où T diminue donc dans le **sens de la réaction endothermique**

Inversement

Si T diminue, évolution de l'équilibre dans le sens où T augmente donc dans le **sens de la réaction exothermique**

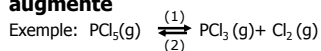
Evolution d'un équilibre gazeux avec P

Variation de P:

Si P augmente, évolution de l'équilibre dans le sens où P diminue donc dans le **sens où le nombre de moles diminue**

Inversement

Si P diminue, évolution de l'équilibre dans le sens où P augmente donc dans le **sens où le nombre de moles augmente**



Pas d'effet de P sur l'équilibre si **pas de variation du nombre de moles**
