

Thermochimie – Fiche de cours

1. Notion de thermodynamique

a. Définition

Un système thermodynamique est une partie de l'univers que l'on sépare du reste de l'univers (appelé milieu extérieur)

Système thermodynamique ouvert : peut échanger de la matière avec le milieu extérieur

Système thermodynamique fermé : ne peut pas échanger de matière avec le milieu extérieur

Système thermodynamique isolé : ne peut pas échanger de matière ou d'énergie avec le milieu extérieur

b. Variables d'état

Pour décrire un système thermodynamique on peut utiliser les grandeurs suivantes :

pression, volume, quantité de matière, température absolue

c. Les transformations en thermodynamique

- pression constante : transformation isobare
- volume constant : transformation isochore
- température constante : transformation isotherme

d. Equation des gaz parfaits

Pour un gaz parfait : $PV = nRT$ avec $R = 8,314 \text{ SI}$

2. Premier principe de la thermodynamique

a. Définition

$$\Delta U = W + Q$$

W : travail mécanique (unité en Joule)

Q : transfert thermique (unité en Joule)

b. Travail

Le travail mécanique est défini par $W = \int_{V_A}^{V_B} -PdV$

3. Energie calorifique

a. Enthalpie

L'enthalpie est $H = U + PV$

Pour une transformation isobare : $\Delta H = Q$ (transfert thermique)

Pour la transformation $aA + bB \rightarrow cC + dD$:

$$\Delta H = \Delta U + RT \Delta n \quad \text{avec} \quad \Delta n = [(c+d) - (a+b)]_{\text{gaz}}$$

Pour une transformation isobare :

si $\Delta H \leq 0$ la réaction est exothermique

si $\Delta H \geq 0$ la réaction est endothermique

b. Relations de Mayer

Pour un gaz parfait $dH = C_p dT$ et $dU = C_v dT$

Les relations de Mayer sont $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ ainsi que $C_p - C_v = R$

c. Enthalpie de formation

ΔH_f est la variation d'enthalpie d'un composé à partir d'éléments simples pris dans leur état le plus stable à P et T

d. Loi de Hess

$$\Delta H_r = \sum \Delta H_f(\text{produits}) - \sum \Delta H_f(\text{réactifs})$$

$$\Delta U_r = \sum \Delta U_f(\text{produits}) - \sum \Delta U_f(\text{réactifs})$$

e. Capacité calorifique Cv

A volume constant sans changement d'état : $\Delta U = Q = C_v \cdot \Delta T$

f. Capacité calorifique Cp

A pression constante sans changement d'état : $\Delta H = Q = C_p \cdot \Delta T$

g. Chaleur latente L

Lors d'un changement d'état le transfert thermique est défini par :

$$Q = m \cdot L \quad (\text{avec } L \text{ chaleur latente de changement d'état})$$

h. Loi de Kirchhoff

$$\text{A pression constante : } \Delta H_r(T_2) = \Delta H_r(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

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

i. Energie de liaison

L'énergie de liaison est libérée lors de sa formation et < 0

Il s'agit de l'enthalpie de formation à l'état gazeux d'un corps

4. Deuxième principe de la thermodynamique

a. Réaction réversible ou irréversible

- une transformation qui est spontanée (s'effectue dans un seul sens) est irréversible

- une transformation qui donne un équilibre (s'effectue dans les 2 sens) est réversible

L'entropie est une fonction qui mesure le désordre dans l'univers

b. Enoncé du deuxième principe

Pour un système réversible (état d'équilibre), la variation d'entropie est définie par :

$$\Delta S = \int_{\text{initial}}^{\text{final}} \frac{\delta Q}{T}$$

c. Entropie réactionnelle

$$\Delta S_r = \sum \Delta S(\text{produits}) - \sum \Delta S(\text{réactifs})$$

$$\text{A pression constante : } \Delta S_r(T_2) = \Delta S_r(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p \frac{dT}{T}$$

5. Enthalpie libre

a. Définition

Pour étudier le caractère spontané d'une réaction thermodynamique, on définit la fonction enthalpie libre : $G = H - TS$

b. Variation d'enthalpie libre

$$\Delta G_r = \sum \Delta G_f(\text{produits}) - \sum \Delta G_f(\text{réactifs}) \quad (\text{loi de Hess})$$

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T \Delta S_r$$

c. Propriétés

$\Delta G < 0$ réaction exergonique (réaction spontanée)

$\Delta G = 0$ système à l'équilibre (pas d'évolution)

$\Delta G > 0$ réaction endergonique (réaction provoquée)

d. Enthalpie libre réactionnelle

On appelle $\Delta_r G^0$ l'enthalpie libre standard d'un corps définie dans les conditions suivantes :

- état physique le plus stable

- T fixée, à P=1 bar, C=1mol.L⁻¹

Si l'on a $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (\text{réaction en solution})$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{P^c P^d}{A^a B^b} \quad (\text{réaction en phase gazeuse})$$

A l'équilibre : $\Delta_r G = 0$ $\Delta_r G^0 = -RT \ln K$

6. Déplacement des équilibres

a. Loi de Le Chatelier

Si on tend à modifier les conditions d'un système en équilibre, il réagit de façon à s'opposer partiellement aux changements qu'on lui impose jusqu'à l'établissement d'un nouvel équilibre.

b. Augmentation de la température

Déplacement de l'équilibre dans le sens pour lequel la chaleur est la plus faible (ou l'enthalpie est la plus grande)

c. Augmentation de la pression

Déplacement de l'équilibre dans le sens qui diminue le nombre de moles de gaz

d. Augmentation des concentrations

Déplacement de l'équilibre dans le sens qui favorise sa disparition