

Thermochimie :



Ce fichier est préparé par **Compil'Court** d'ENSA Agadir.

Rejoignez nous sur nos réseaux sociaux :   

Let's make ENSA AGADIR great again!

Définitions :

- . **Thermochimie** : étude des manifestations énergétiques qui accompagnent la réaction chimique, et particulièrement les phénomènes thermiques. Son objectif est prévoir l'évolution d'un système.
- . **Système** : un corps ou un ensemble de corps susceptible de se transformer soit par un phénomène physique ou par une réaction chimique. Tout ce qui ne fait pas partie du système choisi constitue le milieu extérieur ou environnement.
- . **Système isolé** : un système est dit isolé s'il ne peut échanger ni de la matière ni d'énergie avec le milieu extérieur.
- . **Système non isolé** : un système est dit non isolé s'il peut échanger de la matière ou de l'énergie ou de la matière et de l'énergie avec l'extérieur.
- . **Système fermé** : Pas d'échange de matière, échange d'énergie.
- . **Système ouvert** : échange de matière et d'énergie.
- . **Les formes d'énergie échangée** : entre le système et le milieu extérieur :
 - ⇒ Énergie mécanique : travail effectué W (déplacement d'un piston)
 - ⇒ Énergie calorifique : chaleur échangée Q

Variables et fonctions d'état :

Variables d'état : La description macroscopique de l'état d'un système est rendue possible par la détermination d'un certain nombre de grandeurs physiques appelées : **variables d'état** (Pression, température, quantité de matière). Et on appelle une relation qui lie ces variables **équation d'état** ($PV = nRT$).

On distingue deux types :

1. Variables extensives : Qui dépendent de la quantité de matière (Volume, masse, nombre de mole...)
2. Variables intensives : Qui ne dépendent pas de la quantité de matière (Pression, température...)

On définit une phase (liquide, solide, gaz) lorsque, dans tout ou partie d'un système les grandeurs intensives sont constantes.

Fonctions d'état : Sont des fonctions des grandeurs extensives qui ne dépendent que des variables d'état. Leurs valeurs ne dépendent donc pas des transformations antérieures. De même, la variation de ces fonctions d'état lors d'une transformation est indépendante du chemin suivi.

Les fonctions d'état ont la propriété d'être des différentielles totales exactes.

Ceci se traduit mathématiquement, pour une fonction $f(x, y, z)$ dépendant des variables x, y et z par la relation suivante :

$$df = \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_{y,z} dx + \left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_{x,z} dy + \left. \frac{\partial f}{\partial z} \right|_{x,y} dz$$

Lors d'un échange avec le milieu extérieur, le système peut soit donner, soit recevoir. Par convention, lorsque le système reçoit, la quantité est comptée positivement pour le système.

Ainsi :

- . $Q > 0$ la chaleur pénètre dans le système (Processus endothermique)
- . $Q < 0$ la chaleur est cédée par le système (Processus exothermique)
- . $W > 0$ le système reçoit un travail (système récepteur)
- . $W < 0$ le système fournit un travail (système moteur)

À savoir : 1 cal = 4,185 J et K=273,15+C°

1^{er} principe de thermodynamique :

Affirme que la somme de toutes les énergies d'un système isolé est constante. L'énergie peut se transformer d'une forme à une autre, mais elle peut être créée ou détruite : il y a conservation d'énergie.

Fonction d'énergie interne U : Chaque atome possède à un instant déterminé une énergie cinétique, potentielle, de vibration... L'ensemble N des atomes possède alors l'énergie interne U

$$E_T = E_c + E_p + U$$

$$\begin{cases} E_T & : \text{énergie totale du système} \\ E_c & : \text{énergie cinétique macroscopique} \\ E_p & : \text{énergie potentielle macroscopique} \\ U & : \text{énergie interne} \end{cases}$$

Lorsqu'un système échange de la chaleur Q et de travail W avec le milieu extérieur, son énergie interne varie de ΔU telle que :

$$\Delta U = \Delta W + \Delta Q$$

Sinon on aura :

$$U = W + Q = C^{\text{te}}$$

Remarque : Le travail W et le transfert de chaleur Q ne sont pas des fonctions d'état (leur valeur dépend du chemin suivi lors de la transformation), mais U est une fonction d'état.

Aspects énergétiques d'une réaction :

La chaleur de réaction : ΔQ est la quantité de chaleur mise en jeu au cours de la transformation. On peut avoir :

- . Apport de chaleur : Se traduit par un échauffement ou un échange d'état physique.
- . Soustraction de chaleur : Se traduit par un refroidissement ou changement d'état physique.

Type de chaleur :

Chaleur sensible : C'est la chaleur liée à ΔT du système à la suite d'un réchauffement ou refroidissement :

$$\begin{cases} dQ = mC_m dT \\ dQ = nC_n dT \end{cases}$$

Avec :

$$\begin{cases} m & : \text{masse en (g)} \\ C_m & : \text{Capacité calorifique massique en (J.g}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)} \\ n & : \text{Quantité de matière en (mol)} \\ C_n & : \text{Capacité calorifique molaire en (J.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)} \end{cases}$$

À volume constant (isochore) :

$$dQ_V = C_V dT \implies \Delta Q_V = \int C_V dT$$

À pression constante (isobare) :

$$dQ_P = C_P dT \implies \Delta Q_P = \int C_P dT$$

C_V et C_P sont des coefficients appelés capacité calorifique.

En considérant que la capacité calorifique du système est indépendante de la température, la chaleur ΔQ , échangée lors d'une transformation entre l'état 1 et l'état 2 est :

$$\Delta Q_m = mC\Delta T$$

Chaleur latente : la chaleur latente cause un changement de phase, mais sans changement de température.

La quantité de chaleur latente est la chaleur nécessaire pour qu'une quantité de matière puisse changer son état physique à une température constante. On écrit :

$$\Delta Q = mL_m = nL_n$$

Avec :

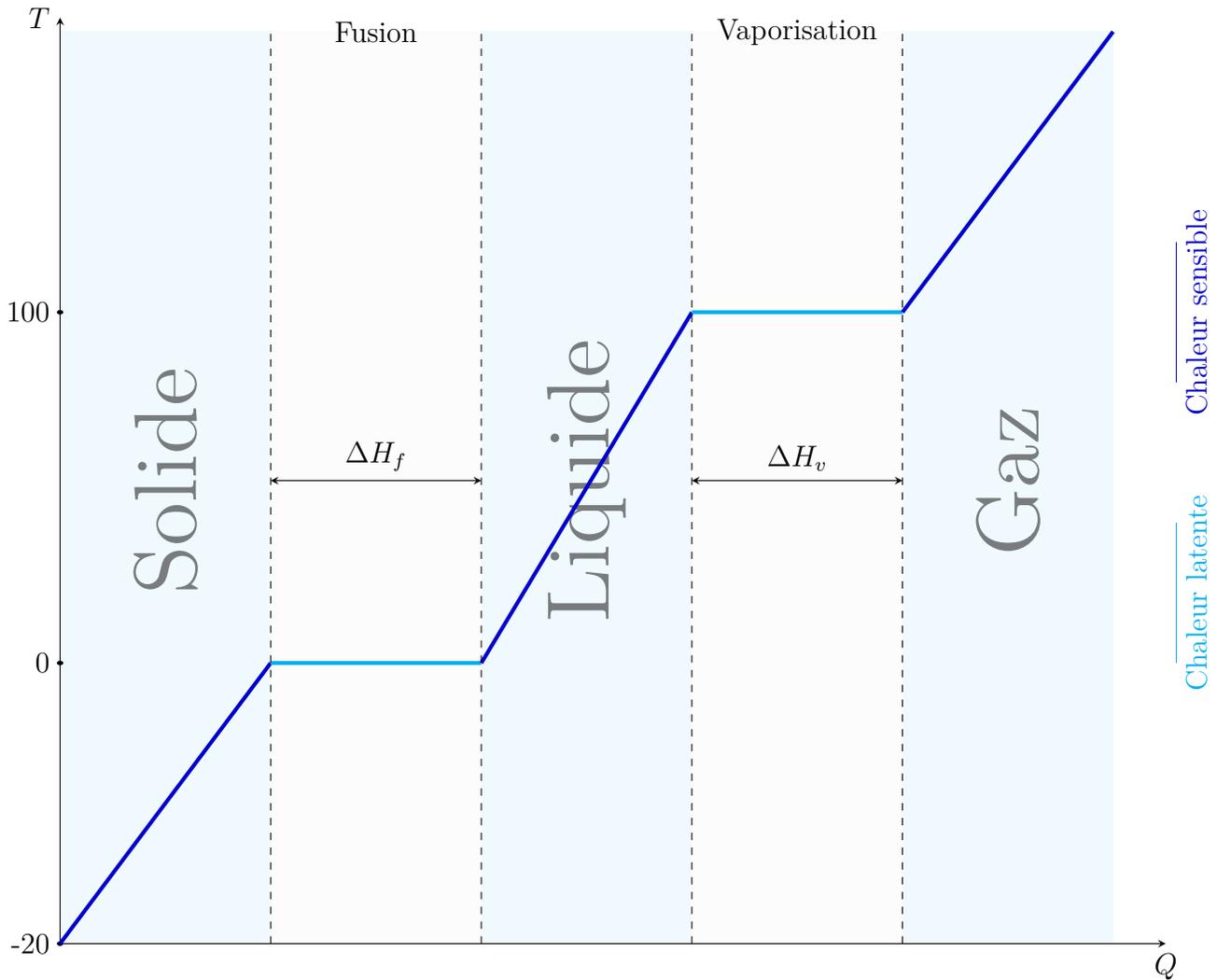
$$\begin{cases} L_m & : \text{Chaleur latente massique en (J.Kg}^{-1}\text{)} \\ L_n & : \text{Chaleur latente molaire en (J.mol}^{-1}\text{)} \end{cases}$$

Pour chaque type de matière, il existe 3 types de chaleurs latentes :

- . L_S : associée à une sublimation.
- . L_V : associée à une vaporisation.
- . L_f : associée à une fusion.

En thermodynamique, l'enthalpie de changement d'état (anciennement appelée chaleur latente de changement d'état) d'un corps pur est par définition la variation d'enthalpie (l'énergie totale d'un système) qui accompagne un changement d'état du corps rapportée à la quantité de matière mise en jeu lors de cette transformation. Par exemple pour le passage de l'état liquide à l'état de vapeur on parlera d'enthalpie de vaporisation.

L est l'enthalpie de changement d'état noté ΔH° .



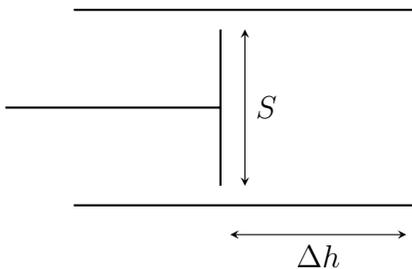
Travail : Énergie mécanique de la pression extérieure :
 Le travail est une autre forme d'énergie (énergie mécanique) :

$$W = f \times d$$

Avec :

$$\begin{cases} f & : \text{ Force en (N)} \\ d & : \text{ Distance en (m)} \end{cases}$$

On suppose que la masse du piston est nulle et que son déplacement s'effectue sans frottement :



$$W = P_{\text{ext}} \times S \times \Delta h$$

Le volume occupé par le gaz à l'intérieur du piston est $\Delta V = S\Delta h$, donc :

$$W = P_{\text{ext}} \times \Delta V$$

Or le système a perdu de l'énergie car il l'a fournie, on ajoute par convention le signe "-"

$$W = -P_{\text{ext}} \times \Delta V$$

$$dW = -PdV \implies \Delta W = - \int PdV$$

On a un échange de travail si et seulement si ΔV varie :

$$dU = dQ - PdV \implies \Delta U + \Delta Q + \Delta W$$

Si $\Delta V = 0$ alors $dU = dQ$

Fonction enthalpie H : L'enthalpie est définie par :

$$H = U + PV \quad \text{en (J/mol)}$$

On a :

$$\begin{aligned} dH &= dU + VdP + PdV \\ &= dQ - PdV + VdP + PdV \\ &= dQ + VdP \end{aligned}$$

Si la transformation est isobare : $P = C^{te} \implies dP = 0$ et :

$$dH = dQ = C_P dT$$

$\Delta_r H$: renseigne sur le transfert thermique associé à une réaction :

- . $\Delta_r H < 0$: réaction exothermique, la réaction chimique dégage de la chaleur.
- . $\Delta_r H > 0$: réaction endothermique, la réaction chimique absorbe de la chaleur.