

Thermochimie 1

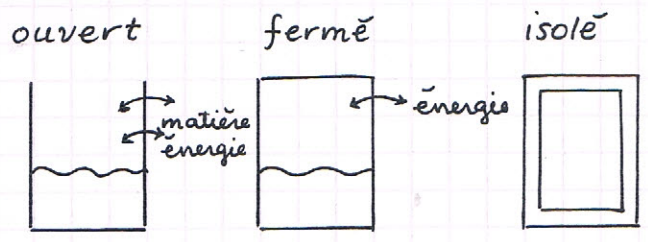
Etude des phénomènes

thermiques accompagnant les transformations chimiques.

Système la partie de l'univers que l'on étudie

Entourage le reste de l'univers (extérieur)

3 types de système



Le système est caractérisé par des

variables d'état

- extensives** [dépendent de la qté de matière]
 - V, n, E
- intensives** [en sont indépendantes]
 - T, P, C, ρ, d

fonction d'état

- définit l'état d'équilibre d'un syst.
- sa valeur est calculée à partir des variables d'état
- la variation est indépendante du chemin suivi.

- * **Energie** → Enthalpie H
- E. libre Gibbs G
- E. interne U
- * **Entropie** S

transformation d'un système

Evolution du système par modification d'au moins une variable d'état.

état initial → état final

- transformation isotherme $T = C^{te}$
- " isobare $P = C^{te}$
- " isochore $V = C^{te}$
- " adiabatique $Q = 0$

sans échange de chaleur avec l'ext

transformation réversible

une ∞ d'états d'équilibre intermédiaires

spontanée ne peut être inversée

ou arrêtée.

changement d'état physique

réaction chimique

Les gaz parfaits

$$V_m = \frac{V}{n} = 22,4 \text{ L/mol} \quad \text{à } P = 1 \text{ atm}, T = 20^\circ\text{C}$$

Equation d'état, $PV = nRT$

- P en Pa
- V ; m^3
- n ; mol
- T ; K

$$R = 8,31 \text{ J/mol.K}$$

Pression partielle

$$P_i = \chi_i \times P_T = \frac{n_i}{n} \times P_T$$

fraction molaire = $\frac{n_i}{n}$

● Chaleur (J)

Capacité calorifique C_i

$Q = mC \Delta T$
 ↑
 échange de chaleur

(ou $Q = nC \Delta T$, selon l'unité de C.)

$Q = n \int_{T_1}^{T_2 + \Delta T} C_x dT$

$\Rightarrow C = \frac{Q}{m \times T}$ ou bien $C = \frac{Q_s}{T}$
 chaleur spécifique

● travail et pression :

$W = F \times d$ (J = N.m)

$|dW| = |F dl| = |pS dl| = |p dV|$

$|dW| = |p dV|$
 ↑ Pa ↑ m³

1^{er} principe : l'énergie interne

"Lors de toute transformation, il y a conservation de l'énergie"

\Rightarrow l'énergie interne du sys. isolé est constante.

$\Delta U = U_2 - U_1$

$\Delta U = Q + W$

ne sont pas des f° d'état

1^{er} principe et transformations particulières :

● Adiabatique : $Q=0 \Rightarrow \Delta U = W$

● Isochore : $dV=0 \Rightarrow W=0$
 $\Delta U = Q_v$

● Isobare $P=C^{te} \rightarrow dW = -P_{ext} \cdot dV$

$\rightarrow \Delta U = Q_p - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} \times dV$

$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_p - P_{ext} (V_2 - V_1)$

$\rightarrow Q_p = (U_2 + P_{ext} V_2) - (U_1 + P_{ext} V_1)$

Une nouvelle fonction d'état H "enthalpie

est introduite $H = U + PV$

à $P=C^{te}$ $Q_p = \Delta H$

$C_p = \frac{Q_p}{n \Delta T} = \frac{\Delta H}{n \Delta T}$

$Q_p = C_p n \Delta T = \int_{T_1}^{T_2} n C_p dT = \Delta H$

à $V=C^{te}$ $Q_v = \Delta U$

$C_v = \frac{Q_v}{n \Delta T} = \frac{\Delta U}{n \Delta T}$

$Q_v = C_v n \Delta T = \int_{T_1}^{T_2} n C_v dT$

Relation entre C_p et C_v :

$H = U + PV \rightarrow \frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{d(PV)}{dT}$

$\frac{\partial Q_p}{\partial t} = \frac{\partial Q_v}{\partial t} + \frac{RT dn}{dt}$

$n C_p = n C_v + n R T$

$C_p = C_v + R T$ Relation de Mayer

l'enthalpie : $H = U + PV$

$\Delta(PV)$: Énergie d'expansion / compression du système

- H est une fonction d'état
- Sa variation correspond à la Qté de chaleur mise en jeu pendant une réaction, à $P = C^{te}$:

$dH = \partial Q_p$ et $\Delta H = H_2 - H_1 = Q_p$

$$\Delta H = Q_p \text{ à } P = C^{te}$$

thermochimie 2

Démonstration :

$$H = U + PV$$

$$dH = dU + PdV + dP \times V$$

Lors d'un changement infinitésimal

$$H \rightarrow H + dH$$

$$U \rightarrow U + dU$$

$$P \rightarrow P + dP$$

$$V \rightarrow V + dV$$

$dPdV$ est négligé

$$H + dH = (U + dU) + (P + dP) \cdot (V + dV)$$

$$= U + dU + PdV + PV + VdP + \underbrace{dPdV}_{\text{négligé}}$$

$$= H + dU + PdV + VdP$$

$$dU = \partial Q + \partial w \rightarrow dH = dU + PdV + VdP$$

$$= \partial Q + \partial w$$

$$+ VdP + dV \times P$$

$$\partial w = -pdV \rightarrow dH = \partial Q + VdP$$

$$P = C^{te} \rightarrow dP = 0 \rightarrow \boxed{dH = \partial Q_p}$$

- $\Delta H < 0 \rightarrow$ exothermique
- $\Delta H = 0 \rightarrow$ athermique
- $\Delta H > 0 \rightarrow$ endothermique

Rem!

→ Quand le système reste à l'état solide ou liquide, ΔH et ΔU sont pratiquement les mêmes

→ Pour des gaz parfaits, $H = U + pV$

$$\rightarrow H = U + nRT$$

$$\text{ou } \Delta H = \Delta U + RT \Delta n$$

enthalpie de réaction :

la variation de l'enthalpie d'une réaction chimique à T est notée :

$$\Delta_r H_T \text{ (ex.: } \Delta_{\text{vap}} H_{298K}, \Delta_f H^\circ \text{)}$$

→ Dans des conditions standard

($P = 1 \text{ atm}$, $T = C^{te}$) la variation

d'enthalpie est notée : $\Delta_r H_T^\circ$

on choisit souvent $T = 25^\circ = 298K$

• Changement d'état à $P = C^{te}$

$\Delta H_{\text{sub}}^T, \text{ fusion, vap} > 0 \rightarrow$ endother.

$\Delta H_{\text{sol}}^T, \text{ cond, liqué} < 0 \rightarrow$ exother.

Enthalpie standard de formation

Etat standard : état des corps

à $P^\circ = 1 \text{ atm}$ et une temp. choisie

T (le plus souvent 25°)

Corps simple : 1 seul type d'atome

$$\Delta_f H_T^\circ (\text{Corps simple}) = 0$$

Enthalpie standard de formation

d'un corps composé :

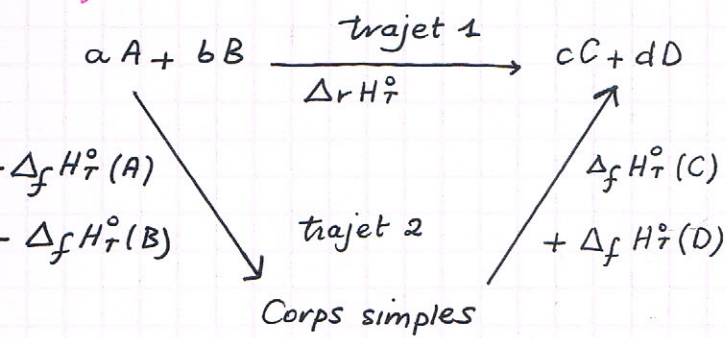
$$\Delta_f H_T^\circ (\text{Corps composé})$$

la loi de Hess :

• Enthalpie standard de réaction chimique :

$$\Delta_r H_T^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_T^\circ (\text{produits}) - \sum_j \nu_j \Delta_f H_T^\circ (\text{réactifs})$$

Cycle de Hess:



2 - Combinaison de plusieurs réactions

$$\Delta_r H_T^\circ(\text{réaction}) = \sum_{\text{réactifs } i} \alpha_i \Delta_r H_T^\circ(\text{réactifs } i)$$

3 - Enthalpie standard de changement d'état:

ex: $\Delta_{\text{fus}} H_T^\circ(H_2O) = -\Delta_{\text{sol}} H_T^\circ(H_2O)$ in temp

$$\Delta_{\text{sub}} H_T^\circ = \Delta_{\text{fus}} H_T^\circ + \Delta_{\text{vap}} H_T^\circ$$

4 - Énergie de liaison:

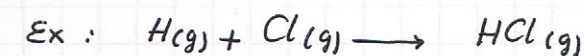
→ la formation d'une molécule libre de l'énergie (état plus stable)

→ Elle correspond à l'énergie libérée lors de la formation d'une liaison covalente dans un produit à l'état gazeux à partir de 2 atomes à l'état gazeux $P^\circ = 1 \text{ atm}$



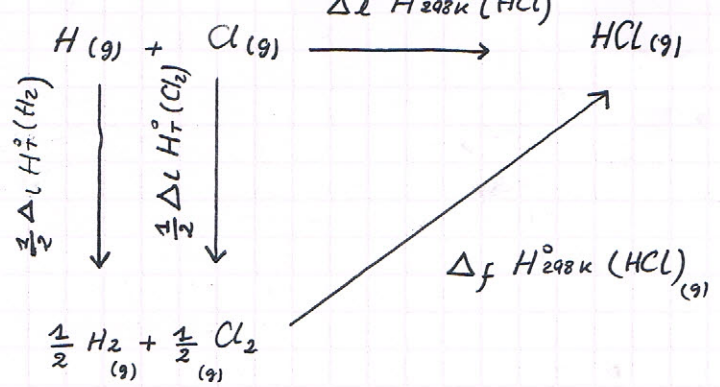
→ L'énergie de liaison d'une molécule XY est notée E_{XY} ou bien

$$\Delta_e H^\circ(X-Y) = -\Delta_{\text{diss}} H_T^\circ(Y-X)$$



l'énergie de liaison est $\Delta_e H_{298K}^\circ(HCl) = -431 \text{ kJ/mol}$

(à ne pas confondre avec l'enthalpie standard de formation de HCl)



$$\begin{aligned}
 \frac{1}{2} \Delta_e H_{298K}^\circ(H_2) + \frac{1}{2} \Delta_e H_{298K}^\circ(Cl_2) + \Delta_f H_{298K}^\circ(HCl) \\
 = \Delta_e H_{298K}^\circ(HCl)
 \end{aligned}$$

* Dissociation de la liaison = réaction inverse

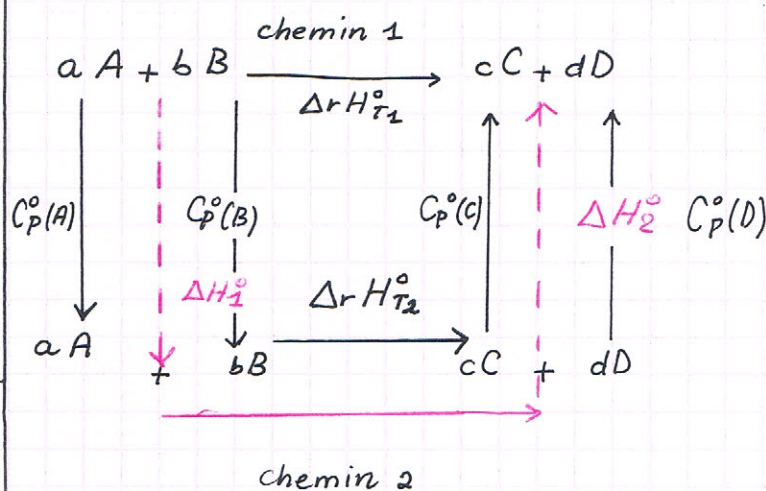
* Loi de Kirchhoff:

permet de calculer les variations d'enthalpie standard à T_2 connaissant sa valeur à T_1 (souvent 298K) en utilisant les capacités calorifiques

$$H_{T_2}^\circ = H_{T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} C_p^\circ dT$$

si la capacité calorifique ne change pas:

$$H_{T_2}^\circ = H_{T_1}^\circ + C_p^\circ (T_2 - T_1)$$



Cycle avec deux températures pour la réaction chimique

thermochimie 3

$$\Delta H^\circ(\text{chemin 1}) = \Delta H^\circ(\text{ch 2})$$

$$\begin{aligned} \text{soit : } \Delta_r H_{T_2}^\circ &= \Delta H_1^\circ + \Delta_r H_{T_2}^\circ + \Delta H_{T_2}^\circ \\ &= [aC_p^\circ(A) + bC_p^\circ(B)](T_2 - T_1) \\ &\quad + \Delta_r H_{T_2}^\circ - [cC_p^\circ(C) + dC_p^\circ(D)](T_2 - T_1) \end{aligned}$$

$$\Delta_r H_{T_2}^\circ = \Delta_r H_{T_1}^\circ + (T_2 - T_1) \left[\sum_{\text{pro } i} \nu_i C_p^\circ(i) - \sum_{\text{réa } j} \nu_j C_p^\circ(j) \right]$$

$$\Delta_r H_{T_2}^\circ = \Delta_r H_{T_1}^\circ - (T_2 - T_1) \Delta_r C_p^\circ$$

• 2^e principe :

« toute transformation spontanée (néelle) s'effectue avec augmentation de l'entropie globale incluant l'entropie du système et du milieu ext, on dit qu'il y a création d'entropie »

• La fonction d'état entropie S a été considérée comme une mesure du désordre :

$$\Delta S_{\text{globale}} = \Delta S_{\text{syst}} + \Delta S_{\text{ext}} = S_{\text{créée}}$$

$$\Delta S_{\text{globale}} \geq 0$$

$$\Delta S_{\text{syst}} = \Delta S_{\text{échange}} + S_{\text{créé}}$$

• transformation réversible

$$\rightarrow \Delta S_{\text{globale}} = 0$$

• l'entropie du système peut diminuer mais cela signifie que l'entropie de l'extérieur augmente, d'une façon plus importante.

• transformation réversible :

$$\Delta S_{\text{syst}} = S_{\text{échange}} = \frac{Q_{\text{rév}}}{T}$$

puisque : $S_{\text{créé}} = 0$

• transformation irréversible :

$$\Delta S_{\text{syst}} = S_{\text{échange}} + S_{\text{créé}}$$

$$\Delta S_{\text{syst}} = \frac{Q_{\text{irr}}}{T} + S_{\text{créé}}$$

$$\rightarrow \Delta S_{\text{syst}} > \frac{Q_{\text{irr}}}{T} \quad \leftarrow > 0$$

↑ inégalité de Clausius

si $\Delta S_{\text{syst}} < \frac{Q_{\text{irr}}}{T} \rightarrow$ la réaction est spontanée dans le sens inverse.

• Système isolé : $\partial Q = 0$

• réversible $\Delta S = 0$

• irréversible $\Delta S = S_{\text{créé}} > 0$

• Expansion d'un gaz parfait (isotherme)

$$\Delta U = 0 = Q + W \Rightarrow Q = -W$$

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV, \quad pV = nRT$$

$$W = -nRT, \quad p = \frac{nRT}{V}$$

$$W = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Variation d'entropie standard pour une réaction chimique :

$$P = 1 \text{ atm}, T.$$

• Entropie standard : S_T°

$$S_T^\circ = \Delta S_{(0K \rightarrow T)} = \int_0^T \frac{C_p^\circ}{T} dT$$

• Variation d'entropie entre T_1 et T_2

$$\Delta S_{T_2}^\circ = \Delta S_{T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p^\circ}{T} dT$$

$$\Delta S_{(T_1 \rightarrow T_2)}^\circ = \Delta S_{T_2}^\circ - \Delta S_{T_1}^\circ$$

$$\Delta S_{(T_1 \rightarrow T_2)}^\circ = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p^\circ}{T} dT$$

$$\Delta_r S_T^\circ = \sum_i \nu_i S_T^\circ(\text{pro } i) - \sum_j \nu_j S_T^\circ(\text{réa } j)$$

à ne pas confondre l'entropie standard $S_T^\circ(A)$ avec l'entropie standard de formation

$$\Delta_f S_T^\circ(A) = \frac{\Delta_f H_T^\circ(A)}{T}$$

• Evolution spontanée d'un système réel :

* Volume C^{te} : $\partial Q_v = dU \rightarrow dS - \frac{dU}{T} \gg 0$

* Pression C^{te} : $\partial Q_p = dH \rightarrow dS - \frac{dH}{T} \gg 0$

à P et T constantes :

$$P = C^{te} \Rightarrow dS - \frac{dH}{T} \gg 0$$

$$T dS - dH \gg 0$$

$$dH - T dS \ll 0$$

On introduit la fonction d'état G (enthalpie libre)

$$G = H - TS$$

à T = C^{te} : $dG = dH - T dS - S dT$

$$dG = dH - T dS$$

→ critère de spontanéité :

$$\Delta G_{T,P} \leq 0 \quad \text{à } T = C^{te} \text{ et } P = C^{te}$$

Enthalpie libre d'une réaction

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_T^\circ - T \Delta_r S_T^\circ$$

$$\Delta_r G_T^\circ = \sum_{\text{produit } i} \nu_i \Delta_f G_T^\circ(i) - \sum_{\text{réactifs } j} \nu_j \Delta_f G_T^\circ(j)$$

Relation entre G et k Constante d'équilibre

Equilibre : $\Delta_r G = 0$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln k$$

$$\Rightarrow \Delta_r G^\circ = -RT \ln k$$

$$\Rightarrow \Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

$$\Rightarrow \ln k = \frac{\Delta_r G^\circ}{RT}$$

$$\Rightarrow \ln k = \frac{\Delta_r S^\circ}{R} - \frac{\Delta_r H^\circ}{RT}$$