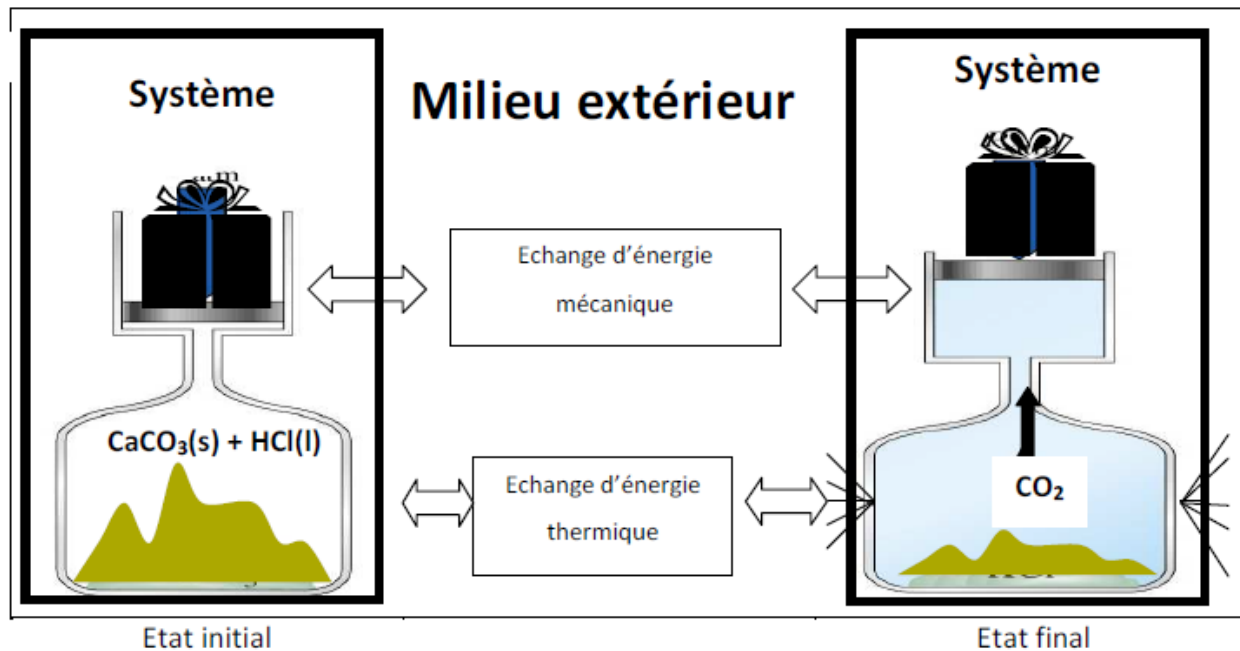


Thermochimie

La thermochimie est la partie de la chimie qui étudie les échanges d'énergie et particulièrement les échanges thermiques qui accompagnent les transformations chimiques



La figure 1 : Réaction entre le CaCO_3 et HCl

La figure 1 schématise une transformation qui se produit lorsqu'on ajoute au carbonate de calcium solide CaCO_3 de l'acide chlorhydrique liquide HCl .

- Echange d'énergie mécanique (déplacement du piston)
- Echange d'énergie thermique (augmentation de la température du flacon).

Définition d'un système

On définit un ***système en thermochimie comme étant une partie de l'univers que l'on*** isole par la pensée du reste de l'univers. Cette partie sera donc le siège de processus chimiques et d'échanges d'énergie avec le reste de l'univers. Par rapport au système, le reste de l'univers constituera alors le ***milieu extérieur (figure 1)***.

On distingue formellement trois types de systèmes :

Systèmes ouverts

Les systèmes ouverts sont des systèmes qui échangent de l'énergie et de la matière avec le milieu extérieur.

Systèmes fermés

Les systèmes fermés sont des systèmes qui n'échangent que de l'énergie avec le milieu extérieur, sous la forme de chaleur ou de travail

Systèmes isolés

Les systèmes isolés sont des systèmes qui n'échangent ni matière, ni chaleur, ni travail avec le milieu extérieur.

Variables d'état d'un système

- Les variables d'état sont des paramètres mesurables qui caractérisent l'état du système.
- Comme variables d'état on peut considérer la température T , le volume V , la pression P etc...
- Toute modification de ces variables entraîne le passage du système d'un état à un autre.
- On parle alors de **transformation du système** ou bien de changement d'état du système.

De l'ensemble des variables qui caractérisent l'état d'un système, on distingue deux types de variables:

Variables extensives

Les variables extensives sont des variables d'état qui dépendent de la quantité de matière du système considéré.

Exemples : la masse, le volume, le nombre de moles etc...

Variables intensives

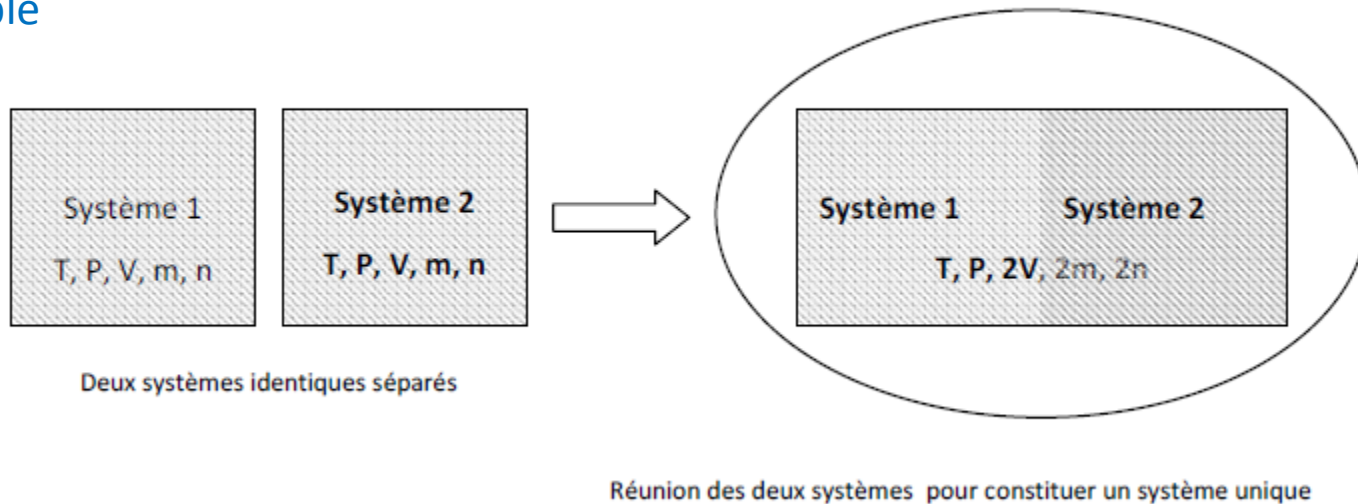
Ce sont des variables qui ne dépendent pas de la quantité de matière. Ce sont des variables qui gardent la même valeur après modification de la quantité de matière.

Exemples : la température, la pression, la concentration etc...

Variables d'état d'un système

Pour mieux comprendre le concept des variables extensives et intensives, considérons deux systèmes identiques initialement séparés que nous réunissons ensuite pour constituer un seul système.

Exemple



- La masse, le volume et le nombre de moles sont multipliés par deux : ce sont donc des **variables extensives**.
- La pression, la température, la densité et la concentration gardent les mêmes valeurs. Ce sont donc des **variables intensives**

Fonction d'état

Considérons un système décrit par les variables d'état T , P et V .

On appelle fonction d'état d'un système qui évolue d'un état 1 à un état 2, toute fonction des seuls variables d'état T , P et V , dont la valeur dépend uniquement de l'état initial et de l'état final du système et ne dépend pas du chemin suivi.

Si F_1 est la valeur de la fonction du système dans un état 1 et si F_2 est la valeur de la même fonction dans un état 2 du système, la variation $\Delta F = F_2 - F_1$ est indépendante du chemin suivi pour passer de l'état 1 à l'état 2 et ne dépend que de l'état 2 et de l'état 1.

Remarque :

Si l'état 2 est le même que l'état 1 (transformation cyclique) :

$$\Delta F = F_1 - F_1 = 0.$$

Au cours d'une transformation cyclique, la somme algébrique des variations d'une fonction d'état est nulle.

Equilibre d'un système

Un système est dit en équilibre thermodynamique quand il est à la fois :

- en **équilibre thermique**,
- en **équilibre mécanique** ,
- en **équilibre chimique**.

Un système est en équilibre si toutes ses variables intensives se conservent au cours du temps.

En effet :

- l'équilibre thermique impose que la **température du système reste constante**,
- l'équilibre mécanique impose que la **pression du système reste constante**,
- l'équilibre chimique impose que la **composition chimique reste constante**.

Transformation d'un système

Un système subit une transformation, lorsqu'il passe d'un état à un autre. Un système subit donc une transformation, quand au moins une de ses variables d'état est modifiée.

Exemple :

L'Eau liquide dans un état 1 caractérisé par la température T_1 qui subit une transformation qui l'amène à un état 2 caractérisé par la température T_2 .

On distingue deux types de transformations:

Transformation réversible

Une transformation réversible est une transformation au cours de laquelle le système reste en équilibre avec le milieu extérieur tout au long de la transformation.

Transformation irréversible

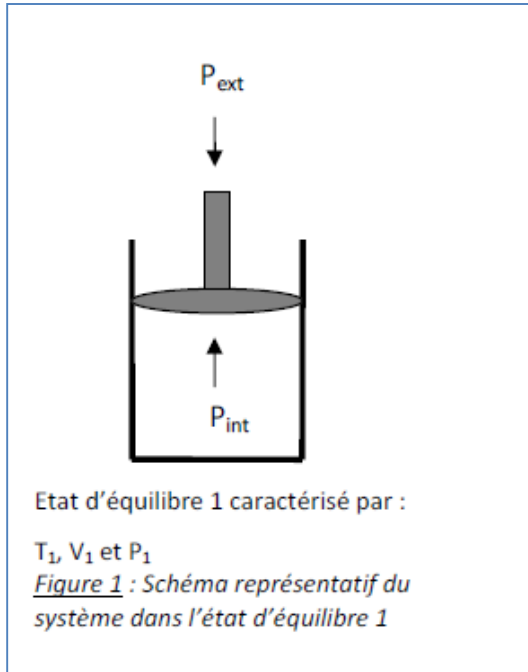
Une transformation irréversible est une transformation qui ne passe pas par des états d'équilibre intermédiaires.

Tout au long de la transformation irréversible, le système est hors équilibre.

Exemple :

Considérons le système constitué d'un fluide (un gaz) placé dans un cylindre muni d'un piston.

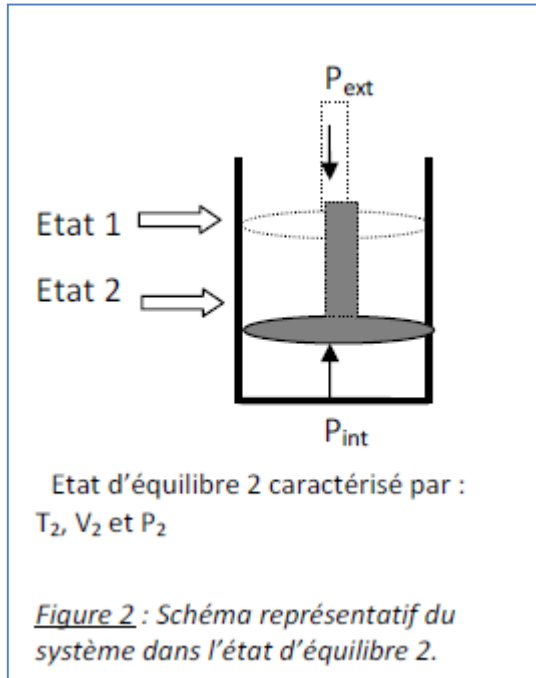
Dans l'état 1, le système se trouve en équilibre avec le milieu extérieur.



La condition d'équilibre que la pression extérieure appliquée par le piston sur le fluide est égale à la pression intérieure exercée par le fluide sur le piston.

$$P_{\text{ext}} = P_{\text{int}} = P_1$$

Soit une transformation donnée qui amène le système de l'état 1 à un autre état d'équilibre (état 2) où la pression extérieure $P_{2\text{ ext}}$ est égale à la pression intérieure $P_{2\text{ int}}$



Si P_2 est supérieure à P_1 , la transformation correspond à une compression du fluide contenu dans le cylindre

Pour que cette transformation soit réversible, il faut que le passage de l'état 1 à l'état 2 soit une succession d'états d'équilibre qui s'obtiennent par un accroissement infinitésimal de la pression de la valeur P_1 à la valeur P_2 . Une transformation réversible est donc obligatoirement une **transformation lente** (figure 3).

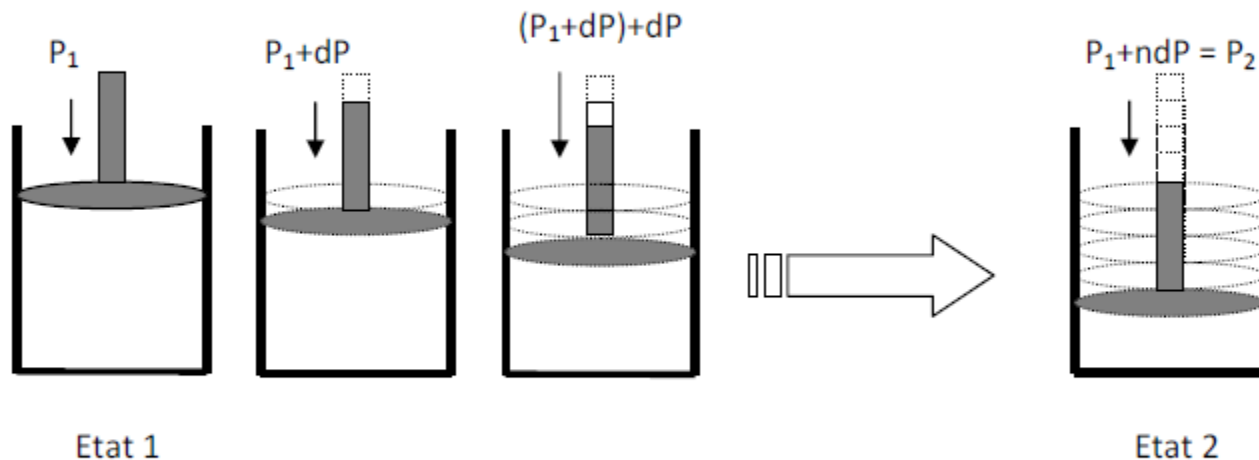


Figure 3 : Schéma représentatif de la succession d'états d'équilibre du système lors de la transformation réversible de l'état 1 à l'état 2.

Transformation cyclique

Une transformation cyclique est une transformation au cours de laquelle le système revient à son état initial après avoir subi une succession de transformations qui correspondent à plusieurs états d'équilibre.

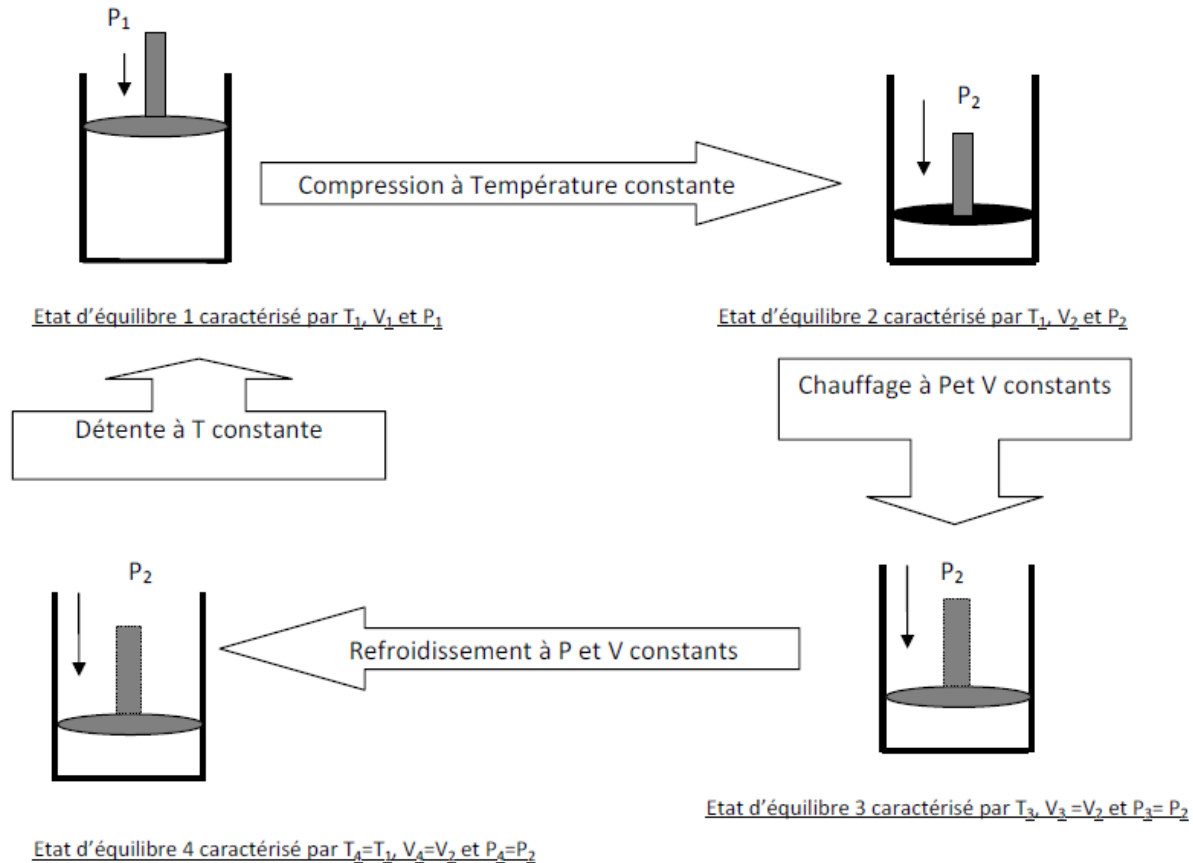


Figure 4 : Schéma représentatif d'une transformation cyclique.

Figure 4 : Transformation cyclique

Exemples de quelques transformations

Transformations physiques

Un exemple des transformations physiques est la compression d'un fluide contenu dans un cylindre indéformable muni d'un piston .

Transformations chimiques

Exemple de transformations chimiques

L'évolution du mélange de carbonate de calcium solide et d'acide chlorhydrique liquide.

L'état initial correspond au mélange des composés chimiques CaCO_3 et HCl appelés **réactifs** et des composés obtenus par ce mélange appelés **produits** qui sont CO_2 , H_2O et CaCl_2 .

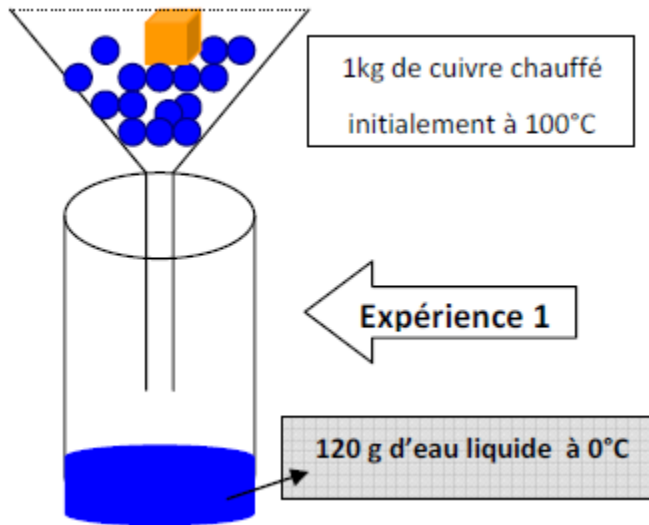
Une telle transformation est schématisée par l'équation suivante :



Différentes formes d'énergie

Energie thermique ou chaleur

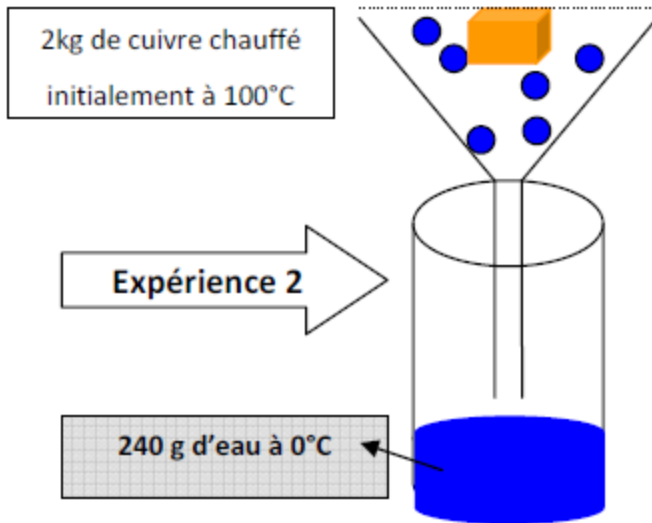
Pour définir l'expression de la chaleur, on va s'appuyer sur les expériences suivantes:



Expérience 1 : 1 morceau de cuivre de masse 1Kg chauffé préalablement à 100°C dans un bain d'eau-glace (entonnoir contenant de la glace fondante) à la température initiale de 0°C.

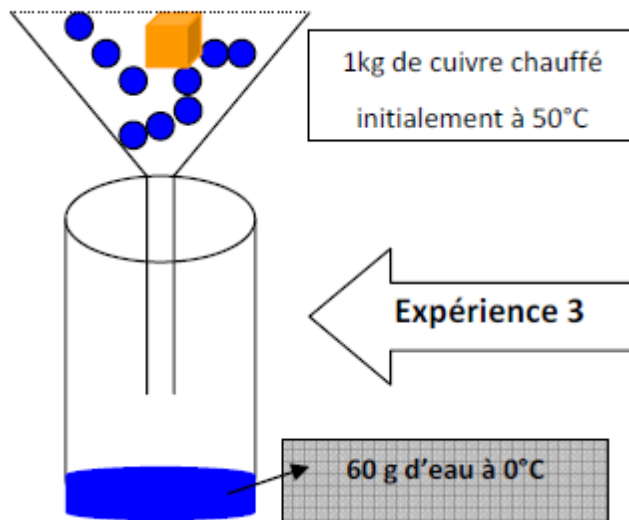
Le métal se refroidit. La chaleur reçue fait fondre la glace et produit de l'eau liquide qu'on récupère dans le récipient.

Cette chaleur ne provoque aucun changement de la température.



Expérience 2 : Reprenons l'expérience 1 en plaçant dans le bain d'eau-glace, un morceau de cuivre à 100°C mais de masse double par rapport à celle utilisée dans l'expérience 1. le métal se refroidit et la quantité d'eau liquide récupérée est plus importante par comparaison à la quantité produite dans l'expérience 1.

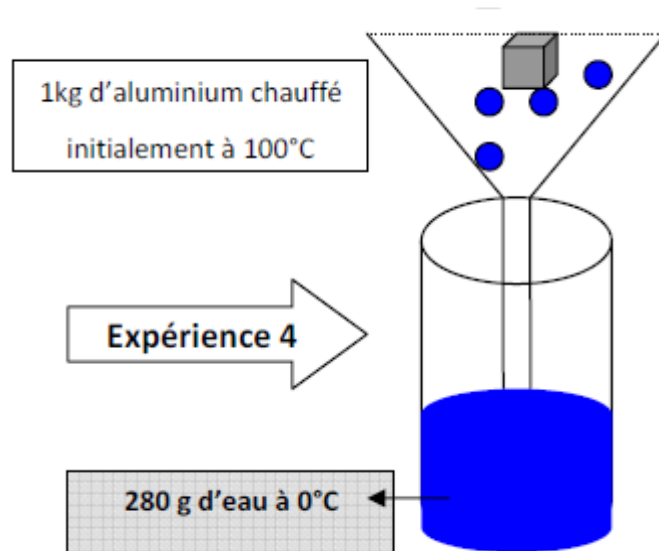
La quantité de chaleur cédée est donc proportionnelle à la masse du métal.



Expérience 3 : Reprenons l'expérience 1 mais avec du cuivre de masse 1Kg à 50°C.

La quantité de liquide moins importante que celles obtenues en 1 et 2.

La quantité de chaleur est donc proportionnelle à la différence de température entre le métal et le bain d'eau-glace.



Expérience 4 : Reprenons l'expérience 1 un morceau d'aluminium de masse 1Kg chauffé initialement à 100°C.

la quantité de chaleur cédée dans ce cas, fait fondre une quantité beaucoup plus importante d'eau glace.

La quantité de chaleur cédée dépend donc de la nature du métal.

D'après les résultats de ces expériences, on constate que :

- ✓ La quantité de chaleur notée **Q**, est **proportionnelle à la masse M du métal**
- ✓ La quantité de chaleur **Q est proportionnelle à la différence de températures ΔT** entre la température initiale du métal et sa température finale
- ✓ La quantité de chaleur **Q dépend de la nature du métal. La quantité de chaleur est proportionnelle à une caractéristique du métal appelée chaleur massique ou capacité calorifique notée C**

En s'appuyant sur ces résultats, **on établit l'expression de la chaleur** :

$$Q = M \times C \times \Delta T$$

Remarques :

- ✓ On définit alors **la chaleur massique ou la capacité calorifique C d'un corps** par :

$$C = \frac{Q}{M \times \Delta T}$$

- ✓ Un corps n'a pas une quantité de chaleur déterminée, contrairement au cas de la température. Le corps perd ou gagne de la chaleur en fonction des corps avec lesquels il entre en contact et en fonction de la transformation qu'il est entrain de subir.

Les échanges de chaleur

Chaleur latente de changement d'état physique

La transformation du corps d'un état à un autre à T et P constantes s'appelle changement d'état physique. L'énergie thermique mise en jeu s'appelle **chaleur latente de changement d'état**.

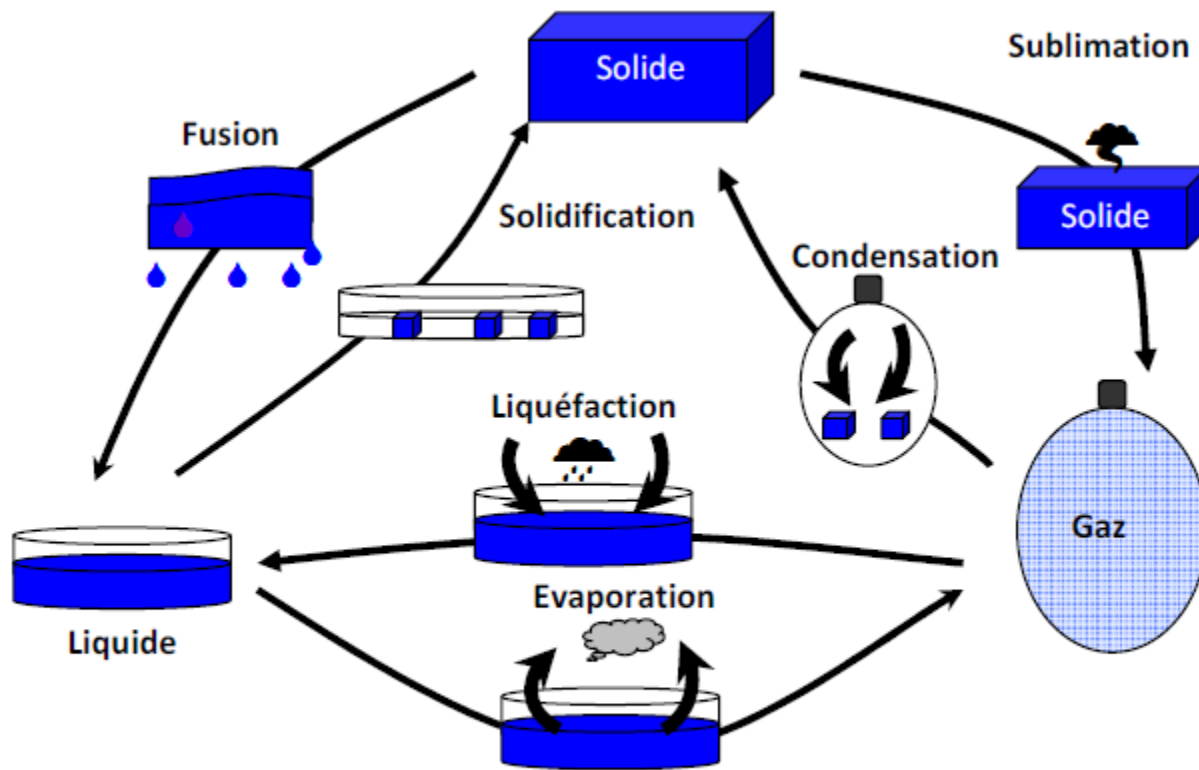
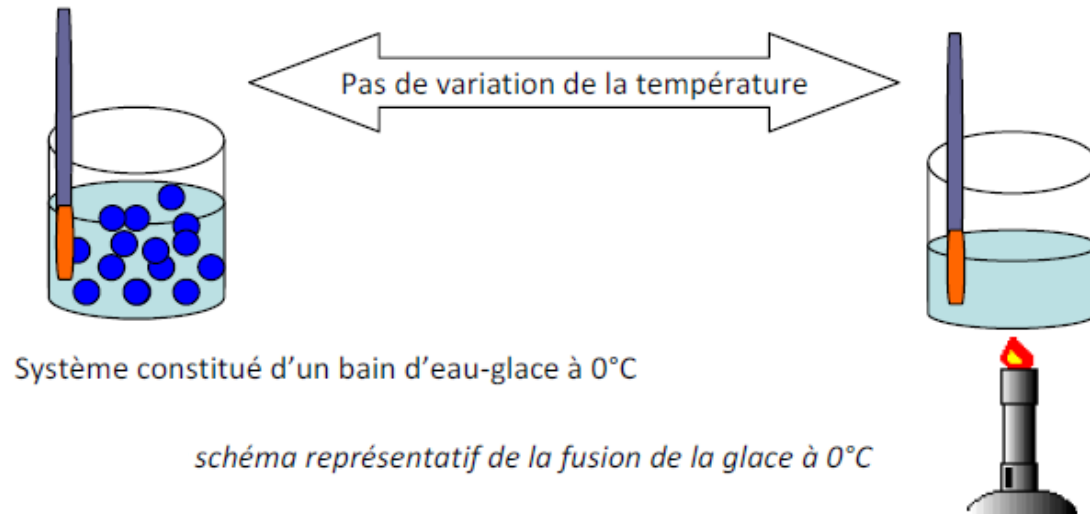


Figure 6 : Schéma simplifié des principaux changements d'état

Chaleur latente

Expérience:

Le passage de l'eau de l'état solide à l'état liquide s'appelle fusion. La chaleur qui provoque cette transformation (à 0°C dans le cas de la glace) s'appelle chaleur latente de fusion.



Chaleur latente

- ✓ La chaleur latente de fusion, exprimée en Joule/kilogramme (chaleur latente massique) ou bien en Joule/mole (chaleur latente molaire) est la chaleur qu'il faut fournir pour transformer à une température constante égale à la température de fusion, 1kg (ou 1 mole) d'un corps pur de l'état solide à l'état liquide.
- ✓ La chaleur latente de vaporisation est la chaleur qu'il faut fournir pour transformer à la température de vaporisation, 1kg de corps pur (chaleur latente massique) ou 1 mole de corps pur (chaleur latente molaire) de l'état liquide à l'état vapeur.

Energie mécanique

Travail mécanique

Le travail est une forme d'énergie qui intervient dès qu'il y a mouvement ou déformation d'un corps. Pour développer l'expression du travail mécanique, considérons un corps qui se déplace sous l'action d'une force F_x sur une distance L

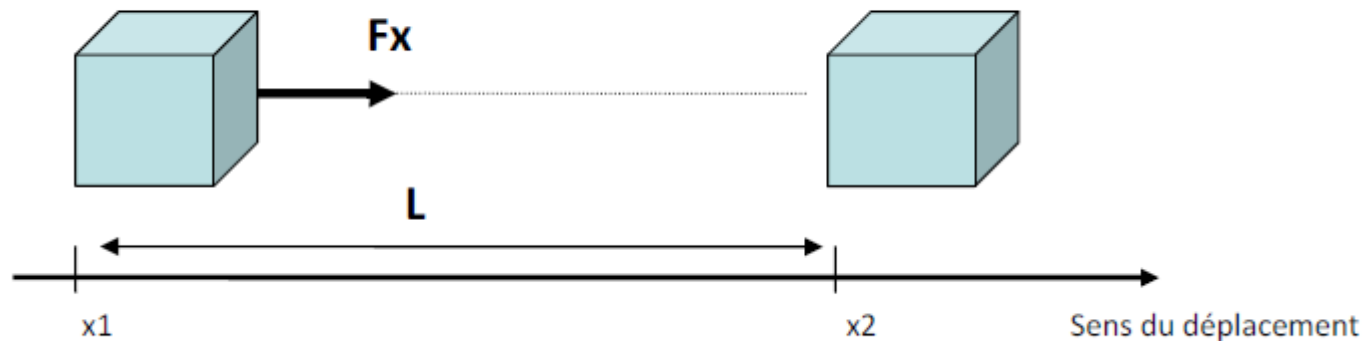


Schéma représentant le déplacement d'un système sous l'action d'une force F .

Le travail mis en jeu est :

$$W_{(x1-x2)} = \int F dx$$

Il s'agit de l'énergie dépensée pour déplacer le corps de $x1$ à $x2$.

Travail de la force de pression

Considérons un cylindre de hauteur h et de section S , muni d'un piston et rempli d'un gaz. Appliquons au piston une pression extérieure P_{ext} en actionnant manuellement le piston dans le sens de la compression du gaz

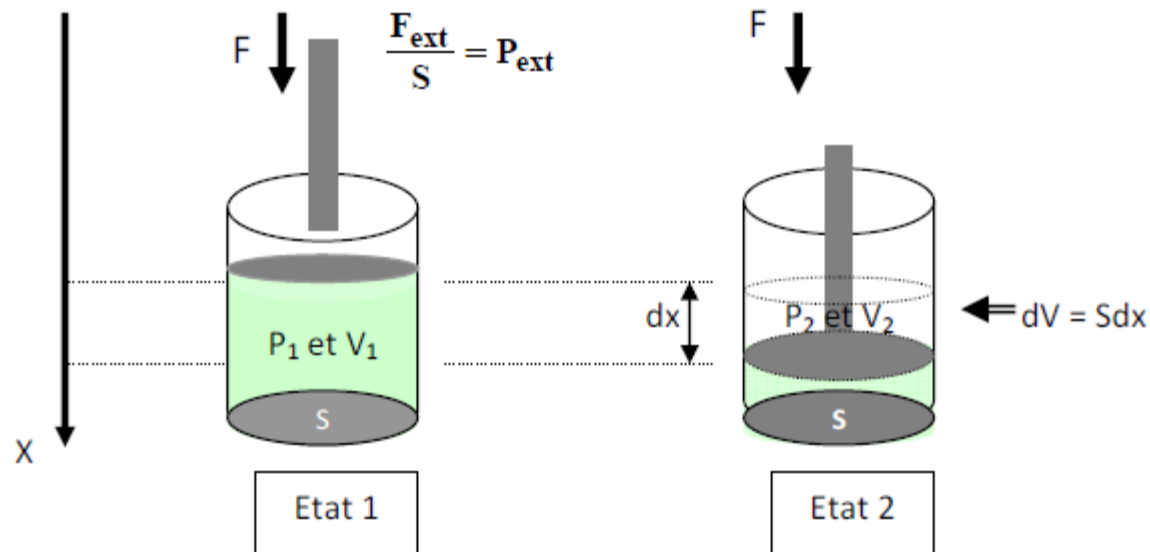


Figure 15 : Schéma représentatif d'une transformation réalisée en appliquant une pression sur un gaz.

Travail de la force de pression

Sous l'effet de la pression, le piston va subir un déplacement dans le sens de la compression du gaz. Le travail mis en jeu est:

$$W = \int F_{\text{ext}} dx = \int (F_{\text{ext}}/S) (S dx) = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV$$

Si le déplacement du piston s'effectue très lentement, la pression du gaz sera en tout moment égale à la pression appliquée sur le piston (on parle de transformation réversible): $P_{\text{ext}} = P_{\text{int}} = P$

L'expression du travail devient alors :

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad (\text{exprimé en Joule})$$

Travail de la force de pression

Un travail mécanique reçu par un système sera toujours compté positivement. Par contre, un travail cédé par un système sera toujours compté négativement.

La force qui est à l'origine du travail $W = \int P dV$ a été appliquée au gaz en appuyant sur le piston.

Il s'agit donc d'un travail reçu par le gaz et se doit d'être compté positif. Sachant qu'au cours du déplacement du piston, le volume du gaz diminue (c'est une compression), la variation du volume est donc négative.

On doit affecter l'intégrale du signe moins pour que le travail soit compté positivement. L'expression du travail devient alors :

$$W = - \int P dV$$



Signe – introduit pour rendre le travail positif

Travail de la force de pression

Le calcul du travail passe par le calcul de l'intégrale $-\int P dV$.

En représentant graphiquement la pression en fonction du volume (**diagramme de Clapeyron**), on peut déterminer graphiquement le travail mis en jeu.

Il représente la surface de la courbe $P=f(V)$

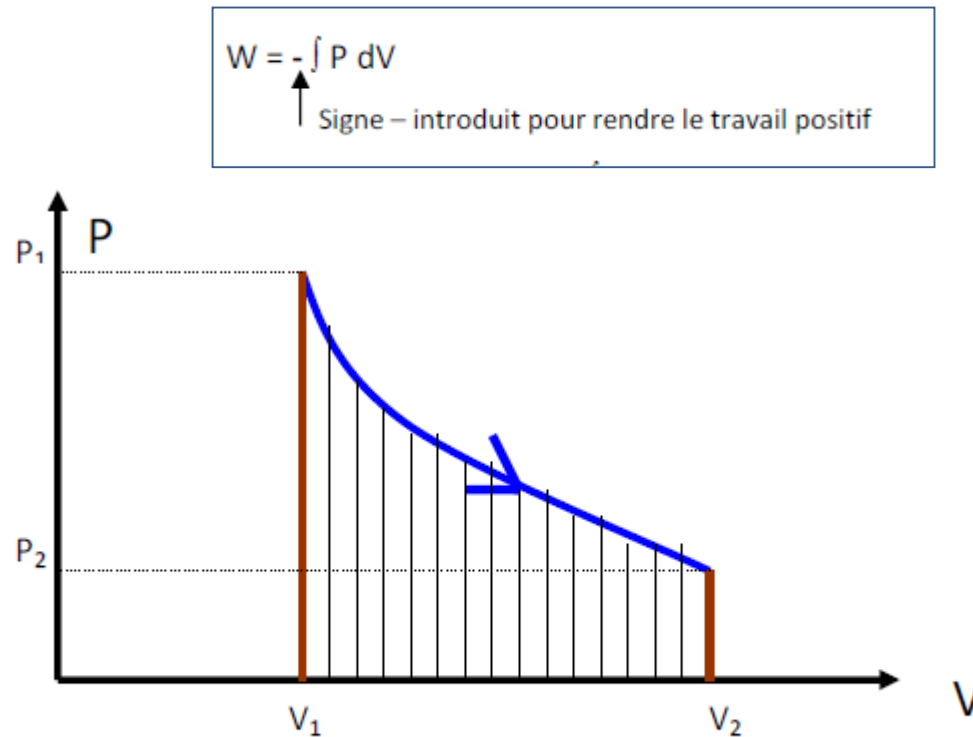


Diagramme de Clapeyron : $P = f(V)$

Grandeurs de réaction et grandeurs molaires partielles

Fonction d'état

Considérons un système fermé qui est le siège d'une réaction chimique et comportant i constituants.

Soit une fonction X définie par rapport à ces différentes variables :

$$X = f(p, T, n_1, n_2, \dots, n_i)$$

X est une fonction d'état si sa différentielle dX est une différentielle totale

Grandeur molaire partielle

Soit une grandeur X extensive. Lors d'une transformation élémentaire au cours de laquelle les variables subissent les variations dp , dT et dni , la variation dX s'écrit :

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_{P,ni} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial P} \right)_{T,ni} dP + \sum_i \left(\frac{\partial X}{\partial ni} \right)_{T,P,nj \neq i} dni$$
$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_{P,ni} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial P} \right)_{T,ni} dP + \sum_i x_i dni$$

Dans cette expression

$$x_i = \left(\frac{\partial X}{\partial ni} \right)_{T,P,nj \neq i}$$

est appelée grandeur molaire partielle

GRANDEURS DE REACTION

On considère un système réactif, dont l'équation bilan de la réaction est

$$\sum_i \nu_i B_i = 0$$

où ν_i est le coefficient stœchiométrique algébrique de l'espèce B_i ($\nu_i > 0$ pour un produit, $\nu_i < 0$ pour un réactif).

On définit l'avancement de la réaction à partir des variations de quantité de matière de chaque espèce

$$d(\xi) = \frac{dn_i(t)}{\nu_i}$$

Avancement d'une réaction

- L'avancement est homogène à une quantité de matière
 - (il s'exprime en moles).
- L'avancement dépend de l'écriture de l'équation - bilan
 - (via les coefficients stœchiométriques)
- la variation de la quantité de matière est liée à l'avancement:

$$dn_i = \nu_i d(\xi)$$

En prenant $\xi(0) = 0$ $n_i(t) = n_i(0) + \nu_i \xi(t)$

Grandeur de réaction

les variation dni des quantités de matière des constituants sont liés à la variation de l'avancement $d\xi$: $dn_i = \nu_i d\xi$

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \left(\sum_i \nu_i x_i \right) d\xi$$

Dans cette expression, $\sum_i \nu_i x_i = \left(\frac{\partial X}{\partial \xi} \right)_{T, P}$ est appelée grandeur X de réaction et notée:

$$\Delta_r X(T, P, \xi)$$

$\Delta_r X(T, P, \xi)$ dépend de la température, de la pression et de la composition du système.

Grandeur standard de réaction

La grandeur standard de réaction, **notée $\Delta_r X_m^\circ$** correspond à la valeur de la grandeur de réaction correspondant au cas particulier (hypothétique et conventionnel) où la réaction se déroule entre un état initial composé des réactifs seuls pris dans les proportions stœchiométriques et un état final composé des produits seuls dans les proportions stœchiométriques sous la pression standard $p^\circ = 1 \text{ bar}$, à la température considérée et avec un avancement égal à 1 mol.

$$\Delta_r X^\circ = \left(\frac{\partial X^\circ}{\partial \xi} \right)_{p,T} = \sum_i \nu_i \cdot X_i^\circ$$

Grandeur standard de réaction

$\Delta_r X^\circ$ et X_i° sont des grandeurs standard de réactions correspondant à une mole d'avancement.

il faut à chaque fois préciser:

- la température
- l'équation bilan pour la réaction
- et l'état physique des constituants.

