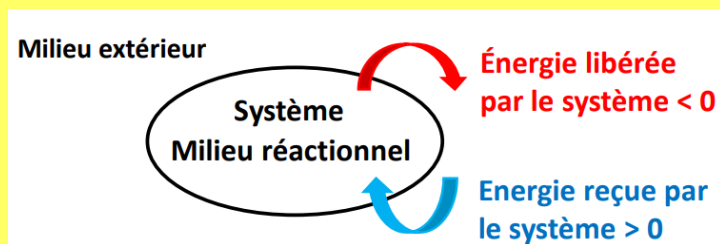


Chimie



Chapitre 2 – Thermochimie

La thermochimie est l'étude des échanges énergétiques lors d'une réaction chimique.



- Si le système **reçoit** de l'énergie, cette énergie est comptée **positivement**.
- Si le système **libère** de l'énergie, cette énergie est comptée **négativement**.

1) Les différents systèmes

Système fermé : n'échange de l'énergie qu'avec le milieu extérieur (pas de matière).

Système ouvert : échange de matière et d'énergie avec le milieu extérieur.

Système isolé : pas d'échange avec le milieu extérieur (ni matière, ni énergie). Par conséquent, l'énergie d'un système isolé se conserve.

L'état du système est défini par ses variables macroscopiques (m , P , V , T , n ...), dites aussi variables d'état. A un système donné est associé tout un ensemble d'états possibles.

Variables extensives : variables dépendantes de la quantité de matière (V , n).

Variables intensives : variables indépendantes de la quantité de matière (P , T).

2) Equation d'Etat – Loi des Gaz Parfaits

Un gaz est considéré comme parfait, lorsqu'à basse pression, les particules sont suffisamment éloignées les unes des autres pour négliger leurs interactions électrostatiques.

$$PV = nrT$$

P : pression en Pascal en Pa

V : volume en m^3

n : quantité de matière en mol

T : température en K

R : constante des gaz parfaits, $R = 8.314 J/(K.mol)$

3) Transformations d'un système

- **Transformation isotherme** : transformation à **température constante**.
- **Transformation isobare** : transformation à **pression constante**.
- **Transformation isochore** : transformation à **volume constant**.
- **Transformation adiabatique** : transformation **sans échange de chaleur**.

4) Etat standard et Etat d'équilibre

L'**état standard** d'un composé correspond à l'état physique le plus stable sous une pression standard $P^\circ = 1 \text{ bar}$ et à une température donnée. Il est noté avec un exposant « ° ».

Un système est à l'**état d'équilibre** quand toutes les variables d'état qui le caractérisent (concentration, température, pression...) sont fixes dans le temps.

5) Le travail W et la chaleur Q

Le travail W : Il représente l'énergie mécanique produite par le déplacement d'un objet soumis à une force. On ne considérera que les forces de pression. Il s'exprime en Joule.

$$\delta W = -P_{ext} \times dV$$

La chaleur Q : Elle représente l'échange d'énergie thermique entre le système et le milieu extérieur. La chaleur reçue par un système peut provoquer des variations de température. Elle s'exprime en Joule.

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

n : quantité de matière en mol

C : capacité calorifique molaire en J/(mol.K)

ΔT : variation de température du système

6) Premier principe de la thermodynamique, Principe de conservation de l'énergie

Pour un système isolé, lors d'une transformation d'un état 1 vers un état 2 :

$$\Delta U = U_2 - U_1 = 0$$

Appliqué à un système fermé, comme il est impossible de créer de l'énergie d'après le principe de conservation de l'énergie, cela implique que la variation de l'énergie totale du système est égale aux transferts d'énergie avec le milieu extérieur.

1. Energie interne U

C'est la somme de toutes les énergies du système, qui sont notamment liées aux mouvements moléculaires, liaisons entre atomes et/ou ions, interactions intermoléculaires.

Au cours d'une transformation, la variation de l'énergie interne ΔU d'un système fermé, entre un état initial et un état final, est égale à la quantité d'énergie échangée avec le milieu extérieur, sous forme de chaleur Q et de travail W :

$$\Delta U = U_f - U_i = Q + W$$

Si $\Delta U > 0$, l'énergie interne d'un système augmente, l'énergie reçue par le système est strictement égale à l'énergie provenant du milieu extérieur. Il n'y a pas de création d'énergie.

Pour une transformation à volume constant :

$$\Delta U = Q_v$$

2. Enthalpie H

C'est une fonction d'état liée à l'énergie interne U d'un système. Elle s'exprime en J ou J/mol.

$$H = U + PV$$

Pour une réaction à T et P constantes :

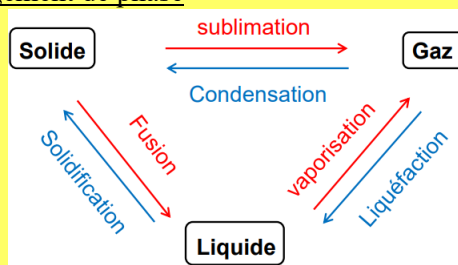
$$\Delta H = \Delta U + R \times T \times \Delta n$$

La variation d'enthalpie ΔH correspond à la chaleur échangée lors d'une transformation à pression constante (Q_p).

$$\Delta H = Q_p$$

- $\Delta H < 0$: la réaction libère de la chaleur \Rightarrow réaction exothermique
- $\Delta H > 0$: la réaction absorbe de la chaleur \Rightarrow réaction endothermique

3. Variation d'enthalpie liée à un changement de phase



On obtient les relations suivantes :

$$\Delta H^\circ_{\text{vaporisation}} = -\Delta H^\circ_{\text{liquéfaction}}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{sublimation}} = -\Delta H^\circ_{\text{condensation}}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{fusion}} = -\Delta H^\circ_{\text{solidification}}$$