

# 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  $aA + bB \rightarrow cC + dD$  :

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

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

$\Delta H_f$  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

$$\Delta_r H = \sum \Delta_f H(\text{produits}) - \sum \Delta_f H(\text{réactifs})$$

$$\Delta_r U = \sum \Delta_f U(\text{produits}) - \sum \Delta_f U(\text{réactifs})$$

#### 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

A pression constante :  $\Delta_r H^0(T_2) = \Delta_r H^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$

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

#### 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

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

A pression constante :  $\Delta S_r^0(T_2) = \Delta S_r^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p \frac{dT}{T}$

## 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

$$\Delta_r G = \sum \Delta_f G(\text{produits}) - \sum \Delta_f G(\text{réactifs}) \quad (\text{loi de Hess})$$

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 \quad \text{avec } \Delta_r G \text{ et } \Delta_r G^0 \text{ du même signe}$$

### c. Propriétés

$\Delta_r G^0 < 0$  réaction exergonique (réaction spontanée)

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

$\Delta_r G^0 > 0$  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<sup>-1</sup>

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 :  $\Delta_r G = 0$       $\Delta_r G^0 = -RT \ln K^0$     ou bien

$$K^0(T) = e^{-\frac{\Delta_r G^0}{RT}}$$