

UE1 - Chimie Générale : Thermochimie

- **Système fermé** : aucun échange de matière avec l'extérieur mais échange d'énergie possible
- **Système isolé** : aucun échange avec l'extérieur, ni de matière, ni d'énergie
- L'énergie reçue par le système est positive, celle qui est perdue est négative
- **Variables extensives** : proportionnelles à la quantité de matière (V, m, NRJ)
- **Variables intensives** : indépendantes de la quantité de matière (P, T, d)
- **Etat d'équilibre thermodynamique** $\Leftrightarrow$ les variables d'état sont invariables (constantes) en tout point du système
- La transformation d'un système implique la variation d'au moins une variable d'état entre l'état 1 et 2.
- **Transformation adiabatique** : sans échange de chaleur avec le milieu extérieur
- **Transformation réversible** : le système est à l'équilibre à tout instant de la transformation
- **Transformation irréversible** : transformation spontanée, naturelle. On ne peut pas l'arrêter ni l'inverser.

Fonction d'état

Fonction dont la variation au cours d'une transformation ne dépend que des états initial et final et non du chemin suivi.

ΔF est indépendant de la manière dont la transformation est effectuée

Si F est une fonction d'état : dF est une différentielle totale exacte

Le travail W et la chaleur Q dépendent du chemin suivi ce ne sont donc pas des fonctions d'état et on écrit alors δW et δQ , qui sont appelées différentielles inexactes.

L'EQUIVALENCE : est l'état du mélange réactionnel obtenu quand les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques et sont totalement consommés.

Rapport stœchiométrique des réactifs : $R = \frac{\text{nombre de moles du réactif 1}}{\text{nombre de moles du réactif 2}} = \frac{\alpha}{\beta} = \frac{n_1}{n_2}$

Avancement de la réaction ξ : $\xi = \frac{\text{nombre de moles transformées ou formées}}{\text{nombre stœchiométrique } \nu_k}$

Equation des gaz parfaits

Les gaz parfaits sont les gaz obéissant aux 3 lois d'Avogadro, de Boyle et de Charles

$$\frac{PV}{nT} = \text{constante} = R \quad \text{avec } R = 8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Pression partielle : $P_i = \frac{n_i}{\sum n_i} * P_{\text{tot}} = \chi_i * P_{\text{tot}}$ avec χ_i = fraction molaire du constituant i du mélange

Travail W

= NRJ produite par le déplacement d'un objet soumis à une force => ce n'est pas une fonction d'état

Travail = force x distance (force = pression x surface)

$$|\delta W| = |F * dl| = |P_{\text{ext}} * S * dl| = |P_{\text{ext}} * dV|$$

Si :

- $P_{\text{ext}} < P_{\text{int}}$: expansion ou détente ; le système fournit de l'NRJ $\delta W < 0$
- $P_{\text{ext}} > P_{\text{int}}$: compression ; le système reçoit de l'NRJ $\delta W > 0$
- $P_{\text{ext}} = P_{\text{int}}$: le système est à l'équilibre

$$\int_a^b P dV = \text{travail}$$

Travail lors transformation irréversible :

$$W_{\text{irr} \rightarrow 2} = -P_2[V_2 - V_1]$$

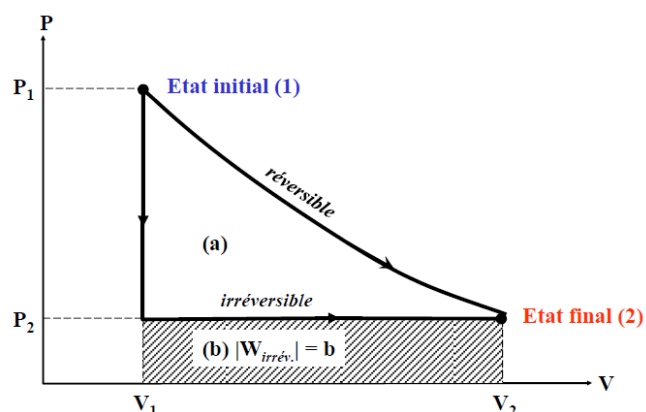
Travail lors transformation réversible :

$$W_{\text{rév} \rightarrow 2} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

- P_{ext} est infinitésimalement inférieure à la P_{int} du gaz
- Le gaz est pratiquement à l'équilibre tout au long de la transformation

Lors d'une détente isotherme :

$$|W_{\text{rév}}| > |W_{\text{irr} \rightarrow 2}|$$



Si Volume $\searrow$	Si Volume $\nearrow$
Compression	Dilatation
$dV < 0$	$dV > 0$
$W \nearrow$	$W \searrow$
$\delta W > 0$	$\delta W < 0$
$\delta W = -P_{\text{ext}} \cdot dV$	

$$|W_{\text{rév}}| = a + b$$

Calcul de W avec une phase condensée : $W = -PnM\left(\frac{1}{\rho_{liq.273K}} - \frac{1}{\rho_{sol.273K}}\right)$

Chaleur/énergie calorifique Q

$Q=C.\Delta T$ avec C capacité calorifique molaire (quantité de chaleur nécessaire à une mole d'une substance pour augmenter sa température d'1 degré), s'exprime en J/K/mol

Pour n moles : $\delta Q = n C dt$

Calorimètre = enceinte adiabatique dans laquelle 2 sous-systèmes échangent de la chaleur

$$C = \frac{\partial Q}{\partial T}$$

Premier principe de la thermodynamique

U = somme de toutes les énergies du système

- 1^{er} énoncé : $dU = \delta Q + \delta W$ U est une fonction d'état $\Delta U = Q + W$
- 2^{ème} énoncé : pour un système isolé $\Delta U = 0$
- 3^{ème} énoncé : $U_{univers} = \text{constante}$

LOI DE JOULE : à T constante $\Delta U_{\text{gaz parfait}} = 0$

L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température

CHALEUR ECHANGÉE AU COURS DE TRANSFORMATIONS A VOLUME CONSTANT OU A PRESSION CONSTANTE :

$Q_V = \Delta U$ et $\Delta U = Q + W$; $Q_P = \Delta H = \text{variation d'enthalpie}$

$\Delta H < 0$: exothermique

$\Delta H > 0$: endothermique

Pour les réactions chimiques en phases condensées, en général : $\Delta(PV) = P_2V_2 - P_1V_1 \sim 0$ $\Delta H = \Delta U$ ou $Q_P = Q_V$

Réaction en phase aqueuse : $\Delta H = \Delta U + RT\Delta(n_{\text{gaz}})$

Enthalpie de réaction $\Delta_r H$

Etat standard : état physique le + stable ; P=1bar ; T=cste

Enthalpie standard de réaction = NRJ correspondant à une variation de ξ de 1 mole $\Delta_r H^\circ = \left(\frac{\partial H^\circ}{\partial \xi}\right)_{T,P}$

$$Q_P = \Delta H_{1 \rightarrow 2}^\circ = H_2^\circ - H_1^\circ = \Delta_r H^\circ * \xi \quad \Delta_r H^\circ = \Delta_r U^\circ + RT * [(c + d) - (a + b)]$$

L'enthalpie standard de formation : $\Delta_f H^\circ$ d'un élément corps simple dans son état standard de référence est nulle à toute température. L'enthalpie standard de formation d'un composé permet de comparer la stabilité de ce composé par rapport à ses éléments corps simples.

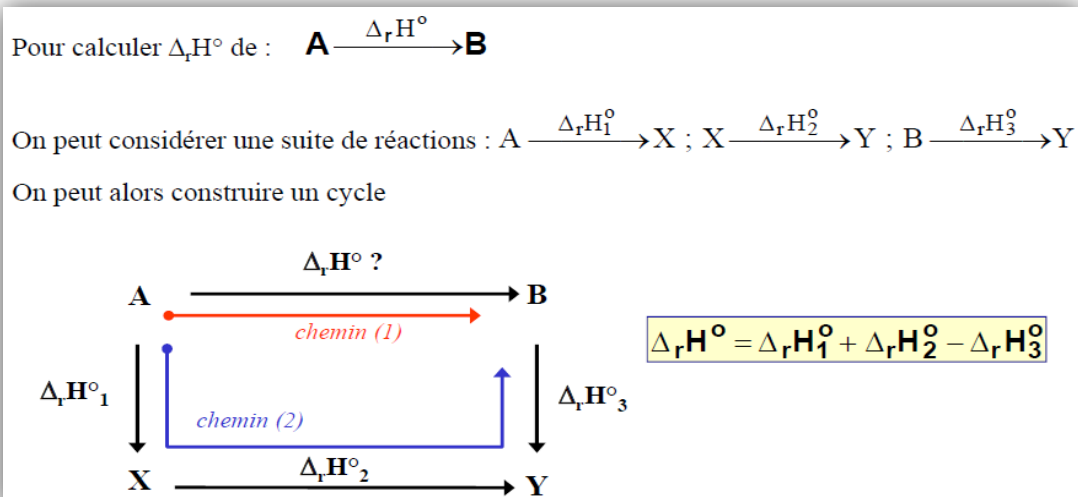
Loi de Hess : la chaleur d'une réaction est indépendante du nombre et de la nature des réactions intermédiaires

→ Application de la loi de Hess : enthalpie d'une réaction est égale à la somme des enthalpies de formation des produits diminuée de la somme des enthalpies de formation des réactifs

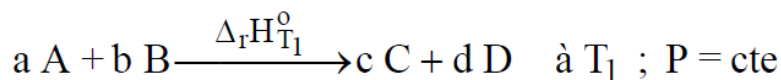
$$\Delta_r H_{(T)}^\circ = \sum_i c_i \Delta_f H_{i(T)}^\circ - \sum_i a_i \Delta_f H_{i(T)}^\circ - \sum_k v_k \Delta_f H_{k(T)}^\circ$$

! a et c : coefficients stœchiométriques (toujours positifs)
v : nombres stœchiométriques (négatifs pour réactifs et positifs pour produits)

H est une fonction d'état : indépendante du nombre et de la nature des réactions intermédiaires



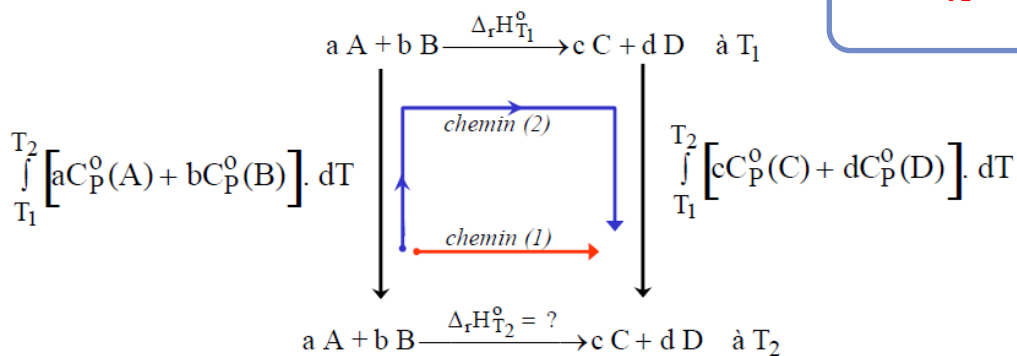
Influence de la température sur les enthalpies de réactions : Loi de Kirchoff



On cherche à calculer $\Delta_r H_{T_2}^0$ de la même réaction à la température T_2 ($T_2 \neq T_1$), les autres paramètres (pression, états physiques) restant constants.

Construction d'un cycle :

$$\Delta_r H_{T_2}^0 = \Delta_r H_{T_1}^0 + \int_{T_1}^{T_2} \sum_k v_k C_{P,k}^0 dT$$



Energie de liaison covalente

L'NRJ d'une liaison covalente est l'énergie libérée (donc < 0) au cours de la formation de cette liaison. Elle correspond à l'enthalpie de formation d'une telle liaison à partir de deux atomes supposés isolés (à l'état gazeux) E_{A-B} ou $\Delta_f H_{(A-B)}^0 = -\Delta_{diss} H_{(A-B)}^0$

Energie de résonance

Energie de résonance = $\Delta_f H_{réelle}^0 - \Delta_f H_{calculée}^0$