

Chapitre VIII : Thermochimie :

Application du premier principe.

Plan (Cliquez sur le titre pour accéder au paragraphe)

I- Description des systèmes chimiques : Définitions.....	2
1- Système.....	2
2- Grandeurs d'état.....	2
3- Grandeur extensive/intensive.....	2
4- Phase.....	3
5- Grandeur de composition.....	3
II- Premier principe.....	4
1- Travail.....	4
2- Energie.....	5
3- Echange de chaleur.....	6
4- Energie interne.....	6
5- Principe fondamental de conservation de l'énergie.....	6
6 Enoncé du Premier Principe.....	7
7- Définition mécanique de la chaleur.....	7
8- Expansion réversible et réversible isotherme.....	7
9- Chaleur et enthalpie.....	8
a- Expression de la chaleur à volume constant.....	8
b- Expression de la chaleur à pression constante.....	8
c- Relation entre ΔU et ΔH	9
III- Thermochimie : quelques définitions.....	9
1- Etat standard d'une substance.....	9
2- L'état standard de référence d'un élément chimique.....	10
3- Capacité calorifique.....	10
4- Grandeurs molaires.....	10
5- Grandeur de réaction.....	11
a- Définition.....	11
d- Loi de Kirchhoff.....	13
IV- Application à l'étude de la réaction chimique.....	13
1- Loi de Hess.....	13
2- Réaction de formation.....	14
3- Enthalpie standard réticulaire.....	14
4- Température de flamme.....	14

L'objet de la thermochimie est d'étudier les transferts thermiques au cours d'une réaction. C'est une science qui est apparue au début du XIX^{ième} siècle avec les machines thermiques et la transformation de l'énergie chimique de combustion en énergie mécanique.

I- Description des systèmes chimiques : Définitions

1- Système

Partie de l'univers à laquelle on s'intéresse, séparée de l'extérieur par une frontière; l'extérieur étant alors le lieu d'observation.

exemple : réacteur chimique; cellule galvanique ou pile; moteur.

- **Système ouvert** : peut échanger de la matière avec l'extérieur (pris algébriquement : gain pour le système compté positivement; perte pour le système compté négativement).
- **Système fermé** : pas d'échange de matière; la **masse totale du système reste constante**.
- **Système isolé** : système fermé qui n'échange ni travail ni chaleur avec l'extérieur.

2- Grandeurs d'état

L'ensemble de toutes les grandeurs mesurables d'un système chimique et par conséquent de toutes les grandeurs définies à partir de celles-ci, définit l'**état thermodynamique** de ce système.

exemple : température, pression, volume, masse, viscosité, indice de réfraction, résistivité électrique, constante diélectrique...

3- Grandeur extensive/intensive

Soit un système chimique, de volume V , partagé en N sous-systèmes de même volume $v = \frac{V}{N}$. Si une grandeur z qui, à l'instar du volume v , est déduite de la valeur Z correspondante du système d'origine selon la relation $z = \frac{Z}{N}$, cette grandeur est dite **extensive** comme par exemple : la masse, le volume.

Toute **grandeur extensive** X est additive c'est-à-dire la grandeur :

$$X[(A)U(B)] = X(A) + X(B)$$

Attention : il ne faut pas confondre réunion et mélange : ainsi le mélange de 1L d'eau et de 1L de méthanol aura un volume différent de 2L. Dans le cas des mélanges la plupart des grandeurs extensives ne vérifient pas la loi d'additivité.

Les grandeurs d'état qui ne sont pas extensives sont **intensives** comme par exemple la température, la pression.

4- Phase

Lorsque les grandeurs intensives d'un système sont **continues** des coordonnées de l'espace, le système est constitué par une **phase**. Le système est dit **monophasique**.

- les gaz sont parfaitement miscibles. Un système gazeux constitue toujours un système monophasique. ;
- les liquides peuvent n'être que partiellement miscibles. Dans ce cas, le système est **polyphasique** et on a une démixtion ;
- les solides peuvent parfois former des systèmes monophasiques (solution solide) mais le plus souvent constitue une phase distincte.

Dans un système **polyphasique**, une au moins des propriétés intensives est une fonction discontinue des coordonnées spatiales. La surface de discontinuité constitue la limite de phase.

Phase uniforme : les grandeurs intensives ont une même valeur en tout point de ce système chimique. Lorsqu'il comprend plusieurs espèces, le système est alors dit **solution**. On dit aussi que les grandeurs d'état sont **uniformes**.

5- Grandeur de composition

Lorsque le système chimique est uniforme, on peut définir des **variables intensives** pour décrire la composition de phase :

- **titre en moles ou fraction molaire** :

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$$

$$\text{avec } \sum_i x_i = 1$$

- On définit de même, le **titre en masse ou fraction massique** w_i et pour les solutions la **molarité** μ_i (nombre de mole de soluté i ramené à la masse de solution, peu différente de la masse de solvant) :

$$w_i = \frac{m_i}{\sum_i m_i} \text{ et } \mu_i = \frac{n_i}{\sum_i m_i} \approx \frac{n_i}{m_s}$$

La composition globale d'un système chimique est définie par la liste des espèces chimiques présentes A_1, A_2, \dots, A_r . Dans le cas d'un système polyphasique constitué de ϕ phases, chaque phase α a une composition globale caractérisée par les quantités $n_{1,\alpha}, n_{2,\alpha}, \dots, n_{r,\alpha}$ ($\alpha = 1, 2, \dots, \phi$) respectivement en A_1, A_2, \dots, A_r . La quantité n_i de l'espèce chimique A_i est alors :

$$n_i = \sum_{\alpha=1}^{\phi} n_{i,\alpha} \quad (\text{pour } i = 1, 2, \dots, r)$$

II- Premier principe

1- Travail

Travail : un système échange du travail lorsqu'il permet de modifier la hauteur d'une masse; par

définition le travail est égal à : $\vec{F} \cdot \vec{d}$ (\vec{F} force exercée et \vec{d} distance sur laquelle \vec{F} s'exerce).

Expression du travail :

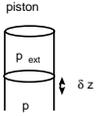
$$\delta w = - \vec{F} \cdot \vec{dz}$$

travail échangé par le système pour bouger un objet d'une distance \vec{dz}

sur lequel s'exerce une force \vec{F} qui s'oppose au mouvement.

$$w = - \int_{z_1}^{z_2} \vec{F} \cdot \vec{\delta z} = - \vec{F} \cdot \left(\vec{z}_2 - \vec{z}_1 \right) \text{ lorsque la force est constante}$$

Travail des forces de pression :



$$F = A \cdot P_{ext} \quad \text{avec } A \text{ surface du piston sur laquelle la pression s'exerce}$$

$$\delta w = - \vec{F} \cdot \vec{dz} = - A \cdot P_{ext} \cdot \delta z = - P_{ext} \cdot \delta V$$

et lorsque le mouvement est quasi-statique ou très lent (équilibre interne) :

$$w = - \int_{z_1}^{z_2} P_{ext} \cdot \delta V = - P_{ext} \cdot (V_2 - V_1)$$

Remarque :

$$\delta w = - P_{ext} \delta V$$

- compression c'est-à-dire $\delta V < 0$ et donc $\delta w > 0$;
- extension c'est-à-dire $\delta V > 0$ et donc $\delta w < 0$.

Généralisation :

- **expansion volumique :** $\delta w = - P_{ext} \delta V$ P en Pa et dV en m^3 ;
- **expansion surfacique:** $\delta w = \gamma \delta \sigma$ γ tension de surface (N/m)
et $\delta \sigma$ variation de surface (m^2) ;
- **extension :** $\delta w = - \vec{f} \cdot \vec{\delta l}$ f tension en N
et δl variation de longueur en m ;
- **travail électrique :** $\delta w = V \delta q$ V potentiel électrique (V)
et δq variation de charge (C)

2- Energie

Capacité d'un système à fournir du travail. *Si un système échange du travail avec l'extérieur, son énergie diminue*

3- Echange de chaleur

Lorsque la variation d'énergie est le résultat d'une variation de température entre le système et l'extérieur.

- *paroi diathermique* : permet le transfert de chaleur (ex : verre) ;
- *paroi adiabatique* : ne permet d'échange de chaleur (ex : vase de Dewar).

Remarque : en terme moléculaire, un échange de travail provoquerait un mouvement organisé (masse dont la hauteur varie est analogue à un mouvement d'ensemble des atomes) alors qu'un échange de chaleur est à l'origine du mouvement thermique des molécules.

4- Energie interne

Energie totale du système. Elle ne peut être connue en valeur absolue, on ne peut évaluer que des variations d'énergie interne entre deux états, initial et final.

$$\Delta U = U_f - U_i$$

L'énergie interne est une **grandeur d'état**. On définit une **grandeur d'état** comme une grandeur qui ne dépend que de l'état du système et non pas du chemin suivi pour atteindre cet état (autre exemple : température, pression).

L'énergie interne est une **grandeur extensive** c'est-à-dire fonction de la taille du système(autre exemple : masse, volume). Au contraire, des **grandeurs intensives**, comme la température, la pression, toute quantité molaire (c-à-d rapportée à une mole de matière) sont indépendantes de la taille du système.

5- Principe fondamental de conservation de l'énergie

L'énergie interne d'un système isolé se conserve.

Evidence : impossibilité de créer ou détruire de l'énergie; pas de mouvement perpétuel.

6 Enoncé du Premier Principe

L'énergie interne d'un système est constante sauf s'il y a échange de matière, de travail ou de chaleur avec l'extérieur :

$$\Delta U = q + w$$

q : quantité algébrique de chaleur échangée ;

w : quantité algébrique de travail échangé avec l'extérieur

$$\Delta U = 0 \text{ pour un système isolé.}$$

Lors d'un changement d'état infinitésimal :

$$dU = \delta q + \delta w; \text{ le travail et la chaleur ne sont pas des grandeurs d'état}$$

Pour une transformation adiabatique (sans échange de chaleur) :

$$\Delta U = U_f - U_i = w_{ad} \quad \text{avec } w_{ad} : \text{travail adiabatique}$$

exemple : pour faire passer la température de 1 kg d'eau contenue dans un récipient adiabatique et à pression constante de 20 à 30 °C, il faut fournir un travail (mécanique ou électrique) de $w_{ad} = 42 \text{ kJ}$.

7- Définition mécanique de la chaleur

Pour un système (par exemple 1 kg d'eau dont il faudrait faire passer la température de 20 à 30 °C) en contact thermique avec l'extérieur, il faudrait fournir un travail de 50 kJ. La différence d'énergie avec le cas précédent est la quantité de chaleur échangée avec l'extérieur, soit $q = -8 \text{ kJ}$.

En utilisant la propriété des grandeurs d'état :

$$q = w_{ad} - w = \Delta U - w; \quad w \text{ travail non adiabatique}$$

8- Expansion réversible et réversible isotherme

- On dit qu'une transformation est **réversible** en thermodynamique chimique lorsqu'elle passe par une **succession d'états d'équilibre extrêmement voisins**; lorsque le sens de l'évolution est inversé, le système repasse par ces mêmes états d'équilibre.
- Le système est dit en **équilibre** avec l'extérieur si lors d'un changement infinitésimal des conditions dans un sens ceci entraîne un changement d'état dans le sens opposé.

exemple : 2 corps en équilibre thermique; si la température de l'un des corps diminue alors il y a transfert d'énergie calorifique du deuxième corps vers le corps initialement considéré.

- Lors d'un équilibre mécanique (s'il ne s'exerce sur le système que des forces de pression) :

$$\delta w = - P_{\text{ext}} \delta V = - P_{\text{int}} \delta V$$

avec P_{int} la pression à l'intérieur du système; le processus est également réversible.

Ceci a pour conséquence directe :

Travail dans le cas d'une transformation réversible isotherme

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} \cdot \delta V = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{int}} \cdot \delta V = - n \cdot R \cdot T \cdot \int_{V_1}^{V_2} \frac{\delta V}{V} = - n \cdot R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

9- Chaleur et enthalpie

a- Expression de la chaleur à volume constant

$$dU = \delta q + \delta w_{\text{exp}} + \delta w_e$$

avec δw_{exp} variation du travail des forces de pressions

et δw_e travail des forces autres que les forces de pressions

A volume constant et sans travail autre que celui des forces de pression :

$$dU = \delta q$$

$$\text{soit } \Delta U = \int \delta q = Q_v$$

Application à la calorimétrie :

$$Q_v = C \times \Delta T$$

avec C capacité calorifique du système

b- Expression de la chaleur à pression constante

Enthalpie : l'enthalpie H est une fonction d'état.

$$\text{Enthalpie : } H = U + P_{\text{int}} V$$

avec P_{int} pression qui règne à l'intérieur du système;

Expression différentielle :

$$dH = dU + d(PV) = \delta q + \delta w_e - P_{\text{int}} \delta V + V \delta P + P_{\text{int}} \delta V$$

$$= \delta q + \delta w_e + V\delta P$$

A pression constante et sans travail additionnel autre que celui des forces de pressions :

$$dH = \delta q$$

$$\text{soit } \Delta H = \int dq = Q_p$$

c- Relation entre ΔU et ΔH

- *Pour un gaz parfait :*

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + \Delta n RT \text{ pour une transformation isotherme.}$$

- *Pour les solides et les liquides :*

$$\Delta U \approx \Delta H \quad (\text{sauf pour les gaz})$$

car $\Delta(pV)$ pour les solides et les liquides est négligeable

III- Thermochimie : quelques définitions

1- Etat standard d'une substance

Etat défini à une température donnée, quelque soit l'état physique de la substance sous une pression P° dite standard et conventionnellement fixée à 1 bar ou 10^5 Pa.

- L'état standard d'un *constituant gazeux* à la température T, pur ou dans un mélange, est l'état du *gaz parfait associé*, à la même température T et sous la pression standard P° .
- L'état standard d'un *constituant dans une état condensé* (solide ou liquide) à la température T, pur ou dans un mélange, est l'état de *ce constituant pur* dans le même état physique, à la même température T et sous la pression standard P° .

Remarque :

Energie interne U° et enthalpie H° standard : valeurs de l'énergie interne et de l'enthalpie du système lorsque chacun des constituants est dans son état standard.

Pour des mélanges de gaz (assimilé à des gaz parfaits) et de phases condensées pures (dont le volume est supposé invariable), on peut confondre l'énergie interne U et l'enthalpie H d'un système avec les grandeurs standard correspondantes U° et H° :

$$U(T, V, n_1, n_2, \dots, n_i) \approx U^\circ = \sum n_i U_{i,m}^\circ(T)$$

et

$$H(T, p, n_1, n_2, \dots, n_i) \approx H^\circ = \sum n_i H_{i,m}^\circ(T)$$

2- L'état standard de référence d'un élément chimique

A la température T , c'est *l'état standard du corps simple, dans l'état physique le plus stable*, à cette température (*un corps simple est un corps pur constitué des atomes d'un seul élément chimique*)

Pour les éléments, autres que les gaz nobles, dont le corps simple a une température d'ébullition sous une pression de 1 bar inférieure à 25°C , l'état de référence est le gaz parfait diatomique à une température T (hydrogène, azote, fluor, chlore...).

Pour le carbone, l'état standard de référence est le graphite à toute température.

3- Capacité calorifique

L'énergie interne molaire et l'enthalpie molaire d'un corps pur ne dépendent pratiquement que de la température :

$$\left(\frac{\delta U_m}{\delta T} \right)_V = C_V(T) \quad \text{et} \quad \left(\frac{\delta U_m}{\delta P} \right)_P \approx 0$$

$$\left(\frac{\delta H_m}{\delta T} \right)_P = C_P(T) \quad \text{et} \quad \left(\frac{\delta H_m}{\delta P} \right)_T \approx 0$$

avec $C_P(T)$ et $C_V(T)$ respectivement les capacités calorifiques molaires à volume constant et sous pression constante du corps pur considéré.

4- Grandeurs molaires

Soit Y fonction d'état extensive. On définit la grandeur molaire de Y , notée y_i , par rapport au constituant i comme étant la dérivée partielle par rapport au nombre de mole de i à température, pression et nombre de moles de constituants autre que i :

$$y_i = \left(\frac{\delta Y}{\delta n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i}$$

D'après le théorème d'Euler, on a pour une fonction d'état extensive Y :

$$Y = \sum_i y_i \cdot n_i$$

avec n_i nombre de moles en constituants i et y_i grandeur molaire

Soit un système en réaction chimique constitué de i constituants (réactifs et produits); l'énergie interne et l'enthalpie standard sont :

$$U^\circ = \sum \mathbf{n}_i \cdot \mathbf{u}^\circ_{i,m} (T)$$

$$\text{et } H^\circ = \sum \mathbf{n}_i \cdot \mathbf{h}^\circ_{i,m} (T)$$

avec $n_i = n_{0i} + \nu_i \zeta$, n_{0i} nombre de mole initiale du constituant i ,

ν_i coefficient stœchiométrique algébrique du constituant i

et ζ avancement chimique.

5- Grandeur de réaction

a- Définition

Soit Y fonction d'état. On définit la **grandeur de réaction** associée à une réaction et donc à une équation-bilan, notée $\Delta_r Y$, comme étant la dérivé partielle par rapport à l'avancement chimique ζ à température et pression constantes :

$$\Delta_r Y = \left(\frac{\delta Y}{\delta \zeta} \right)_{T,P}$$

Remarque :

NE PAS CONFONDRE les écritures ΔY et $\Delta_r Y$:

La première $\Delta Y = Y(2) - Y(1)$ est la variation de la grandeur Y entre l'état initial (1) et l'état final (2), alors que la seconde, $\Delta_r Y = \left(\frac{\delta Y}{\delta \zeta} \right)_{T,P}$, définie pour chaque état du système est la

dérivée partielle de la grandeur X . La relation qui lie ces deux variables est la suivante :

$$\Delta Y_{1 \rightarrow 2} = Y_2 - Y_1 = \int_{(1)}^{(2)} \left(\frac{\delta Y}{\delta \zeta} \right)_{T,P} \cdot \delta \zeta = \int_{\zeta_1}^{\zeta_2} \Delta_r Y \cdot \delta \zeta$$

avec un avancement chimique à l'état (1) initial, en général nul

Remarque :

Lorsque cette grandeur de réaction est indépendante de l'avancement chimique, on a alors une expression simplifiée :

$$\Delta Y_{1 \rightarrow 2} = Y_2 - Y_1 \approx \Delta_r Y \cdot (\zeta_2 - \zeta_1)$$

b- Energie interne standard $\Delta_r U^\circ$ et enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ de réaction

Il s'agit des dérivées partielles par rapport à l'avancement ζ , respectivement, de l'énergie interne standard U° et de l'enthalpie standard H° , à température et pression fixées. Ces grandeurs de réactions sont nécessairement associées à une équation-bilan.

$$\Delta_r U^\circ = \left(\frac{\delta U}{\delta \zeta} \right)_{T, P^\circ} \quad \text{et} \quad \Delta_r H^\circ = \left(\frac{\delta H}{\delta \zeta} \right)_{T, P^\circ}$$

On a alors par dérivation par rapport à ζ que :

$$\Delta_r U^\circ = \sum \nu_i \cdot u_{i,m}^\circ(T) \quad \text{et} \quad \Delta_r H^\circ = \sum \nu_i \cdot h_{i,m}^\circ(T)$$

A remarquer que l'énergie interne standard et enthalpie standard de réaction sont indépendantes de l'avancement chimique :

$$Q_V = \Delta U_{1 \rightarrow 2} = U_2 - U_1 \approx \Delta_r U \cdot (\zeta_2 - \zeta_1) \approx \Delta_r U^\circ \cdot (\zeta_2 - \zeta_1)$$

et $Q_P = \Delta H_{1 \rightarrow 2} = H_2 - H_1 \approx \Delta_r H \cdot (\zeta_2 - \zeta_1) \approx \Delta_r H^\circ \cdot (\zeta_2 - \zeta_1)$

Relation entre $\Delta_r U^\circ(T)$ et $\Delta_r H^\circ(T)$:

$$\Delta_r H^\circ(T) - \Delta_r U^\circ(T) \approx R \cdot T \sum_{i, \text{gaz}} \nu_i$$

c- Chaleur de réaction à volume constant Q_{rV} et à pressions constante Q_{rP} :

Q_{rV} : Dérivée partielle de l'énergie interne $U(T, V, \zeta)$ par rapport à l'avancement ζ .

Q_{rP} Dérivée partielle de l'énergie interne $H(T, P, \zeta)$ par rapport à l'avancement ζ

$$Q_{r,V} = \left(\frac{\delta U}{\delta \zeta} \right)_{T,V} \neq \left(\frac{\delta U}{\delta \zeta} \right)_{T,P} = \Delta_r U$$

et $Q_{r,P} = \left(\frac{\delta H}{\delta \zeta} \right)_{T,P} = \Delta_r H$

Le transfert thermique $Q_{V_{1 \rightarrow 2}}$ entre le système et le milieu extérieur est une fonction affine de l'avancement chimique de la réaction pour une transformation isochore et monotherme :

$$Q_{V_{1 \rightarrow 2}} = \Delta U_{1 \rightarrow 2} = \int_{\zeta_1}^{\zeta_2} Q_{r,V} \cdot d\zeta \approx \int_{\zeta_1}^{\zeta_2} \Delta_r U^\circ \cdot d\zeta \approx \Delta_r U^\circ \cdot (\zeta_2 - \zeta_1)$$

Le transfert thermique $Q_{p_{1 \rightarrow 2}}$ entre le système et le milieu extérieur est une fonction affine de l'avancement chimique de la réaction pour une transformation isobare et monotherme :

$$Q_{p_{1 \rightarrow 2}} = \Delta H_{1 \rightarrow 2} = \int_{\zeta_1}^{\zeta_2} Q_{r,p} \cdot d\zeta \approx \int_{\zeta_1}^{\zeta_2} \Delta_r H^\circ \cdot d\zeta \approx \Delta_r H^\circ \cdot (\zeta_2 - \zeta_1)$$

d- Loi de Kirchhoff

Variation de $\Delta_r U^\circ(T)$ avec la température T :

$$\frac{d\Delta_r U^\circ}{dT} = \sum_i \nu_i \cdot C_{\nu_i}^\circ = \Delta_r C_{\nu_i}^\circ$$

Variation de $\Delta_r H^\circ(T)$ avec la température T :

$$\frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} = \sum_i \nu_i \cdot C_{p_i}^\circ = \Delta_r C_{p_i}^\circ$$

IV- Application à l'étude de la réaction chimique

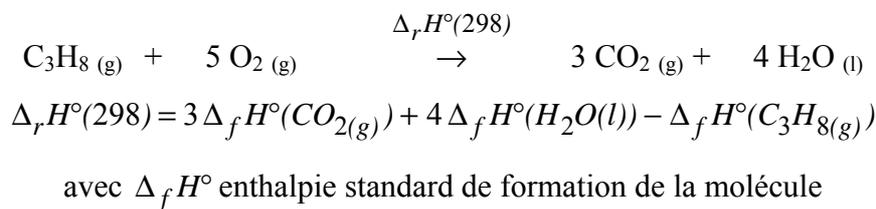
1- Loi de Hess

Si l'équation-bilan d'une réaction chimique peut s'écrire sous la forme d'une combinaison linéaire de plusieurs équations-bilans, l'enthalpie standard de cette réaction, à une température donnée T , est une combinaison linéaire des enthalpies standard des différentes réactions à la même température en faisant intervenir les mêmes coefficients (l'enthalpie est une fonction d'état, indépendante du chemin suivi). Il en est de même de l'énergie interne standard de réaction.

2- Réaction de formation

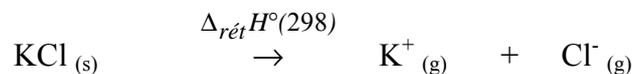
On appelle réaction de formation d'une molécule (ion, ou atome...) la réaction de formation à partir des éléments pris dans leur état de référence. Un grand nombre d'enthalpie standard de formation sont ainsi tabulées. A partir de ces grandeurs, il est donc possible de calculer l'enthalpie d'une réaction quelconque par application de la loi de Hess en utilisant les enthalpies standard de formation ou de combustion par exemple.

Exemple : Combustion du propane à 298 K



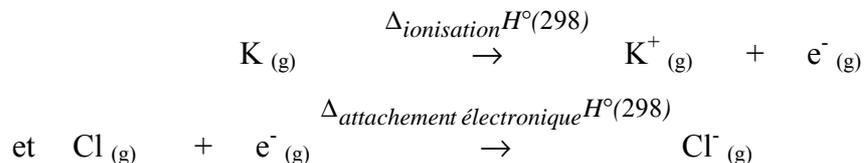
3- Enthalpie standard réticulaire

C'est l'enthalpie standard associée à la réaction de dissociation d'un solide cristallin en ses ions à l'état gazeux :



C'est une grandeur qui fournit des informations sur le type de liaison dans le cristal : à caractère ionique ou covalent.

Cette enthalpie se calcule à partir notamment des enthalpies standard d'ionisation et d'attachement électronique définie :



On utilise un cycle de Born-Haber et on applique la loi de Hess.

4- Température de flamme

C'est la température atteinte par un système en fin de réaction. On fait l'hypothèse que la réaction est totale et instantanée : on peut donc considérer que la transformation totale est adiabatique.

