Chapitre I : *Thermochimie*
Application du Premier principe de la Thermodynamique à l'étude de la réaction chimique

Plan :

****

I- Description des systèmes chimiques : *Définitions* 2
1- Système 2
2- Variables ou paramètres d'état 3
3- Grandeurs extensives et intensives 3
4- Phase 4
5- Grandeur de composition chimique 5

II- Premier principe de la Thermodynamique 5
1- Travail 5
2- Energie 7
3- Echange de chaleur 7
4- Fonction d'état énergie interne U 7
5- Chaleur ou transfert thermique Q 8
6- Premier principe de la thermodynamique 8
7- Transformation réversible 9
8- Chaleur et enthalpie H 10

III-Thermochimie 11
1- Etat standard d'une substance 11
2- Etat standard de référence d'un élément chimique 12
3- Capacité thermique à volume V constant ou à pression P constante 12
4- Grandeurs molaires partielles 12
5- Grandeur molaire de réaction 14
6- Energie interne standard $\Delta_r U°$ et enthalpie standard $\Delta_r H°$ de réaction 17

IV-Application du premier principe de la thermodynamique à l'étude de la réaction chimique 21
1- Loi de Hess 21
2- Réaction de formation 22
3- Enthalpie standard de liaison 23
4- Enthalpie standard réticulaire 24
5- Température de flamme 25

V- Mesure d'enthalpie standard de réaction : *Calorimétrie* 25
1- Calorimètre 25
2- Capacité totale en eau du calorimètre 26
3- Mesure de l'enthalpie standard de fusion de la glace 27
4- Mesure d'enthalpie standard de réaction 27

****

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 28 pages.

Chapitre I : *Thermochimie*
Application du Premier principe de la Thermodynamique à l'étude de la réaction chimique

L'objet de la ***thermochimie*** est d'étudier les ***transferts thermiques*** ayant lieu au cours d'une transformation chimique susceptible de libérer de l'énergie sous forme de ***chaleur*** ou ***transfert thermique Q***. La transformation chimique peut ainsi être :

- ***endothermique*** : apport de chaleur au système en réaction chimique (transfert thermique échangé avec l'extérieur positif), l'enthalpie standard de réaction notée $\Delta_rH°$ étant alors ***positive*** ;
- ou ***exothermique*** : libération de chaleur par le système en réaction chimique (transfert thermique échangé avec l'extérieur négatif), l'enthalpie standard de réaction $\Delta_rH°$ étant alors ***négative***.

La ***thermochimie*** est une discipline qui s'est développée au début du XIX^{ième} siècle avec l'avènement des ***machines thermiques*** et la transformation de l'***énergie*** libérée par une transformation chimique telle que la réaction de combustion du charbon en ***énergie mécanique*** ou ***énergie électrique***.

Le but de ce chapitre de cours de Thermodynamique est :

- de rappeler l'énoncé du ***Premier Principe de la Thermodynamique*** présenté en classe de Sup (Cours de Sciences Physiques) ;
- d'introduire la notion de ***grandeurs molaires partielles de fonction d'état*** et de ***grandeurs molaires de réaction de fonction d'état***, notamment de celles de l'énergie interne et de l'enthalpie, soit :
  - ***énergie interne molaire standard de réaction,*** notée $\Delta_rU°$
  - et ***enthalpie molaire standard de réaction,*** notée $\Delta_rH°$.
- d'évaluer à partir de ces ***grandeurs molaires de réaction*** le ***transfert thermique Q*** échangé avec l'extérieur (ou chaleur de réaction) dû à une réaction chimique ayant lieu :
  - à volume V constant, soit Q_V,
  - ou à pression P constante, soit Q_P.

I- Description des systèmes chimiques : *Définitions*

1- Système

a- Définition

Un ***système*** est une partie de l'univers à laquelle on s'intéresse, séparée de l'extérieur par une ***frontière*** ou ***enveloppe*** (paroi du réacteur en chimie en général). L'extérieur est alors le lieu d'observation.
Par exemple, un réacteur chimique, une cellule galvanique ou pile électrochimique, une cellule d'électrolyse, un moteur thermique constituent des exemples de ***systèmes***.

b- Type de système

Un ***système*** peut être défini en fonction des propriétés de la ***frontière*** comme étant :

- ***ouvert***, ce type de ***système*** pouvant échanger de la matière avec l'extérieur, cet échange est compté algébriquement :
  - s'il s'agit d'un ***gain*** pour le système, le décompte est ***positif*** ;
  - s'il s'agit d'une ***perte*** pour le système, le décompte est ***négatif***.
- ***fermé***, le ***système*** n'échange pas de matière avec l'extérieur, la ***masse totale du système reste alors constante***.
- ***isolé***, le ***système fermé*** n'échange ni travail, ni chaleur et matière avec l'extérieur.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 28 pages.

2- Variables ou paramètres d'état

a- Définition

Les ***variables*** ou ***paramètres d'état*** sont l'ensemble de toutes les ***grandeurs physico-chimiques mesurables*** d'un système chimique. Ces grandeurs définissent l'***état thermodynamique*** du système.

b- Exemples

La température T, la pression P, le volume V, la masse m, la viscosité η, l'indice de réfraction n, la résistivité électrique ρ, la constante diélectrique ou permittivité ε sont des exemples de ***variables*** ou ***paramètres d'état***.

3- Grandeurs extensives et intensives

a- Grandeurs extensives

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 $z = \frac{Z}{N}$, la grandeur Z est dite ***extensive***.

Par exemple, la masse m, le volume V, les quantités de matière n sont des exemples de grandeurs ***extensives***.

Toute ***grandeur extensive*** *X* est ***additive***. On a alors la relation suivante, ***X*** étant une grandeur ***extensive***, **A** et **B** des sous-systèmes :

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

Attention :

Il ne faut pas confondre ***réunion*** et ***mélange***. Par exemple, le ***mélange*** de 1,0 L d'eau et de 1,0 L de méthanol a un volume différent de 2,0 L car le mélange eau-méthanol n'est pas ***idéal*** (cf. ***Cours Potentiel chimique***). Dans le cas des mélanges (notamment non idéaux), la plupart des grandeurs extensives ne vérifient pas la loi d'additivité. La réunion de deux réacteurs de 1,0 L conduit à un réacteur de 2,0 L.

b- Grandeurs intensives

Les ***grandeurs d'état*** qui ne sont pas ***extensives*** sont dites ***intensives***. Les exemples de ***grandeurs d'état intensives*** sont :

- la ***température*** T et la ***pression totale*** P,
- les ***pressions partielles*** P_{A_i} d'une espèce chimique A_i dans l'état gazeux suivant la ***loi des gaz parfaits*** soit $PV = \left(\sum_{A_i\ GP} n_{A_i} \right) \times RT$:

$$P_{A_i} = n_{A_i} \times \frac{RT}{V}$$

pression partielle pour un ***gaz parfait***,
pression exercée par la seule espèce i gazeuse à la température T et volume V du mélange

ou $P_{A_i} = y_{A_i} \times P$ avec $y_{A_i} = \frac{n_{A_i}}{\sum_{i,\text{gaz parfaits}} n_{A_i}}$ ***fraction molaire de A_i gaz parfait***

Loi de Dalton

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 28 pages.

- les ***fractions molaires*** d'une espèce chimique A_i dans une phase notée α, solide, liquide ou en solution dissoute dans un même solvant :

$$x^{\alpha}{}_{A_i} = \frac{n^{\alpha}{}_{A_i}}{\sum_i n^{\alpha}{}_{A_i}}$$

- les ***concentrations molaires*** ou ***massiques*** pour une espèce chimique A_i dissoute dans un solvant :

$$C_{A_i} = \frac{n_{A_i}}{V_{solution}} \approx \frac{n_{A_i}}{V_{solvant}}$$

concentration molaire dans le cas d'une solution ***infiniment diluée***, le volume de solution $V_{solution}$ et du solvant $V_{solvant}$ étant confondu

$$C_{A_i} = \frac{m_{A_i}}{V_{solution}} \approx \frac{m_{A_i}}{V_{solvant}}$$

concentration massique dans le cas d'une solution ***infiniment diluée***, le volume de solution $V_{solution}$ et du solvant $V_{solvant}$ étant confondu

4- Phase

a- *Définition*

Lorsque les ***grandeurs d'état intensives*** d'un système sont des fonctions ***continues*** des coordonnées de l'espace, le système est constitué par une ***phase***. Le système est alors dit ***monophasique***. Dans le cas contraire, il est ***polyphasique***.

b- *Exemples*

Les ***gaz*** sont parfaitement miscibles. Un système gazeux constitue toujours un système ***monophasique***.

Les ***liquides*** peuvent être :

- parfaitement ***miscibles*** en toute proportion ;
- partiellement ***miscibles ;***
- ***non miscibles***, dans ce dernier cas, le système est alors ***polyphasique***. On a une ***démixtion***, c'est-à-dire une séparation des phases ***liquides non miscibles***.

Les solides peuvent parfois former des systèmes ***monophasiques***, il s'agit alors de ***solution solide*** ou ***alliage d'insertion ou de substitution*** (cf. ***Cours de Cristallographie*** de Sup). Le plus souvent, un solide constitue une ***phase distincte***. Il est alors seul dans cette phase solide ou pur.

Dans un système ***polyphasique***, une au moins une des ***grandeurs d'état intensives*** est une fonction ***discontinue*** des coordonnées spatiales. La ***surface*** de discontinuité constitue la ***limite de phase*** ou ***interface***.

c- *Phase uniforme*

Une ***phase*** est dite ***uniforme*** si les ***grandeurs d'état intensives*** ont même valeur en tout point de ce système chimique. On dit aussi que les grandeurs d'état sont ***uniformes***. Lorsque le système comprend plusieurs espèces, il est alors nommé ***solution***.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 28 pages.

5- Grandeur de composition chimique

Lorsque le système chimique est ***uniforme***, on peut définir des ***variables intensives*** pour décrire la composition de phase. Il s'agit par exemple :

- ***titre en moles ou fraction molaire*** x_i de l'espèce A_i dans la phase (α) **:**

$$x_i^{(\alpha)} = \frac{n_i^{(\alpha)}}{\sum_i n_i^{(\alpha)}} \quad \text{avec} \quad \sum_i x_i^{(\alpha)} = 1$$

n_i quantité de matière de l'espèce chimique A_i dans la phase (α)

- ***titre en masse ou fraction massique*** w_i de l'espèce A_i dans la phase (α) :

$$w_i^{(\alpha)} = \frac{m_i^{(\alpha)}}{\sum_i m_i^{(\alpha)}} \quad \text{avec} \quad \sum_i w_i^{(\alpha)} = 1$$

m_i masse de l'espèce chimique A_i dans la phase (α)

- ***molalité*** m_i , rapport de la quantité de matière n_i de soluté A_i ramené à la masse de solvant $m_{solvant}$:

$$m_i = \frac{n_i}{m_{solvant}}$$

n_i quantité de matière de l'espèce chimique A_i et $m_{solvant}$ masse du solvant

- ***concentration*** c_i, rapport quantité de matière de soluté A_i ramené au volume de solution $V_{solution}$, assimilé dans le cas de solution infiniment diluée au volume du solvant $V_{solvant}$:

$$c_i = \frac{n_i}{V_{solution}} \approx \frac{n_i}{V_{solvant}}$$

La composition globale d'un système chimique est définie par la liste des espèces chimiques présentes A1, A2, ...Ar. Dans le cas d'un ***système polyphasique*** constitué de ϕ phases, chaque phase α a une composition globale caractérisée par les quantités de matière notées *n1,*α*, n2,*α*... nr,*α (α = 1, 2 ...ϕ) respectivement en espèces chimiques A1, A2, ...Ar présentes dans le système. La ***quantité de matière totale*** ni, ***grandeur extensive***, de l'espèce chimique Ai est alors :

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

II- Premier principe de la Thermodynamique

1- Travail

a- *Définition*

Un système échange du ***travail*** W avec l'extérieur lorsqu'il permet de modifier la hauteur d'une masse. Par définition le ***travail*** W est égal à :

$$W = \vec{F} \cdot \vec{d}$$

$\vec{F}$ force exercée, $\vec{d}$ vecteur déplacemennt sur laquelle la force $\vec{F}$ s'exerce.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 28 pages.

b- *Expression générale*

L'expression du ***travail élémentaire*** δW est :

$$\boxed{\delta W = - \vec{F} \cdot \vec{dz}}$$

travail élémentaire échangé par le système pour déplacer un objet

d'une vecteur déplacement élémentaire $\vec{dz}$ sur lequel s'exerce une force $\vec{F}$

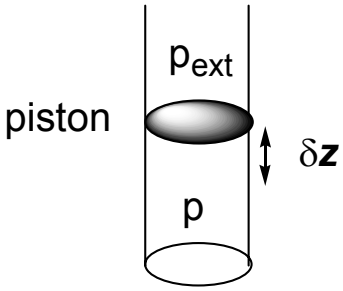
Le travail W d'une force constante $\vec{F}$ constante a pour expression :

$$\boxed{W = - \int_{z_1}^{z_2} \vec{F} \cdot \vec{\delta z} = - \vec{F} \cdot \left(\vec{z_2} - \vec{z_1} \right)}$$

lorsque la force est constante

c- *Expression du travail dû à une pression*

Le travail des forces de pression a pour expression :



$\left\| \vec{F} \right\| = A \cdot P_{ext}$ avec A ***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) :

$$\boxed{W = - \int_{z_1}^{z_2} P_{ext} \cdot \delta V = - P_{ext} \cdot \left(V_2 - V_1 \right)}$$

Remarque :

$$\boxed{\delta W = -P_{ext}\, \delta V}$$

- ***compression*** c'est-à-dire $\delta V < 0$ et donc $\delta W > 0$: ***travail reçu*** par le système ;
- ***extension*** c'est-à-dire $\delta V > 0$ et donc $\delta W < 0$: ***travail cédé*** par le système.

d- *Généralisation :*

- ***expansion volumique :***

$$\boxed{\delta W = - P_{ext}\, \delta V}$$

pression extérieure P_{ext} en Pa et dV variation élémentaire de volume en m^3

- ***expansion surfacique*:**

$$\boxed{\delta W = \gamma\, \delta\sigma}$$

γ tension de surface (N/m) et $\delta\sigma$ variation élémentaire de surface (m^2)

- ***extension :***

$$\boxed{\delta W = - \vec{f} \cdot \vec{\delta l}}$$

f tension en N et δl variation élémentaire de longueur en m

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 28 pages.

- ***travail électrique :***

$$\delta W = V\,\delta q$$

V potentiel électrique (en Volt V)
et δq variation de charge (en Coulomb C)

2- Energie

L'énergie est la 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 pas 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- Fonction d'état énergie interne U

a- Définition

On définit une ***fonction d'état*** comme une ***fonction des variables d'état*** et qui ne dépend que de l'état du système. Ainsi une variation de la ***fonction d'état*** entre un état initial et final ne dépend pas du chemin suivi.

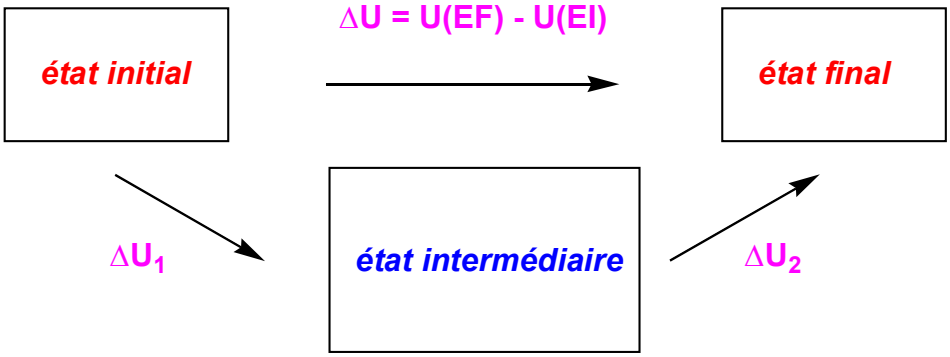
Les variations d'une fonction d'état ne dépendent pas du chemin suivi !
Elles ne dépendent que l'état initial et final.

b- Energie interne

L'***énergie interne*** **U** est l'énergie totale du système. L' ***énergie interne*** **U** ne peut pas être connue en valeur absolue. On ne peut évaluer que des variations d'énergie interne entre deux états, état initial i et état final f :

$$\Delta U = U_f - U_i$$

L'***énergie interne*** **U** est une ***fonction d'état extensive***. Lorsqu'on passe d'un état initial à un état final, tous deux définis, l'évaluation de la variation de la fonction d'état se fait en imaginant un chemin pour lequel les variations de cette fonction d'état s'évaluent facilement. Ainsi :



donc $\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2$

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 28 pages.

C'est la base du raisonnement (cycle thermochimique) développé en thermochimie.

c- *Principe fondamental de conservation de l'énergie*

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

Remarque *:*
Il s'agit d'une évidence car il y a impossibilité de créer ou détruire de l'énergie, le mouvement perpétuel n'existant pas par exemple.

5- Chaleur ou transfert thermique Q

a- *Définition*

Le ***transfert thermique*** ou ***chaleur*** Q correspond à l'énergie échangée par l'interaction désordonnée, au niveau microscopique, des particules du système avec les particules du milieu extérieur. Quand un système reçoit de l'énergie sous forme de ***transfert thermique Q***, un mouvement incohérent est communiqué à ses particules.

Une paroi ***diatherme*** ou ***diathermane*** permet un transfert thermique avec l'extérieur. Au contraire, une paroi ***athermane*** ou ***calorifugée*** ne permet aucun transfert thermique avec l'extérieur.

b- *Transformation adiabatique*

Une transformation au cours de laquelle il n'y a pas de transfert thermique avec l'extérieur (Q = 0) est dite ***adiabatique***. Cela peut correspondre à une transformation où le système est entouré de parois ***athermane*** ou bien à une transformation trop rapide pour que les transferts thermiques puissent avoir lieu.

Remarque :
Dans le cas du calcul de la température de flamme ou température maximale atteinte par un système dans lequel a lieu une transformation chimique exothermique, on considère que la transformation est adiabatique. En effet, comme on recherche la température maximale atteinte par le système dans lequel se produit une transformation exothermique (élévation de température), on suppose que les échanges de chaleur avec l'extérieur sont nuls. C'est le cas pour des transformations rapides.

6- Premier principe de la thermodynamique

a- *Enoncé du Premier Principe*

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

$$\Delta U = Q + W$$

Q : quantité algébrique de transfert thermique ou chaleur échangée
et **W** : quantité algébrique de travail échangé avec l'extérieur

b- *Cas d'un système*

La variation d'énergie interne d'un système isolé est nulle

$$\Delta U = 0$$

pour un système isolé

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 28 pages.

Lors d'un changement d'état infinitésimal (entre deux états proches) :

$$\mathbf{dU = \delta Q + \delta W}$$

le travail et la chaleur ne sont pas des fonctions d'état d'où une notation « δ » et non « d » pour leur variation élémentaire, contrairement à celle de l'énergie interne U

c- Cas d'une transformation adiabatique

Pour une transformation adiabatique (sans échange de chaleur) :

$$\mathbf{\Delta U = U_f - U_i = W_{ad}}$$

avec W_{ad} : travail adiabatique

Exemple :

Pour faire passer la température de 1,0 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 kJ.

Pour un système (par exemple 1 kg d'eau pour lequel 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 : Q = -8 kJ. En utilisant la propriété des grandeurs d'état :

$$\mathbf{Q = W_{ad} - W = \Delta U - W}$$

W travail non adiabatique

7- Transformation réversible

a- Définition

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.

b- Exemple

Deux corps sont en équilibre thermique, si lorsque la température de l'un des corps diminue, il y a alors 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), l'expression de la variation élémentaire de travail est :

$$\mathbf{\delta W = - P_{ext}\, \delta V = - P \delta V}$$

avec P la pression à l'intérieur du système ;
le processus est également réversible.

Ceci a pour conséquence directe :

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

Travail dans le cas d'une transformation réversible isotherme

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 28 pages.

8- Chaleur et enthalpie H

a- *Expression de la chaleur à volume constant*

$$\mathbf{dU = \delta Q + \delta W + \delta W_e}$$

avec δW 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 :

$$\mathbf{dU = \delta Q_V}$$

soit $\mathbf{\Delta U = \int \delta q = Q_V}$

Application à la calorimétrie :

$$\mathbf{Q_V = C_V.\Delta T}$$

avec C_V **capacité thermique à volume constant** du système
le transfert thermique étant dû à une transformation ayant lieu à volume constant
et à composition chimique constant

Rappel :

On définit la ***capacité thermique à volume constant*** C_V ($J.mol^{-1}$) :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,n}$$

b- *Expression de la chaleur à pression constante : fonction d'état enthalpie H*

Enthalpie : l'enthalpie H est une fonction d'état extensive définie selon :

$$\mathbf{H = U + PV}$$

avec P pression qui règne à l'intérieur du système;

Remarque :

Du point de vue mathématique, il s'agit d'une ***transformée de Legendre*** de U. En effet, U dépend de l'entropie S, du volume V, et des quantités de matière n. H dépend de l'entropie S, des quantités de matière n et de la pression P.

c- *Expression différentielle de l'enthalpie H :*

$$dH = dU + d(PV) = \delta Q + \delta W_e - P\delta V + V\delta P + P\delta V$$

soit $\mathbf{dH = \delta Q + \delta W_e + V\,\delta P}$

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

$$dH = \delta Q_P$$

soit $\mathbf{\Delta H = \int \delta Q = Q_p}$

Application à la calorimétrie :

$$\mathbf{Q_p = C_p.\Delta T}$$

avec C_p **capacité thermique à pression constante** du système supposée indépendante de T
le transfert thermique étant dû à une transformation où la température varie
et ayant lieu à pression constante et à composition chimique constant

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 28 pages.

Rappel :

On définit la ***capacité thermique à volume constant*** C_p :

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,n}$$

c- Relation entre ΔU et ΔH

- ***Pour un gaz parfait :***

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + RT\,\Delta n_{gaz}$$

pour une transformation isotherme

Δn_{gaz} variation de quantité der matière en gaz parfait

- ***Pour les solides et les liquides :***

$$\Delta U \approx \Delta H$$

(sauf pour les gaz)

car Δ(PV) pour les solides et les liquides est négligeable

III- Thermochimie

1- Etat standard d'une substance

a- Définition

L'***état standard*** d'une espèce chimique est l'état défini à une température donnée, quel que soit l'état physique de cette espèce chimique sous une pression P°, dite ***standard***, conventionnellement fixée à 1 bar ou 10^5 Pa.

b- Etat standard d'un gaz

L'état standard d'un ***constituant gazeux*** à la température T, pur ou dans un mélange, est l'état du ***gaz parfait pur associé***, à la même température T et sous la pression standard P°.

c- Etat standard d'un solide ou d'un liquide

L'état standard d'un ***constituant dans un 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°.

d- Etat standard d'un soluté

L'état standard d'un ***soluté*** est un état ***infiniment dilué***, à une ***activité de 1*** (soit une concentration standard c°=1 $mol.L^{-1}$ ou c°=1 $mol.m^{-3}$). L'***état standard d'un soluté*** est un état ***purement hypothétique***, le soluté ne pouvant être infiniment dilué, à une concentration c° (qui n'est pas une concentration d'une solution infiniment diluée !).

Remarque :

On définit l'***énergie interne U°*** et l'***enthalpie H° standard*** comme étant les aleurs 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° d'après les lois de Joule :

$$U(T, V, n_1, n_2, ..., n_i) \approx U° = \sum n_i\, U°_{i,m}(T)$$

et

$$H(T, p, n_1, n_2, ..., n_i) \approx H° = \sum n_i\, H°_{i,m}(T)$$

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 28 pages.