

Introduction à la thermodynamique chimique

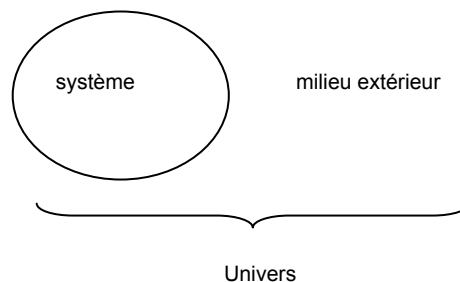
La thermodynamique est une science récente (début 19^{ème} siècle) qui a pour but l'étude des formes d'énergie et de leurs transformations notamment transformations de chaleur en travail et vice versa. Elle a été développée à l'origine par des physiciens et ingénieurs dans le but d'augmenter l'efficacité des machines à vapeur. Elle s'est avérée très importante en chimie car elle s'intéresse au bilan énergétique des réactions chimiques (ex réaction de combustion dans les moteurs, réaction d'oxydoréduction dans les piles, accumulateurs...). Elle joue aussi un rôle important en biologie (fonctionnement des cellules...). Quelques grands noms : Nicolas Sadi Carnot (1796-1832), James Joule (1818-1889), William Thomson devenu plus tard Lord Kelvin (1824-1907), Rudolf Clausius (1822-1888), Willard Gibbs (1839-1903), Ludwig Boltzmann (1844-1906)....

I - Notion de système

1) Définition

Système : ensemble d'objets ou de substances qui appartiennent à un domaine de l'espace. Ce qui n'est pas le système constitue le **milieu extérieur**.

L'ensemble du système et du milieu extérieur constitue l'**univers**.



2) Description du système

a) Paramètres d'état :

L'état d'un système est décrit par la connaissance d'un petit nombre de grandeurs macroscopiques appelées paramètres d'état ex T, P, V, n... Certains de ces paramètres ne sont pas indépendants mais peuvent être reliés par une ou plusieurs équations d'états.

Ex : l'équation d'état des gaz parfaits : $PV = nRT$

Avec R : constante des gaz parfaits = $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

P : pression à l'intérieur du système en Pascal (Pa)

V : volume du système en mètre cube (m^3)

T : température du système en Kelvin (K)

n : nombre de moles de gaz du système en moles (mol)

Rq :

- conditions normales de température et pression (CNTP) $P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ à 0°C on peut calculer $V_{\text{molaire}} = 22,4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$
- $1 \text{ bar} = 1 \text{ atm} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg}$
- $0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$

b) Paramètres intensifs et extensifs :

Un paramètre extensif est proportionnelle à la quantité de matière. Il est défini pour l'ensemble du système. Exemples : V, masse, quantité de matière, charge électrique...

Un paramètre intensif est défini en chaque point d'un système et est indépendant de la quantité de matière. Exemples : T, P...

c) Phase d'un système :

Phase : système dont l'aspect est le même en tout point. On distingue les phases : liquide (l), solide (s) et gazeuse (g).

Rq :

- Les gaz sont miscibles en toute proportion et un mélange de gaz constitue une phase unique.
- Différent chez les liquides qui peuvent être miscibles ou non (ex eau /alcool, huile/ eau) ; si deux liquides ne sont pas miscibles, on distinguera donc deux phases liquides.
- Si le système est constitué d'une seule phase, on parle de système homogène sinon d'un système hétérogène.

d) Composition d'un système :

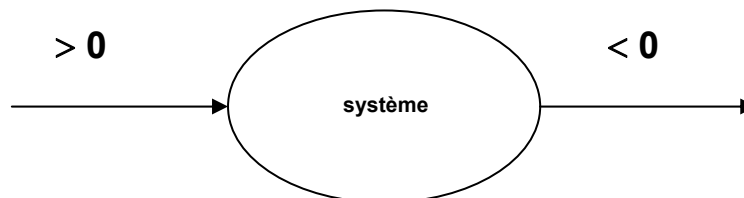
Décrite par :

- n_i : nombre de moles (mol)
- $x_i = n_i / \sum n_i$ fraction molaire
- $C_i = n_i / V$ concentration molaire
- $w_i = m_i / \sum m_i$ fraction massique

Rq: cas des gaz : pression partielle $P_i = n_i RT / V$; $P_i = x_i P$; $\sum P_i = P$ si mélange idéal de gaz.

3) Transferts possibles entre le système et le milieu extérieur

- Différents types de transferts
 - **transfert d'énergie** sous forme de chaleur notée **Q** ou sous forme de travail mécanique noté **W** ou de travail électrique noté **W'**. Q, W et W' s'expriment en joule (J).
 - **transfert de matière**.
- Convention
 - Les quantités** (énergie, matière) **reçues par le système** sont comptées **positivement**.
 - Les quantités cédées au milieu extérieur** sont comptées **négativement**.



4) Différents types de systèmes.

Selon la nature de la frontière entre le système et le milieu extérieur, on distingue différents systèmes :

- système **fermé** : il n'échange pas de matière avec l'extérieur ; exemple : réacteur clos, montage à reflux.
- système **isolé** : aucun transfert avec l'extérieur (ni d'énergie, ni de matière) exemple : ampoule scellée (isolée thermiquement), univers
- système **ouvert** : il échange de la matière et de l'énergie avec l'extérieur ; exemple : une cellule vivante, ballon de distillation.

Système	Nature des transferts		Exemples
	Energie	Matière	
Isolé	Non	Non	Univers
Fermé	Oui	Non	Montage à reflux
Ouvert	Oui	Oui	Ballon d'un montage à distiller

5) Equilibre d'un système

Un système est en équilibre s'il ne subit aucune évolution en fonction du temps lorsque les actions extérieures ne varient pas et lorsqu'il n'y a aucun transfert (matière énergie) entre le système et le milieu extérieur.

Equilibre thermique (T constante), équilibre mécanique (P constante), équilibre chimique (composition constante), équilibre électrique (potentiel constant).

Le passage d'un état d'équilibre à un autre est un déplacement d'équilibre.

6) Transformation d'un système

- Un système subit une transformation lorsqu'il passe d'un état 1 à un état 2. Si transformation à pression constante : isobare ; si transformation à T constante : isotherme, ; si transformation à volume constant : isochore.
- Transformation réversible : transformation théorique constituée d'une suite d'états d'équilibre et telle que si elle est réalisée en sens opposée, le système repasse par les mêmes états d'équilibre que dans le sens direct. Ceci est un modèle (n'existe pas réellement) ; c'est le cas limite où la transformation resterait toujours près de l'état d'équilibre soit une transformation infiniment lente.
- Transformation irréversible : transformation non réversible ; toute transformation réelle est irréversible.
- Transformation renversible : état 1 = état 2 Si en faisant varier certaines contraintes, on fait subir à un système une transformation entre un état 1 et un état 2 et si en inversant le sens des variations de ces contraintes, on peut réaliser la transformation inverse. Ex estérification vue en TP Semestre 1

II - La réaction chimique

1. Définition

Il s'agit d'une transformation au cours de laquelle un certain nombre de constituants initiaux appelés **réactifs** donnent dans l'état final des **produits**. Des liaisons inter atomiques sont rompues au niveau des réactifs pendant que de nouvelles apparaissent au sein des produits.

Rq : s'il s'agit d'un changement d'état physique, on parle de transformation physique.

2. Equation-bilan

Notation générale : $\sum_i \nu_i A_i$ Avec $\nu_i > 0$ si produits et $\nu_i < 0$ si réactifs

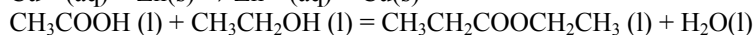
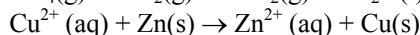
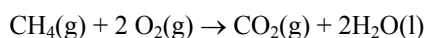
Une équation-bilan traduit la conservation qualitative et quantitative des éléments chimiques.

Les nombres ν_i sont les coefficients stœchiométriques.

Si les proportions des réactifs correspondent aux coefficients ν_i , on dit que la réaction est dans les proportions stœchiométriques.

Il faut préciser l'état physique des espèces mises en jeu: solide (s), liquide (l), gaz(g), solution aqueuse (aq).

Exemples :



3. Avancement d'une réaction

Notation ξ

$$\xi = [n(\text{A}_k) - n_0(\text{A}_k)] / \nu_k = - [n(\text{A}_i) - n_0(\text{A}_i)] / \nu_i$$

$$d\xi = dn_{\text{A}_k} / \nu_k = - dn_{\text{A}_i} / \nu_i$$

ξ s'exprime en mole(s).

ξ dépend de l'écriture de l'équation-bilan.

4. Réaction totale ou limitée ; taux d'avancement (rappel du premier semestre)

- Réaction totale :

Quand une réaction est totale : le réactif qui disparaît complètement est appelé **réactif limitant**.

Quand une réaction totale est faite dans les proportions stœchiométriques, tous les réactifs disparaissent à l'issue de la réaction.

- Taux d'avancement :

Il est calculé par rapport au réactif limitant . Par définition, le taux d'avancement noté τ est égal au rapport de la quantité du réactif limitant ayant réagi à sa quantité initiale :

$$\tau = 0 \text{ au début de la réaction}$$

$$\tau = 1 \text{ à la fin d'une réaction totale}$$

$$\tau < 1 \text{ à la fin d'une réaction limitée}$$

III - Aspects énergétiques d'une réaction chimique

Les réactions chimiques mettent en jeu de l'énergie sous forme de chaleur Q , de travail mécanique de la pression extérieur W ou autre W' (électrique/ exemple).

1. La chaleur (énergie thermique)

Un système en évolution chimique est le siège de phénomènes thermiques et peut (ou non) échanger de la chaleur avec l'extérieur.

a ; Effets physiques de la chaleur

Un apport de chaleur se traduit par un échauffement (élévation de température) ou un changement d'état physique : fusion, vaporisation, sublimation.

Une soustraction de chaleur se traduit par un refroidissement (abaissement de température) ou changement d'état physique : solidification, liquéfaction, condensation.

b : Expression des quantités de chaleur

- Si modification de température :

Pour une petite transformation $\delta Q =$ quantité de chaleur reçue par le système, que ce soit un échauffement ou un refroidissement :

$$\delta Q = C dT$$

dT représente l'accroissement de température

C la capacité calorifique en $J.K^{-1}$.

δQ est appelé chaleur élémentaire (en Joule).

- Si changement de phase :

$$\delta Q = nL$$

L représente la chaleur de changement d'état en $J.mol^{-1}$ et n le nombre de moles transformées.

c : Signe de Q

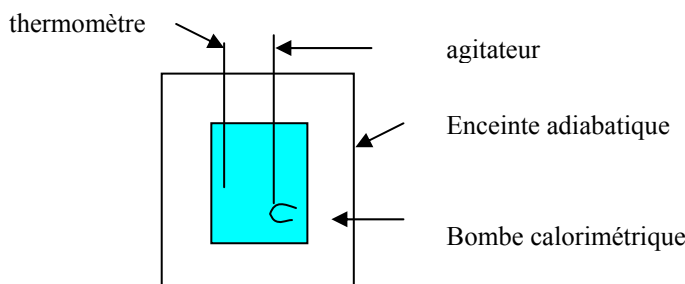
$Q < 0$ le système libère de la chaleur ; la réaction est dite **exothermique** (ex NaOH dans l'eau).

$Q > 0$ le système gagne de la chaleur ; la réaction est dite **endothermique** (ex : KNO_3 dans l'eau).

$Q = 0$ pas d'échange avec l'extérieur ; la réaction est dite **athermique** (équilibre d'estérification).

d : Mesure de quantité de chaleur : la calorimétrie

- Schéma d'un calorimètre



- Recherche de la masse équivalente en eau d'un calorimètre ou de sa capacité calorifique

2. Le travail mécanique de la pression extérieure

Les réactions se produisent la plupart du temps à la pression atmosphérique.

Pression atmosphérique (normale) = $101300 \text{ Pa} \approx 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$.

Très souvent, $P_{\text{ext}} =$ pression atmosphérique.

a : Expression du travail reçu par le système

Pour une petite transformation :

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

en Joule si P_{ext} en Pa et dV en m^3 . δW est appelé travail élémentaire.

Il n'y a échange de travail entre le système et le milieu extérieur que si le volume du système varie : $\Delta V \neq 0$.

Ce travail est à prendre en considération dans le cas des gaz ; il peut être négligé pour les solides ou les liquides.

b : Exemples de calculs

Si une transformation se fait à pression extérieure constante, le travail s'exprime par : $W = -P_{\text{ext}}(V_f - V_i)$

Cas général d'une transformation quelconque: $W = - \int P.dV$

Le résultat dépend de la variation de la pression.