

CHIMIE GÉNÉRALE

THERMOCHIMIE : 1^{ER} ET 2^{ÈME} PRINCIPE

1. Définitions

La thermochimie est l'étude des chaleurs de réaction. Les seuls échanges énergétiques entre un système chimique et le milieu extérieur sont, en thermochimie, des quantités de chaleur (Q) et le travail volumique (W).

Convention de signe : L'énergie échangée entre un système et le milieu extérieur est comptée positivement lorsqu'elle est reçue par le système.

Système ouvert : permet des échanges d'énergie et de matière avec le milieu extérieur.

fermé : permet seulement des échanges d'énergie avec le milieu extérieur.

isolé : aucun échange avec le milieu extérieur.

Transformation isochore : transformation à V constant.

isobare : transformation à P constant.

isotherme : transformation à T constant.

adiabatique : transformation pour laquelle $Q = 0$.

État standard : $P = 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar} \# 1 \text{ atm}$; $T = 298 \text{ K} = 25 \text{ °C}$; $[c] = 1 \text{ mol.l}^{-1}$ ($\text{pH} = 0$)

État standard biologique : $T = 310 \text{ K} = 37 \text{ °C}$ (ou $T = 298 \text{ K} = 25 \text{ °C}$) ; $\text{pH} = 7$

2. 1^{er} principe (appliquer à un gaz parfait)

Loi des gaz parfaits : $PV = nRT$ avec $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \# 2 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Travail : $W = -P_{\text{ext}}.dV$

Chaleur : $Q = C_v.dT + P.dV = C_p.dT - V.dP$

Énergie interne : $dU = W + Q = C_v.dT$

Enthalpie : $H = U + PV$

Transformation :

à V cst : $U = Q_v = C_v.dT$

à P cst : $H = Q_p = C_p.dT$

à T cst : $U = 0$

à V et P cst : $U = H$

Réaction exothermique : $H < 0$

Réaction endothermique : $H > 0$

Des relations précédentes, on en déduit : Relation de Mayer : $C_p - C_v = R$

et Formule de Kirchhoff : $\frac{d(H)}{dT} = C_p(\text{final}) - C_p(\text{initial})$ $\frac{d(U)}{dT} = C_v(\text{final}) - C_v(\text{initial})$

H ne dépend pas du chemin suivi :

$$H_{1-3} = H_{1-2} + H_{2-3}$$



Loi de Hess : $H_{\text{réaction}} = H_{\text{formation des produits}} - H_{\text{formation des réactifs}}$

3. 2^{ème} principe

Entropie : $dS = dS_{\text{ext}} + dS_{\text{int}}$

dS_{ext} : échange de chaleur avec le milieu extérieur : $dS_{\text{ext}} = \frac{Q}{T}$

dS_{int} : génération d'entropie à l'intérieur du système : pour une transformation réversible $dS_{\text{int}} = 0$
pour une transformation irréversible $dS_{\text{int}} > 0$

donc pour une transformation réversible : $dS = \frac{Q_{\text{rev}}}{T}$

et pour une transformation irréversible : $dS > \frac{Q_{\text{irrev}}}{T}$

4. Loi de Nernst (3^{ème} principe)

S tend vers 0 quand T tend vers 0, et on a $S = 0$ à $T = 0$

Enthalpie libre : $G = H - TS$

$$G = H - T \cdot S$$

Réaction spontanée si $G < 0$

A l'équilibre $G = 0$

$$dG = dH - d(TS) = dU + d(PV) - d(TS) = -P \cdot dV + T \cdot dS + d(PV) - d(TS) = V \cdot dP - S \cdot dT$$

$$\left. \frac{\partial G}{\partial P} \right|_T = V \quad \text{et} \quad \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_P = -S$$