

La Thermodynamique-  
Thermochimie  
\*Séance N°1\*

## 1. OBJECTIFS DE LA THERMODYNAMIQUE.

La thermodynamique repose sur deux notions, **l'énergie et l'entropie**, introduites à l'aide de deux principes qui sont des affirmations déduites de l'expérience.

### 1.1. Premier principe.

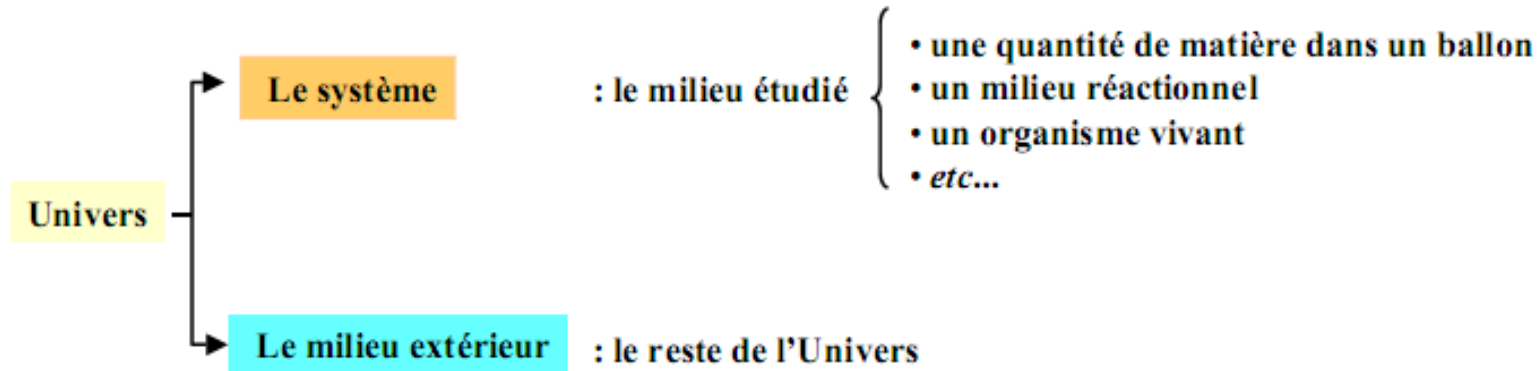
- Etudier les transferts d'énergie, chaleur ( $Q$ ) et travail ( $W$ ), au cours des réactions chimiques.
- Déterminer  $Q$  et  $W$  dans des conditions données.

### 1.2. Deuxième principe.

- Prévoir l'évolution d'une transformation de la matière.

## 2. DEFINITIONS.

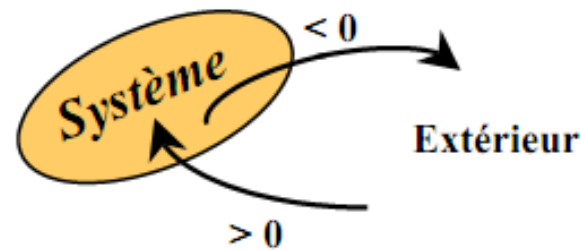
### 2.1. Notion de système en thermodynamique.



2.2. • **Système fermé**  $\Rightarrow$  aucun échange de matière avec l'extérieur, échange d'énergie possible.

• **Système isolé**  $\Rightarrow$  aucun échange avec l'extérieur (*ni matière; ni énergie*).

### 2.3. Convention de signe.



- l'énergie reçue par le système est positive
- l'énergie fournie par le système est négative

## 2.4. Etat d'un système.

Un système est caractérisé par des variables d'état :  $P$ ,  $V$ ,  $T$ , nombre de moles  $n$ , densité  $d$ , etc...

- variables extensives  $\Rightarrow$  proportionnelles à la quantité de matière ( $V$ ,  $m$ , énergie ...)
- variables intensives  $\Rightarrow$  indépendantes de la quantité de matière ( $P$ ,  $T$ ,  $d$  ...)

Etat d'équilibre thermodynamique  $\Rightarrow$  les variables d'état sont invariables (constantes) en tout point du système.

## 2.5. Transformation d'un système.



Transformation isotherme : se fait à  $T = \text{cte}$   
" isobare : se fait à  $P = \text{cte}$   
" isochoire : se fait à  $V = \text{cte}$

2.5.1. *Transformation adiabatique* : sans échange de chaleur.

2.5.2. *Transformation réversible*  $\Rightarrow$  le système est à l'équilibre à tout instant du processus.

## CHALEUR OU ENERGIE CALORIFIQUE Q.

### Définition.

La chaleur Q, ou énergie calorifique ou thermique, échangée est l'énergie en mouvement dont l'écoulement se fait d'un milieu chaud vers un milieu de plus basse température.

### Expression.

La chaleur reçue par un système ( $> 0$ ) peut provoquer une variation de sa température. Relation de proportionnalité entre la chaleur reçue  $\delta Q$  et la variation de température  $dT$  :

$$\text{Pour 1 mole : } \delta Q = C dT$$

$$\text{Pour n moles : } \delta Q = n C dT$$

C : capacité calorifique molaire d'une substance = quantité de chaleur qu'il faut fournir à 1 mole d'une substance pour élever sa température de 1 degré.

C s'exprime en  $J.mol^{-1}.K^{-1}$

D'où :  $C = \frac{\partial Q}{\partial T}$  *capacité calorifique molaire*

$C_P = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P$  à P constante
 
 $C_V = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V$  à V constant

$\left. \begin{array}{l} \text{à } P = \text{cte} \longrightarrow Q_P = \int_{T_1}^{T_2} n C_P dT \\ \text{à } V = \text{cte} \longrightarrow Q_V = \int_{T_1}^{T_2} n C_V dT \end{array} \right\}$	Quantité de chaleur nécessaire pour faire varier de $T_1$ à $T_2$ la température de $n$ moles de substance.
---	---

La capacité calorifique molaire  $C_P$  ou  $C_V$  d'un corps pur **change avec la température** suivant une loi de la forme :  $C = a + bT + cT^2 + \dots$

*Exemple* : La capacité calorifique à  $P = \text{cte} = 0,1 \text{ bar}$  de  $\text{CO}_{2(g)}$  est :

$$C_P = 44 + 9.10^{-3}T - 9.10^{+5} \frac{1}{T^2}$$

**Unités de C :  $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$**

**Chaleur spécifique & chaleur latente** : se sont des quantité de chaleur liées aux échanges d'un système avec l'extérieur.

**La chaleur calorifique (ou capacité thermique)** d'un corp pur est la quantité de chaleur nécessaire pour élever sa température de 1 K (kelvin).

**La capacité calorifique molaire** d'un corps pur est fonction de la température.

**La chaleur latente** est l'énergie calorifique échangée avec le milieu extérieur correspondant à un changement d'état physique : fusion, ébullition,,,,,

Le corps absorbe de la chaleur mais la température reste constante pendant toute la durée de la transformation physique.

**Chaleur latente de fusion : solide ==liquide ;  $L_f$  ou  $\Delta H_f$**

**Chaleur latente de vaporisation : liquide ==gaz ;  $L_v$  ou  $\Delta H_v$**

**Chaleur latente de sublimation : solide ==gaz ;  $L_s$  ou  $\Delta H_s$**

## **Transformation adiabatique :**

C'est une transformation ne faisant intervenir aucun échange de chaleur entre le système et le milieu extérieur :  $Q = 0 \Rightarrow \Delta U = W$

## **Calorimétrie :**

La calorimétrie est une technique physico-chimique qui a pour objet de mesurer la quantité de chaleur transférée à une certaine quantité d'eau lors de diverses réactions chimiques.

Un calorimètre est une enceinte calorifugée (isolée thermiquement de l'extérieur). On peut calculer l'énergie thermique gagnée ou perdue par une substance lorsqu'elle subit un changement de température en utilisant l'équation suivante :

$$\Delta Q = m \cdot C \cdot \Delta T \quad \text{ou} \quad \Delta Q = n \cdot C \cdot \Delta T$$

**C** : chaleur massique de la substance (  $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  ) ou capacité thermique molaire (  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  )

**Exercice :**

1/ Un calorimètre contient 95 g d'eau à 20°C. On y ajoute 71 g d'eau à 50 °C. la température d'équilibre observée est 31,1 °C. Quelle est la valeur en eau  $\mu$  du calorimètre ?

2/ Ce calorimètre contient maintenant 100 g d'eau à 15 °C, on y plonge un corps métallique pesant 25 g à la température de 95 °C, calculer la chaleur massique  $C_p$  de ce métal sachant que la température à l'équilibre est de 16,7°C. on donne  $C_p$   
(H<sub>2</sub>O,l)=1cal.deg<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>

**Réponses :**

**Exercice :**

**Quelle est la quantité de chaleur nécessaire pour convertir 10 g de glace à -20 °C en vapeur à 110 °C ?**

**on donne :  $C_p(\text{eau, s}) = 2,1 \text{ J.g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  ;  $C_p(\text{eau, l}) = 4,18 \text{ J.g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  ;  $C_p(\text{eau, g}) = 1,85 \text{ J.g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  ;  $L_f = 334 \text{ J.g}^{-1}$  ;  $L_v = 40500 \text{ J.mol}^{-1}$**