

La Thermodynamique-
Thermochimie
* Séance N° 2*

6. PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE.

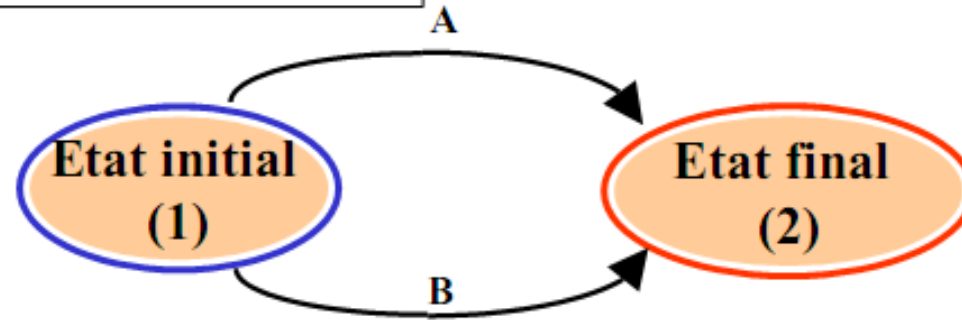
6.1. Energie interne U d'un système.

U = somme de toutes les énergies du système (*chaleur, travail, ...*).

En thermodynamique, on ne peut pas calculer U. On peut seulement calculer sa variation ΔU .

$$dU = \delta Q + \delta W \quad \Rightarrow \quad \Delta U = Q + W$$

• 1^{er} énoncé : U est une fonction d'état



$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_A + W_A = Q_B + W_B$$

Q : Chaleur mise en jeu au cours de la transformation $1 \rightarrow 2$

W : Travail mis en jeu au cours de la transformation $1 \rightarrow 2$

ΔU ne dépend que des états initial et final et non du chemin parcouru.

6.2. 2^{ème} énoncé du 1^{er} principe : « *principe de conservation de l'énergie* ».

- Pour un système **isolé** qui évolue de l'état 1 à l'état 2 (pas d'échange de chaleur et de travail avec le milieu extérieur) :

$$U_1 = U_2 \quad \Rightarrow \quad \boxed{\Delta U = 0 \Rightarrow Q + W = 0}$$

- Pour une transformation cyclique (qui ramène le système à son état initial : $1 \rightarrow 2 \rightarrow 1$) :

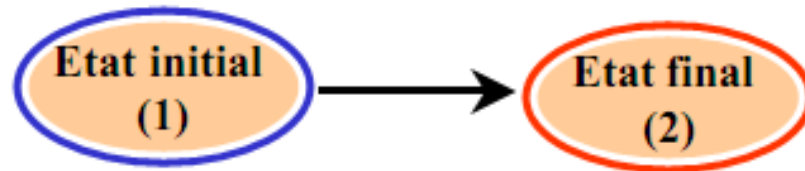
$$\boxed{Q = 0 \text{ et } W = 0 \\ \Rightarrow \Delta U = 0}$$

- L'Univers est un système **isolé** (puisque'il n'existe pas de milieu extérieur) :

$$\boxed{U_{\text{univers}} = \text{constante} \\ \Rightarrow \Delta U_{\text{univers}} = 0}$$

: Enoncé 2 du 1^{er} principe

6.4.2. Transformation à $P = cte$ (c'est le cas dans la plupart des réactions chimiques).



$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_P - \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad (P = cte)$$

$$U_2 - U_1 = Q_P - P[V_2 - V_1]$$

$$\text{D'où : } Q_P = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

On introduit une nouvelle fonction appelée « **Enthalpie** » : **H**

$$H = U + PV \Rightarrow Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H$$

La chaleur échangée lors d'une transformation à pression constante
 $Q_P = \Delta H =$ variation d'enthalpie

$$Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H \begin{cases} \Delta H < 0 : \text{exothermique} \\ \Delta H > 0 : \text{endothermique} \end{cases}$$

Transformation à température constante-Loi de Joule

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} P \, dV$$

Si le gaz est parfait : $PV = nRT \Rightarrow P = nRT/V$

Il s'ensuit : $W = -nRT \int dV/V$ d'où $W = nRT \ln V_1/V_2$

$T = \text{constante} \Rightarrow \Delta U = 0$

$W + Q = 0 \Rightarrow Q = -W = nRT \ln V_2/V_1$

6.5. Relation entre ΔH et ΔU (ou entre Q_p et Q_v).



$$H_1 = U_1 + P_1 V_1 \quad (1)$$

$$H_2 = U_2 + P_2 V_2 \quad (2)$$

$$(2) - (1) : H_2 - H_1 = (U_2 - U_1) + (P_2 V_2 - P_1 V_1)$$

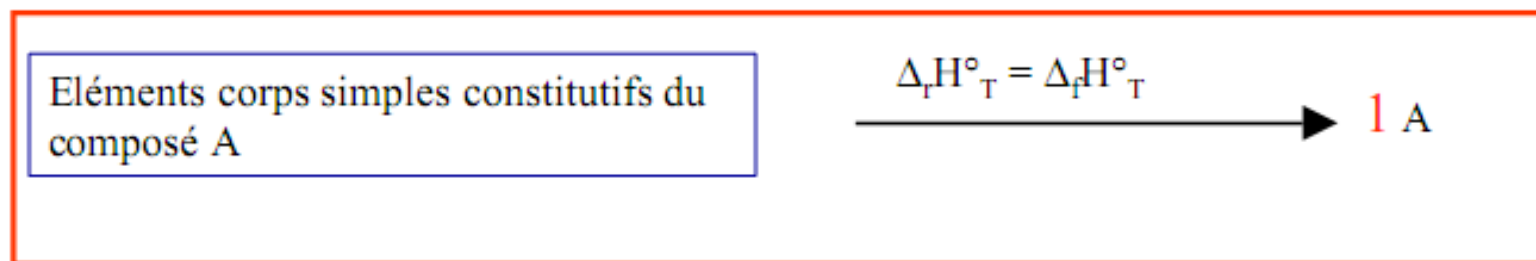
$$\Delta H = \Delta U + \Delta (PV)$$

Pour les réactions chimiques en phases condensées (liquides ou solides), en général : $\Delta(PV) = P_2 V_2 - P_1 V_1 \sim 0$

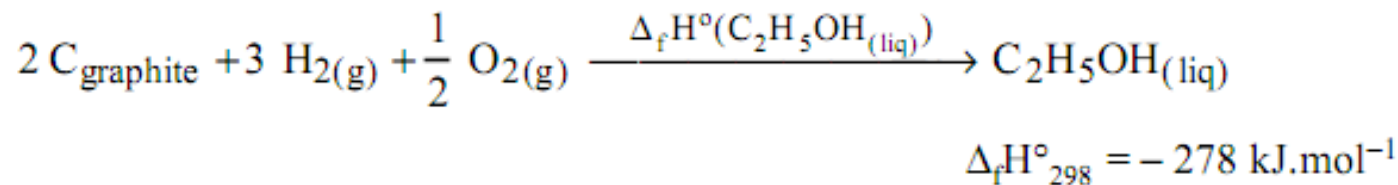
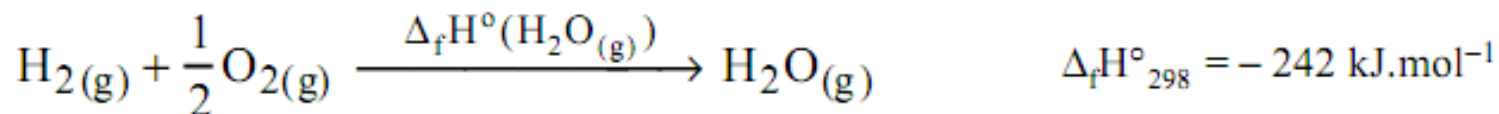
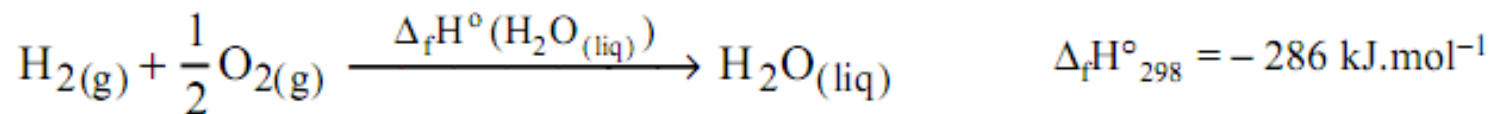
$$\Rightarrow \Delta H = \Delta U \quad \text{ou} \quad Q_p = Q_v$$

7.4. Enthalpie standard de formation : $\Delta_f H^\circ_T$ (kJ.mol⁻¹).

- L'enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ_T$ d'un composé A est la variation d'enthalpie de la **réaction de formation standard**, à **P = 1 bar**, de ce composé à partir de ses éléments corps simples pris dans leur état le plus stable.

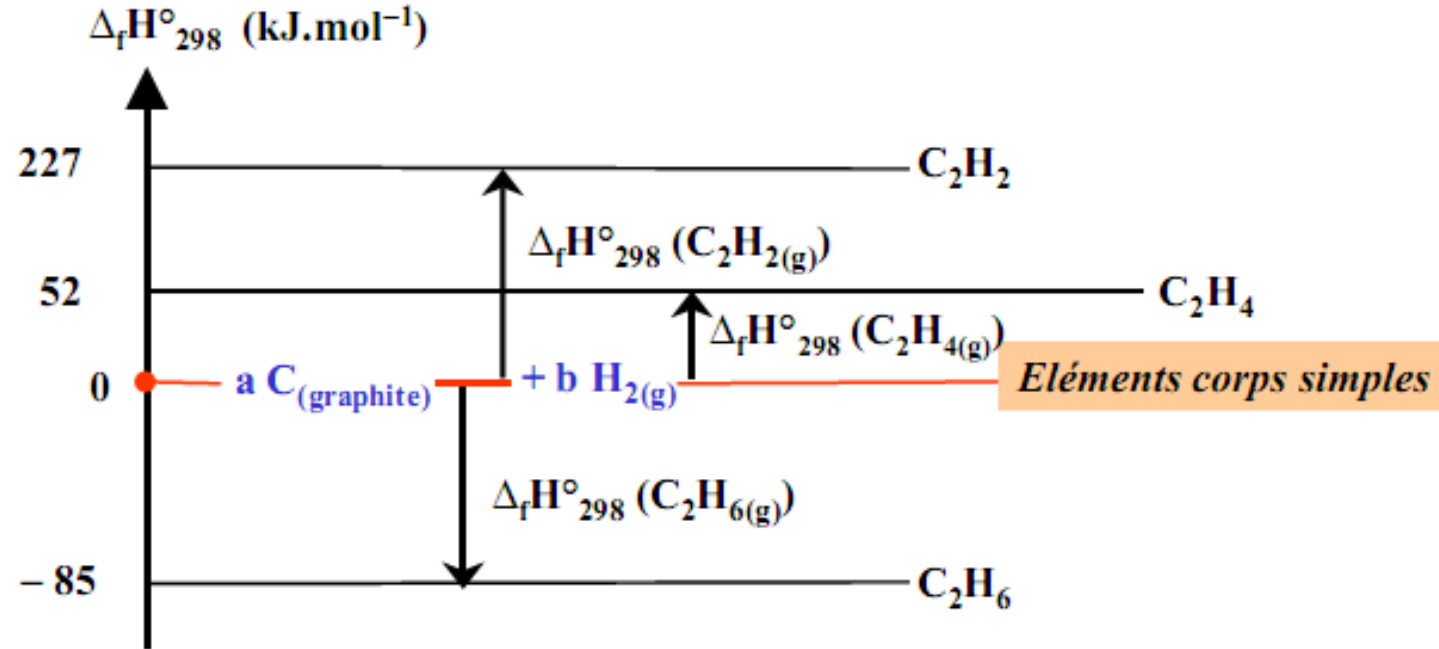


Exemples :



- L'enthalpie standard de formation d'un composé permet de comparer la stabilité de ce composé par rapport à ses éléments corps simples.

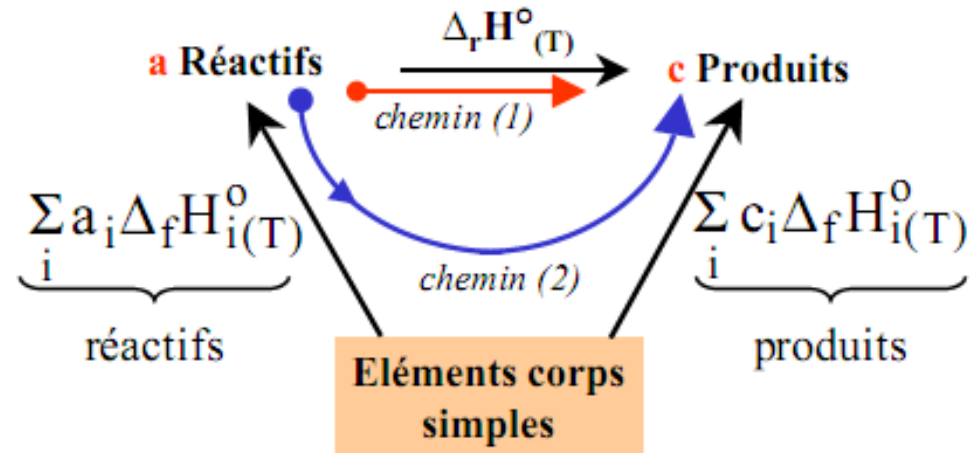
Exemple :



	$\text{C}_2\text{H}_{6(\text{g})}$	$\text{C}_2\text{H}_{4(\text{g})}$	$\text{C}_2\text{H}_{2(\text{g})}$
$\Delta_f H^\circ_{298}$	- 85	52	227

➡ L'éthane C_2H_6 est plus stable que C_2H_4 et C_2H_2

7.5. Calcul des enthalpies standard de réaction $\Delta_r H^\circ(T)$ à partir des enthalpies standard de formation.

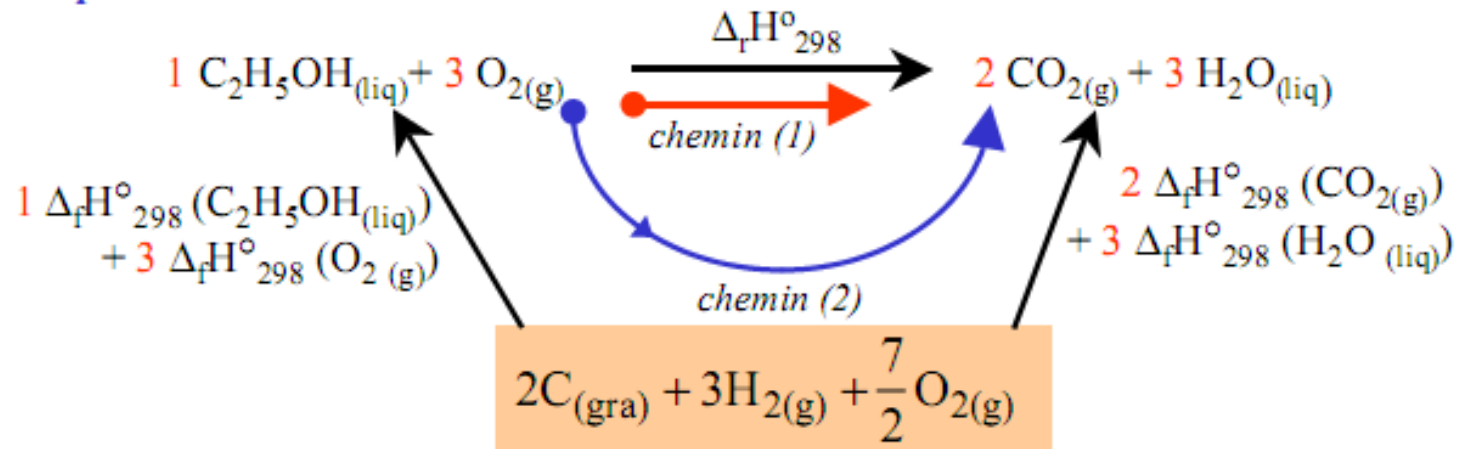


Loi de Hess : L'enthalpie d'une réaction est égale à la somme des enthalpies de formation des produits diminuée de la somme des enthalpies de formation des réactifs.

$$\Delta_r H^\circ(T) = \sum_i c_i \Delta_f H_i^\circ(T) - \sum_i a_i \Delta_f H_i^\circ(T) = \sum_k v_k \Delta_f H_k^\circ(T)$$

Attention : a et c : coefficients stœchiométriques (toujours positifs)
v : nombres stœchiométriques :
- négatifs pour les réactifs
- positifs pour les produits

Exemple : On considère la réaction suivante réalisée dans les conditions standard à 298 K :



H est une fonction d'état ; $\Delta_r H^\circ_{298}$ ne dépend pas du chemin suivi

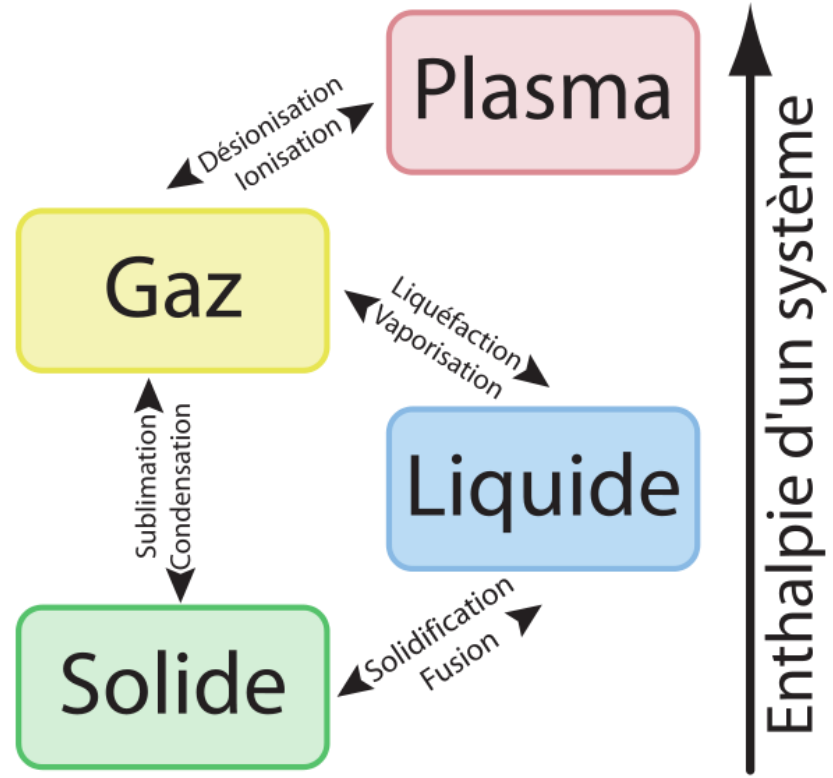
$$\Delta_r H^\circ_{(T) \text{ chemin (1)}} = \Delta_r H^\circ_{(T) \text{ chemin (2)}} \Rightarrow \Delta_r H^\circ_{(T)} = \sum_i c_i \Delta_f H^\circ_{i(T)} - \sum_i a_i \Delta_f H^\circ_{i(T)}$$

$$\Delta_r H^\circ_{298} = [2 \Delta_f H^\circ_{298}(\text{CO}_{2(\text{g})}) + 3 \Delta_f H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})})] - [1 \Delta_f H^\circ_{298}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{liq})}) + 3 \Delta_f H^\circ_{298}(\text{O}_{2(\text{g})})]$$

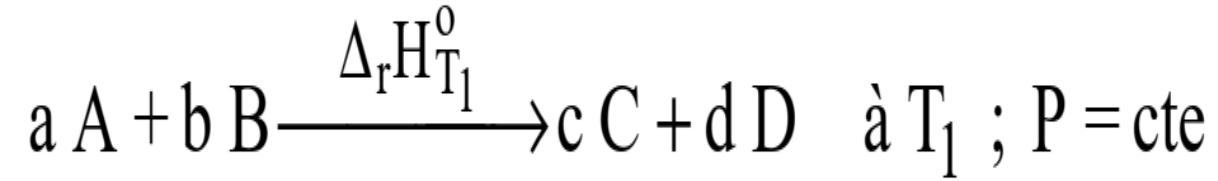
$$\Delta_r H^\circ_{(T)} = \sum_k \nu_k \Delta_f H^\circ_{k(T)}$$

$$\Delta_r H^\circ_{298} = 2(-394) + 3(-286) - 1(-278) - 3(0) = -1368 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

	$\Delta_f H^\circ_T$
C _(graphite)	0
H _{2(g)}	0
O _{2(g)}	0
Cl _{2(g)}	0
Cu _(s)	0

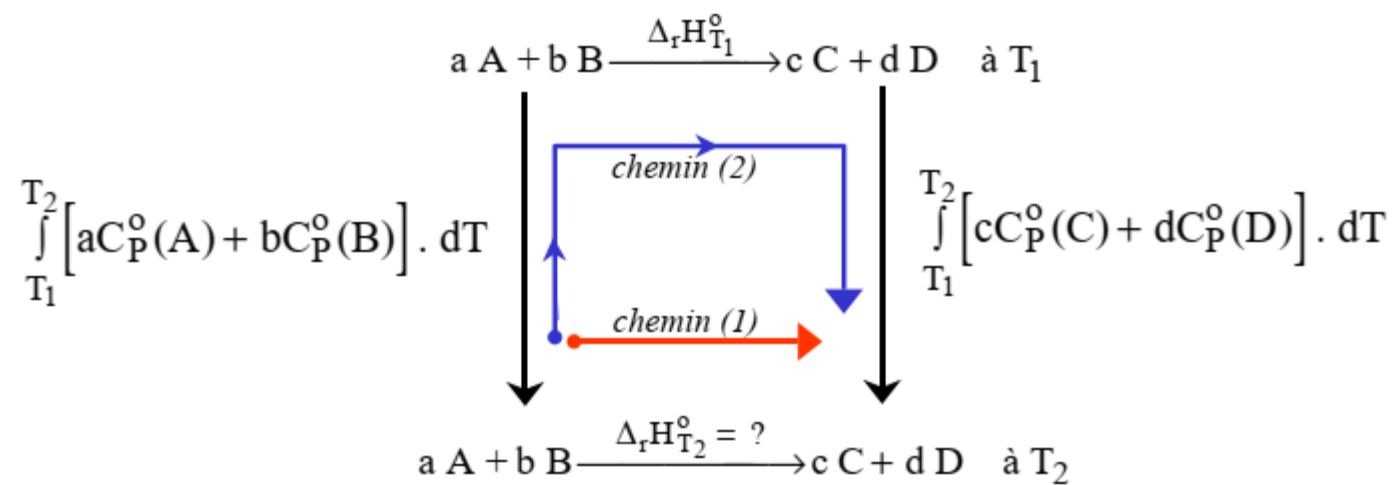


9. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LES ENTHALPIES DE REACTION (Loi de Kirchhoff).



On cherche à calculer $\Delta_r H_{T_2}^0$ de la même réaction à la température T_2 ($T_2 \neq T_1$), les autres paramètres (pression, états physiques) restant constants.

Construction d'un cycle :



$$\Delta_r \mathbf{H}^\circ_{\text{chemin1}} = \Delta_r \mathbf{H}^\circ_{\text{chemin2}}$$

$$\underline{D'où} : \Delta_r H_{T_2}^\circ = - \int_{T_1}^{T_2} [aC_P^\circ(A) + bC_P^\circ(B)] dT + \Delta_r H_{T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} [cC_P^\circ(C) + dC_P^\circ(D)] dT$$

$$\Delta_r H_{T_2}^\circ = \Delta_r H_{T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \{ [cC_P^\circ(C) + dC_P^\circ(D)] - [aC_P^\circ(A) + bC_P^\circ(B)] \} dT$$

$$\Delta_r H_{T_2}^\circ = \Delta_r H_{T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \sum_k v_k C_{P,k}^\circ dT$$

Si dans le domaine de température étudié ($T_1 \rightarrow T_2$), les C_P° sont constants \Rightarrow on peut alors écrire :

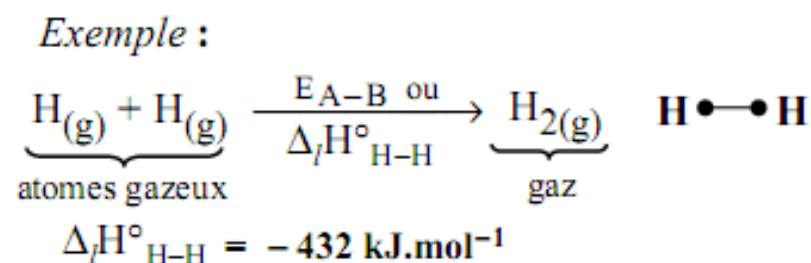
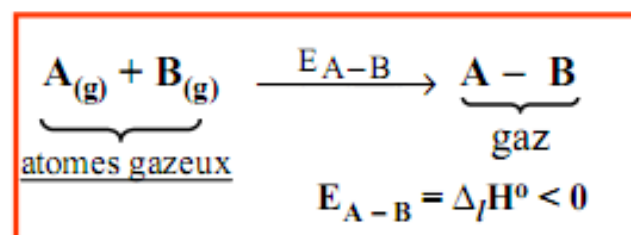
$$\Delta_r H_{T_2}^\circ = \Delta_r H_{T_1}^\circ + \sum_k v_k C_{P,k}^\circ [T_2 - T_1]$$

10. ENERGIE DE LIAISON (COVALENTE).

10.1. Définition.

L'énergie d'une liaison covalente est l'énergie libérée (donc < 0) au cours de la **formation** de cette liaison. Elle correspond à l'enthalpie de formation d'une telle liaison à partir de deux atomes supposés isolés (à l'état gazeux). Elle se note : $\Delta_f H^\circ_T$ dans les conditions standard.

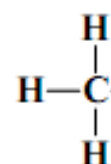
10.2. Molécules diatomiques.



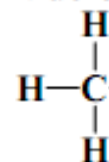
10.3. Molécules polyatomiques.

- L'énergie de liaison de deux atomes A–B dépend de l'environnement de ces atomes.

Ainsi l'énergie de la liaison C–H n'est pas exactement la même dans $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ et dans

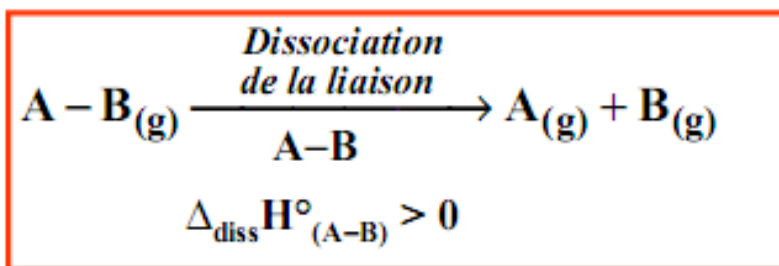
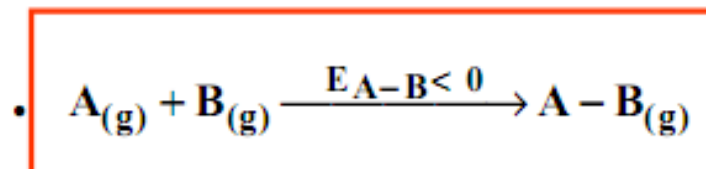


. On utilise alors des tables d'énergies moyennes.



- L'énergie de liaison dépend de l'indice de liaison :

$$E_{(C-C)} = -347 \text{ kJ.mol}^{-1} ; E_{(C=C)} = -612 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

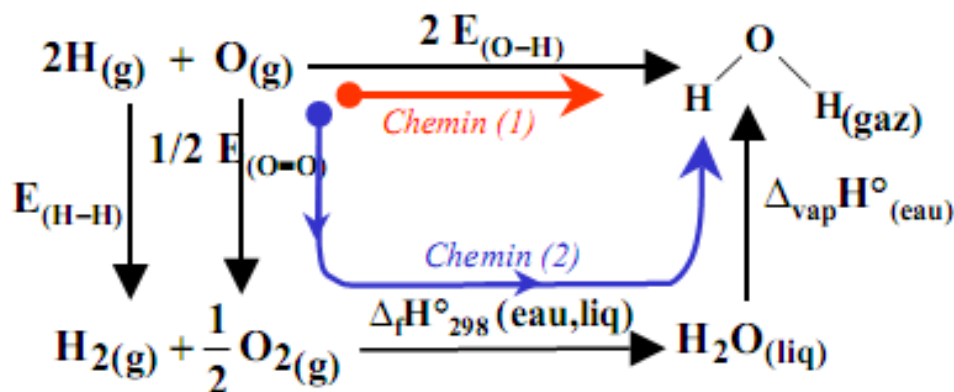


$$E_{A-B} \text{ ou } \Delta_f H^{\circ}_{(A-B)} = -\Delta_{\text{diss}} H^{\circ}_{(A-B)}$$

10.4. Détermination des énergies de liaisons.

On cherche à calculer l'énergie de la liaison OH dans H₂O. On donne à 298 K en kJ.mol⁻¹ :

$$\Delta_f H^{\circ}_{(\text{eau,liq})} = -286 ; \Delta_{\text{vap}} H^{\circ}_{(\text{eau})} = +44 ; E_{(H-H)} = -432 ; E_{(O=O)} = -494$$

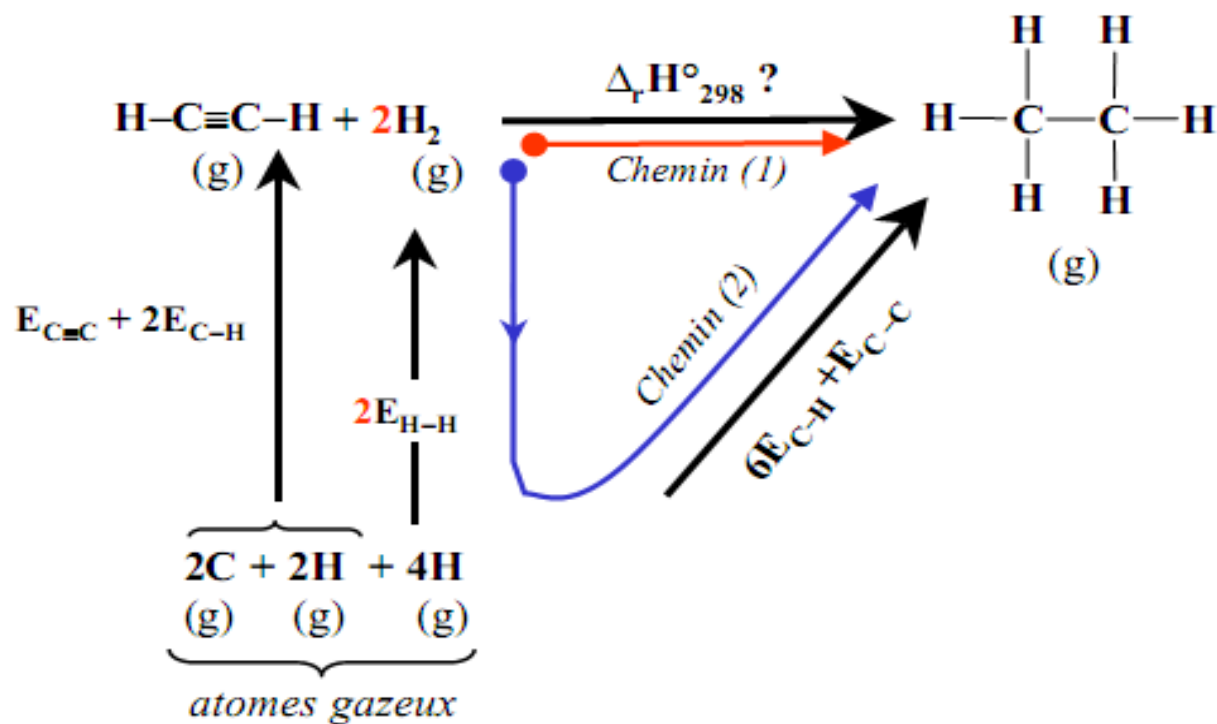


$$2 E_{(O-H)} = E_{(H-H)} + \frac{1}{2} E_{(O=O)} + \Delta_f H^{\circ}_{298(\text{eau,liq})} + \Delta_{\text{vap}} H^{\circ}_{(\text{eau})}$$

$$\Rightarrow E_{(O-H)} = \frac{1}{2} [E_{(H-H)} + \frac{1}{2} E_{(O=O)} + \Delta_f H^{\circ}_{298(\text{eau,liq})} + \Delta_{\text{vap}} H^{\circ}_{(\text{eau})}]$$

$$E_{(O-H)} = \Delta_f H^{\circ}_{(O-H)} = -461 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

10.5. Calcul d'une enthalpie de réaction à partir des énergies de liaisons.



$$\Delta_r H^\circ_{\text{chemin}(1)} = \Delta_r H^\circ_{\text{chemin}(2)}$$

$$\Delta_r H^\circ_{298} = -E_{\text{C}\equiv\text{C}} - 2E_{\text{C-H}} - 2E_{\text{H-H}} + 6E_{\text{C-H}} + E_{\text{C-C}}$$

$$= 4E_{\text{C-H}} + E_{\text{C-C}} - E_{\text{C}\equiv\text{C}} - 2E_{\text{H-H}}$$

$$= 4(-414) + (-347) - (-837) - 2(-432) = -302 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Exercice :

Calculer l'énergie de la liaison C-Cl, connaissant

$$\Delta H_f^\circ(\text{CCl}_4, \text{g}) = -25,5 \text{ kcal.mol}^{-1}.$$

On donne : l'enthalpie de sublimation du graphite :

$$\Delta H_s(\text{C}, \text{s}) = 171,7 \text{ kcal.mol}^{-1}, \text{ ainsi que l'enthalpie de}$$

$$\text{dissociation de Cl}_2 (\text{g}) : \Delta H_d(\text{Cl}_2) = 58 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Réponse : EC-Cl = -78,3 kcal.