

La thermodynamique est la science qui décrit directement les propriétés macroscopiques de corps. Elle repose sur 2 principes : le premier énonce la **conservation de l'énergie**, et le second introduit des restrictions à l'évolution d'un système isolé.

## 1. PREMIER PRINCIPE - ENTHALPIE H

### 11. PRELIMINAIRES

Notion de **système** : ensemble de corps contenus dans une surface fermée, le milieu extérieur est l'ensemble des corps extérieurs à cette surface ; la réunion de ces 2 ensembles définit l'univers.

Un système **ouvert** peut échanger de l'énergie et de la matière avec l'extérieur (ex feu de bois).

Un système **fermé** peut échanger de l'énergie mais pas de matière avec l'extérieur (ex réfrigérateur).

Un système **thermiquement isolé** ne peut pas échanger de l'énergie avec l'extérieur (ex thermos).

Un système **isolé** ne peut échanger ni énergie ni matière avec l'extérieur.

Le système est choisi comme référence.

Une énergie reçue par le système est comptée positivement,

Une énergie fournie par le système est comptée négativement.

### 12. ENONCE DU PREMIER PRINCIPE - ENERGIE INTERNE U

Lors de toutes modifications physiques ou chimiques, la quantité totale d'énergie dans l'univers demeure constante, même si la forme de l'énergie peut être modifiée.

A tout système est associée une fonction d'état U appelée **énergie interne**. Au cours d'une transformation quelconque la variation de U est égale à l'énergie reçue par le système et elle ne dépend que de l'état final et de l'état initial :

$$\Delta U = W + Q$$

W et Q sont respectivement le travail et la quantité de chaleur reçus par le système au cours d'une transformation.

L'énergie se conserve : elle ne peut être ni créée, ni détruite, elle ne peut que se transformer : il existe une équivalence entre les différentes formes d'énergie.

L'énergie interne U caractérise le contenu énergétique de la matière. Elle est égale à la somme de toutes les énergies que possèdent les constituants de la matière :  $E_c$  liées aux mouvements des particules,  $E_p$  liées aux interactions entre ces particules.

#### 121. Chaleur Q

Agitation thermique → choc, collision → répartition de proche en proche (conduction, rayonnement, convection)

L'énergie reçue est comptée positivement, l'énergie perdue est négative.

##### • Avec changement de température

Un corps froid et un corps chaud en présence tendent à égaliser leurs températures, T du corps froid augmente et T du corps chaud diminue.

$$Q = mc\Delta T$$

Q en J, m en kg, c chaleur massique en  $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ ,  $\Delta T$  en K

- **Avec changement d'état**

Sans variation de température : fusion, vaporisation... L'énergie transférée est alors utilisée pour accomplir le travail nécessaire pour vaincre les forces de cohésion et séparer les molécules.

$$Q = \pm mL$$

$Q$  en J,  $m$  en kg,  $L$  chaleur latente en  $\text{J.kg}^{-1}$

## 122. Travail mécanique W

Le système peut échanger du travail avec le milieu extérieur par suite d'une variation de son volume :

## 13. LA FONCTION ENTHALPIE H

- **Transformation à volume constant**

Application du premier principe :  $\Delta U = Q_V - P \cdot \Delta V = Q_V - 0$

La quantité de chaleur échangée dans ces conditions mesure la variation d'énergie interne :

$$Q_V = \Delta U$$

- **Transformation à pression constante**

Application du premier principe :  $\Delta U = Q_P - P \cdot \Delta V \Rightarrow Q_P = \Delta U + P \cdot \Delta V = \Delta(U + PV)$

Dans ces conditions, la quantité de chaleur échangée  $Q_P$  est égale à la variation d'une nouvelle fonction d'état que l'on appelle fonction **enthalpie H**.

$$Q_P = \Delta H \text{ avec } H = U + PV$$

L'enthalpie est donc l'énergie totale d'un système : énergie interne  $U$  (nécessaire pour créer le système) + travail que le système doit exercer contre la pression extérieure pour occuper son volume.

Pour une transformation finie :  $Q = \Delta H = \Delta U + P\Delta V$

## 2. CHALEURS DE REACTION H

Quelques applications concrètes :

- prévision des états finaux des réactions inversibles
- calcul des énergies libérées lors des réactions métaboliques
- calcul du pouvoir calorifique des combustibles
- calcul de la valeur énergétique des aliments

### 21. ENTHALPIES DE REACTION

#### 211. Loi de Hess (1840)

La chaleur produite ou absorbée par une réaction ne dépend que de l'état initial et de l'état final, et non du chemin suivi (par exemple le nombre et la nature des étapes), si celle-ci est effectuée soit à pression constante, soit à volume constant.

Les réactions réelles satisfont presque toujours à l'une de ces 2 conditions, pour une température T donnée :

→ transformation à volume constant : réacteur clos,  $Q_V = \Delta U$

→ transformation à **pression constante** : à la pression atmosphérique,  $Q_P = \Delta H$

Pour les gaz parfaits  $Q_P = Q_V + P\Delta V$

Pour les liquides et les solides, à une pression inférieure à 10 bars :  $Q_P = Q_V$

#### 212. Conventions

➤  $\Delta H$  est donnée à 298 K = 25 °C

➤  $\Delta H < 0$  réaction exothermique (la réaction produit de la chaleur) cas d'une combustion

Exemple : combustion du carbone  $C + O_2 \rightarrow CO_2$   $\Delta H = -395 \text{ kJ.mol}^{-1}$

➤  $\Delta H > 0$  réaction endothermique (la réaction absorbe de la chaleur) cas de la dissolution des cristaux de sucre dans l'eau, cas de la dissociation de l'ion ammonium  $NH_4^+$  dans l'eau pour former du gaz ammoniac  $NH_3$  toxique pour les poissons.

➤ Les  $\Delta H$  correspondent à une quantité déterminée de réactifs consommés ou de produits formés : ces quantités sont celles qui figurent dans l'équation-bilan.

Exemple :  $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2 HCl$   $\Delta H = -184,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$1/2 H_2 + 1/2 Cl_2 \rightarrow HCl$   $\Delta H = -92,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$

➤ Cas des équilibres :  $N_2 + 3 H_2 \rightleftharpoons 2 NH_3$   $\Delta H = -92 \text{ kJ.mol}^{-1}$  réaction de gauche à droite,

pour la réaction inverse de droite à gauche  $\Delta H$  change de signe  $\Delta H = 92 \text{ kJ.mol}^{-1}$

➤ Cas d'états physique différents :

$CH_{4(g)} + 2 O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + 2 H_2O_{(g)}$   $\Delta H = -802,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$CH_{4(g)} + 2 O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + 2 H_2O_{(l)}$   $\Delta H = -890,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$

La différence entre les enthalpies de ces 2 réactions correspond à la chaleur latente de vaporisation de l'eau  $L_v = 44 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , soit pour 2 moles d'eau produites  $88 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . La seconde réaction produit de la chaleur en plus : celle qui n'a pas été utilisée pour vaporiser l'eau.

### 213. Enthalpies standards

État standard : l'état des corps purs non mélangés, pris dans l'état physique le plus stable à la pression de 1 Atm et à  $T = 298 \text{ K}$ .

On la note  $\Delta H^\circ_T$  si  $T \neq 298 \text{ K}$  sinon  $\Delta H^\circ$ , on la nomme alors **enthalpie standard de réaction**.

On définit également l'**enthalpie standard de formation**  $\Delta H^\circ_f$ .

Par définition l'enthalpie standard de formation des corps simples  $\Delta H^\circ_f = 0$ , car la réaction ne peut pas être réalisable.

### 24. DETERMINATION DES ENTHALPIES DE REACTION

Uniquement à pression constante, disponibles dans les tables, déterminées expérimentalement, par exemple par calorimétrie.

#### 241. Par combinaison algébrique d'équations

Exemple : Soit à calculer l'enthalpie standard  $\Delta H^\circ_R$  de la réaction de synthèse du méthanol connaissant les enthalpies de combustion du méthanol ( $\Delta H_1 = -638 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ), du dihydrogène  $\text{H}_2$  ( $\Delta H_2 = -285,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) et du monoxyde de carbone  $\text{CO}$  ( $\Delta H_3 = -283 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ).

synthèse du méthanol :  $\text{CO} + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$  (1),  $\Delta H^\circ_R = ?$

combustion du méthanol :  $\text{CH}_3\text{OH(l)} + 3/2 \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{CO}_{2(\text{g})} + 2 \text{H}_2\text{O(l)}$  (2),  $\Delta H_1$

un artifice consiste à en prendre «l'opposé» :

$\text{CO}_{2(\text{g})} + 2 \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH(l)} + 3/2 \text{O}_{2(\text{g})}$   $-(2), -\Delta H_1$

combustion du dihydrogène :  $\text{H}_{2(\text{g})} + 1/2 \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{H}_2\text{O(l)}$  (3),  $\Delta H_2$

combustion du monoxyde de carbone :  $\text{CO}_{(\text{g})} + 1/2 \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{CO}_{2(\text{g})}$  (4),  $\Delta H_3$

En combinant algébriquement les équations précédentes de la façon suivante :

$2 \times (3) + (4) - (2) = (1)$  on retrouve l'équation de la synthèse du méthanol.

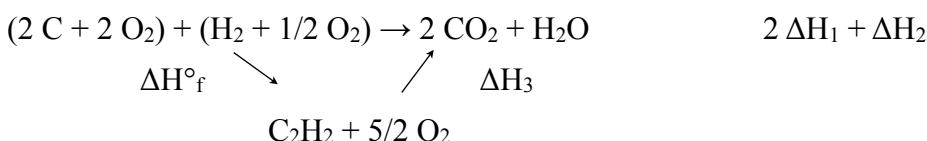
Il suffit de combiner de la même façon les enthalpies de réaction de chaque équation pour déterminer l'enthalpie de réaction recherchée :

$$\Delta H^\circ_R = 2 \times \Delta H_2 + \Delta H_3 - \Delta H_1 = 2 \times (-285,8) - 283 + 638 = -216,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

#### 242. Par utilisation de «chemins» différents

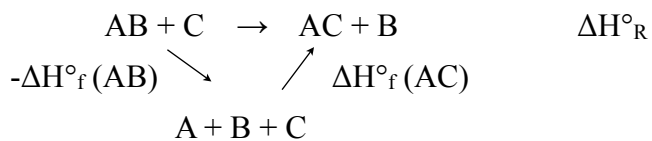
Utilisation de la loi de Hess : la chaleur de réaction ne dépend que de l'état initial et de l'état final. Cette méthode consiste en la mise en parallèle de 2 façons de réaliser une réaction à partir d'un même état initial vers un même état final, laissant apparaître dans l'une ou l'autre la réaction dont on cherche à calculer l'enthalpie.

Exemple : Déterminer l'enthalpie standard de formation  $\Delta H^\circ_f$  de l'acétylène  $\text{C}_2\text{H}_2$ , connaissant les chaleurs de combustion de  $\text{C}$  ( $\Delta H_1 = -393,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ), de  $\text{H}_2$  ( $\Delta H_2 = -285,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) et de  $\text{C}_2\text{H}_2$  ( $\Delta H_3 = -1300 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ).



$$2 \Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H^\circ_f + \Delta H_3$$

$$\Delta H^\circ_f = 2 \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3 = 2 \times (-393,5) - 285,8 + 1300 = 227,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

**243. A partir des enthalpies standards de formation**

$$\Delta H^\circ_R = \Delta H^\circ_f(AC) - \Delta H^\circ_f(AB)$$

$$\text{généralisation : } \Delta H^\circ_R = \sum \Delta H^\circ_f(\text{produits}) - \sum \Delta H^\circ_f(\text{réactifs})$$

**25. ENTHALPIE DE LIAISON****251. Enthalpie de liaison – enthalpie standard de formation**

L'enthalpie de liaison est définie comme la variation d'enthalpie accompagnant la formation d'une liaison à partir des atomes isolés à l'état gazeux sous 1 Atm.

Elle est toujours négative, car la formation d'une liaison est toujours exothermique.

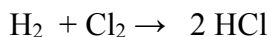
Exemple : L'énergie de liaison de H—Cl est l'enthalpie de la réaction :



Elle est différente de l'enthalpie standard de formation de HCl qui est définie par rapport aux corps simples  $H_2$  et  $Cl_2$  et elle vaut  $\Delta H^\circ_f(HCl) = -92,3 \text{ kJ/mol}$ .

$$\text{Relation entre } \Delta H^\circ_f(HCl) \text{ et } \Delta H^\circ_{H-Cl} : 2 \Delta H^\circ_f(HCl) = 2 \Delta H^\circ_{H-Cl} - \Delta H^\circ_{H-H} - \Delta H^\circ_{Cl-Cl}$$

$$\text{on a bien l'égalité numérique : } 2 \times (-92,3) = 2 \times (-431) + 436 + 242$$

**252. Enthalpie de liaison – enthalpie de réaction**

On peut toujours décomposer la réaction en 2 étapes :

- la 1ère étape comporte la rupture de toutes les liaisons des réactifs
- la 2nde étape comporte la formation de toutes les liaisons des produits

On a donc le résultat suivant :  $\Delta H^\circ_R = \sum \Delta H^\circ$  (liaisons formées) -  $\sum \Delta H^\circ$  (liaisons rompues)