

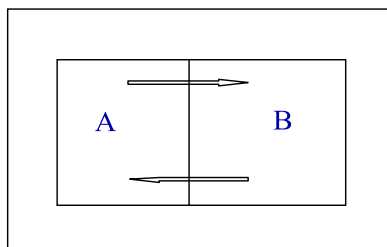
Chapitre III

Premier principe de Thermodynamique et Thermochimie

La thermodynamique classique repose sur quatre principes et étudie le système à partir de ses propriétés macroscopiques (propriétés observables et mesurables).

1. PRINCIPE ZERO

Soit deux systèmes A et B séparés par une paroi diathermique (figure 1). L'ensemble A+B étant adiabatiquement isolé du milieu extérieur.

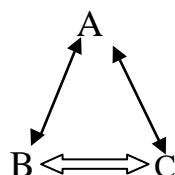


Si les états initiaux des deux systèmes mis en contact étaient différents, il se produirait un échange de chaleur. Au bout d'un certain temps, on n'observe plus d'échange de chaleur entre ces deux systèmes: on dit qu'ils sont en équilibre thermique. Ceci nous permet de postuler l'existence d'un paramètre intensif d'état appelé température. Cette dernière prend la même valeur pour les deux systèmes lorsque l'équilibre thermique est atteint.

***Énoncer du principe zéro :**

« Deux systèmes en équilibre thermique avec un troisième sont en équilibre thermique entre eux ».

Dans le cas général si A est en équilibre thermique avec B et A est aussi en équilibre thermique avec C alors B et C sont en équilibre thermique. Ainsi les trois systèmes sont en équilibre thermique.



1. PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE OU PRINCIPE DE CONSERVATION DE L'ENERGIE OU PRINCIPE D'EQUIVALENCE

***Énoncer du premier principe :**

« L'énergie totale d'un système reste la même si le système passe d'un état à un autre ».

Soit un système fermé qui passe de l'état initial à l'état final suivant plusieurs chemins (réversibles ou non). Il est schématisé par la figure 2.

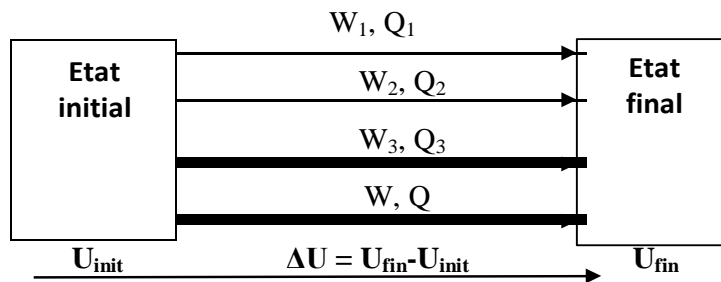


Fig. 2

Le travail W et la quantité de chaleur Q ne sont pas des fonctions d'état. Par conséquent, ils dépendent du chemin suivi. Par contre, on a remarqué que la somme $W+Q$ est indépendante du type de la transformation :

$$W_1 + Q_1 = W_2 + Q_2 = W_3 + Q_3 = W + Q$$

La variation de l'énergie interne ΔU est donnée par l'expression suivante :

$$\Delta U = U_{fin} - U_{init} = W + Q$$

Pour une transformation infinitésimale, on a :

$$dU = W + \partial Q$$

dU est une différentielle totale exacte alors que ∂W et ∂Q ne le sont pas. Toutefois, dans le cas où l'une d'entre elles (soit ∂W , soit ∂Q) est nulle, l'autre devient automatiquement une différentielle totale exacte.

Exemple

Dans le cas d'une **transformation adiabatique ($Q=0$)**, on a:

$$\partial Q = 0 \text{ et } dW = dU$$

1.1. Application du premier principe de la thermodynamique

1.1.1. Chaleur de réaction à volume constant et chaleur de réaction à pression constante On se propose de déterminer la quantité de chaleur échangée entre le système (réaction chimique) et le milieu extérieur. Pour cela, envisageons les deux cas suivants :

a. La réaction a eu lieu à volume constant (dans une enceinte fermée : $dV = 0$)

Comme $\Delta U=W+Q$ et $W = -\int PdV = 0$ car $V=Cte$, la quantité de chaleur à volume constant notée Q_v est égale à :

$$Q_v = \Delta U = n c_v \Delta T$$

D'où la remarque suivante :

La quantité de chaleur à volume constant, Q_v qui est égale à la variation de l'énergie interne, ne dépend que de l'état initial et l'état final.

L'écriture différentielle de l'énergie interne est : $dU = n c_v dT$ et $\Delta U = \int n c_v dT$

A température constante (isotherme), $dT=0$; ce qui donne : $\Delta U=0$; première loi de Joule.

b. La réaction a eu lieu à pression constante ($dP = 0$)

La quantité de chaleur ou la chaleur Q_p de réaction à pression constante est donnée par :

$$Q_p = \Delta U - W = U_2 - U_1 - \int_V - P dV$$

où V_1 et V_2 représentent les volumes initial et final, et P la pression constante de la réaction.

Après intégration, suivant un chemin réversible, l'expression précédente s'écrira :

$$Q_p = U_2 - U_1 + P (V_2 - V_1)$$

$$\text{Ou : } Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

On remarque que la relation ci-dessus est une différence entre deux quantités dans lesquelles interviennent les mêmes fonctions d'état; ceci nous amène à introduire une **nouvelle fonction d'état, appelée enthalpie (H)**, qui est définie comme suit :

$$H = U + PV$$

On obtient:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H = n c_p \Delta T$$

L'écriture différentielle de la variation d'enthalpie est : $dH = n c_p dT$ et $\Delta H = \int n c_p dT$

A température constante (isotherme), $\Delta H = 0$; deuxième loi de Joule.

En conclusion, lors d'une réaction à pression constante, la chaleur échangée avec le milieu extérieur est égale à la variation d'enthalpie; sa valeur ne dépend que de l'état initial et de l'état final.

Si $\Delta H < 0$; le système libère (dégage) de la chaleur, c'est une transformation exothermique.

Si $\Delta H > 0$; le système absorbe (gagne) de la chaleur, c'est une transformation endothermique.

Si $\Delta H = 0$; le système n'absorbe pas et ne libère pas de la chaleur, c'est une transformation Athermique.

2.1.2 Relation entre Q_v (ΔU) et Q_p (ΔH)

On a montré que:

$$Q_p = U_2 - U_1 + P (V_2 - V_1) = \Delta U + P (V_2 - V_1) = Q_v + P(V_2 - V_1) = Q_v + P \Delta V$$

Soit :

$$Q_p = Q_v + P \Delta V; \text{ ce qui est identique à : } \Delta H = \Delta U + P \Delta V$$

- Pour les phases condensées (solides et liquides), ΔV , qui représente la variation de volume pendant la réaction à pression constante, est négligeable et par conséquent ΔH (Q_p) se confond avec ΔU (Q_v).

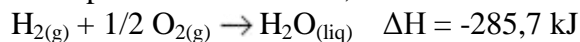
- Par contre, son application aux gaz parfaits donne :

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n RT$$

où Δn représente la différence entre le nombre de moles des produits gazeux et celui des réactifs gazeux, et T la température de l'expérience.

Etant donné que dans la plupart des cas, la différence entre la chaleur de réaction à volume constant Q_V (ΔU) et la chaleur de réaction à pression constante Q_P (ΔH) est assez faible, on utilisera, dans la suite, ΔH pour désigner la chaleur de réaction.

Exemple : Soit la réaction, à $T=298K$.



Calculer ΔU .

$\Delta H = \Delta U + \Delta n RT$; $\Delta U = \Delta H - \Delta n RT$ avec

$$\Delta n = \sum \text{produits gazeux} - \sum \text{réactifs gazeux} = 0 - (1 + 0,5) = -1,5$$

$$\Delta U = -285,7 * 10^3 - (-1,5 * 8,314 * 298) = -285700 + 3716,36 = -281,98 \text{ kJ}$$

2.1.3 Relation entre les capacités calorifiques molaires à volume constant c_v et à pression constante c_p d'un gaz parfait

La relation qui existe entre les capacités thermiques molaires à volume constant c_v et à pression constante c_p d'un gaz parfait est appelée **relation de Mayer ou loi de Mayer** :

$$c_p - c_v = R$$

Le rapport $\frac{c_p}{c_v} = \gamma$; le tableau suivant donne les valeurs de c_p et c_v et γ pour un gaz parfait

Gaz parfait	c_v	c_p	$\gamma = c_p/c_v$
Monoatomique (Tels que, par exemple, gaz rares Ne, Ar...)	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$	$\frac{5}{3} = 1,66$
Diatomique (O_2 , N_2 ...)	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$	$\frac{7}{5} = 1,4$

2.1.4 Transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait : lois de Laplace et travail

a. Lois de Laplace

Une transformation est dite adiabatique lorsque l'échange de chaleur avec le milieu extérieur est nul :

$$\partial Q = 0$$

Et comme : $dU = \partial W + \partial Q$

On a : $dU = \partial W = -PdV$

En considérant une mole d'un gaz parfait, on aboutit à : $C_v dT = -\frac{RT}{V} dV$

En admettant que c_v ne dépend pas de la température et après séparation des des variables, il est possible d'intégrer l'expression précédente, on trouve :

$$c_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = -R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

où (T_1, V_1) et (T_2, V_2) représentent respectivement l'état de la mole de gaz parfait avant et après la transformation adiabatique réversible. Ce qui donne :

$$c_v \ln \frac{T_2}{T_1} = -R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Dans l'expression précédente, on remplace $\frac{T_2}{T_1}$ par $\frac{P_2 V_2}{P_1 V_1}$ car pour un gaz parfait $n_1 = n_2 \Rightarrow \frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$ et R par $c_p - c_v$, on obtient :

$$c_v \ln \frac{P_2}{P_1} + c_v \ln \frac{V_2}{V_1} = c_v \ln \frac{V_2}{V_1} - c_p \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Soit :

$$c_v \ln \frac{P_2}{P_1} = c_p \ln c_v \ln \frac{V_1}{V_2} = \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{c_p}{c_v} \ln \frac{V_1}{V_2} = \ln \frac{P_2}{P_1} = \gamma \ln \frac{V_1}{V_2} = \ln \frac{P_2}{P_1} = \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma$$

D'où la formule de Laplace entre les variables d'état P et V: $PV^\gamma = \text{cst} \Rightarrow P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$

En combinant l'expression précédente avec l'équation des gaz parfaits, on obtient les deux autres formules de Laplace :

- Entre les variables d'état T et V : $TV^{\gamma-1} = \text{cst} \Rightarrow T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$
- Entre les variables d'état T et P : $T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{cst} \Rightarrow T_1^\gamma P_1^{1-\gamma} = T_2^\gamma P_2^{1-\gamma}$

b. Travail de la transformation adiabatique réversible

$$\delta W = dU = n c_v dT$$

Dans un intervalle de température $[T_1, T_2]$ où c_v est supposée constante, l'intégration de l'équation précédente donne :

$$W = \Delta U = n c_v (T_2 - T_1) *$$

Comme $T_2 = \frac{P_2 V_2}{nR}$ et $T_1 = \frac{P_1 V_1}{nR}$, il vient $* \Rightarrow w = n c_v \left(\frac{P_2 V_2}{nR} - \frac{P_1 V_1}{nR} \right) \Rightarrow w = \frac{c_v}{R} (P_2 V_2 - P_1 V_1) = \frac{c_v}{c_p - c_v} (P_2 V_2 - P_1 V_1) = \frac{1}{\frac{c_p}{c_v} - 1} (P_2 V_2 - P_1 V_1) **$

On pose $\gamma = \frac{c_p}{c_v} ** \Rightarrow W = \frac{1}{\gamma - 1} (P_2 V_2 - P_1 V_1) = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_2 - T_1)$

Ce qui donne :

$$W = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_2 - T_1)$$

2.1.5 Enthalpies de réaction : thermochimie

La thermochimie, appelée aussi thermodynamique chimique, est la science qui traite des quantités de chaleur mises en jeu dans les réactions chimiques.

a. Intérêt

Les chaleurs de réaction ΔU et ΔH étant liées, il n'est pas nécessaire de consigner les deux dans des tables. **La majorité des réactions chimiques ayant lieu à pression constante**, la variation d'enthalpie ΔH accompagnant une réaction est la plus employée.

b. Etat standard

La variation d'enthalpie d'une réaction n'a de sens que si EI (Etat Initial=réactifs) et EF (Etat Final=produits) sont bien définis : nature chimique, état physique, température et pression, donc nécessité de fixer un **Etat standard**.

Etat standard : C'est l'état physique sous lequel tout corps pur est le plus stable, à la pression $P=1\text{bar}=10^5\text{Pa}$ et pour une température donnée.

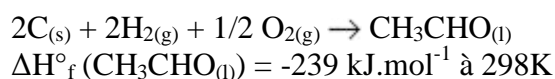
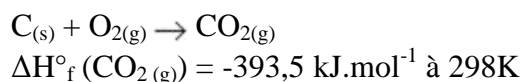
Exemple : à 298K, l'état standard de l'eau est liquide.

Une variation d'enthalpie standard à une température T est notée : ΔH°_T . Si T=298 K, elle serait ΔH°_{298K}

c. Différentes catégories d'enthalpie

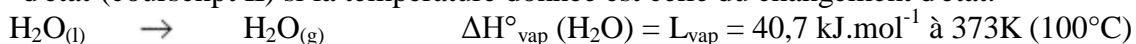
* **Enthalpie standard de formation** : c'est la variation d'enthalpie accompagnant la formation d'une mole de composé à partir de ses éléments à l'état standard, à une température donnée, généralement 298K.

Exemples



Par définition, l'enthalpie de formation d'un élément (carbone, fer, soufre...) ou d'un corps simple ($\text{O}_2, \text{H}_2, \dots$) dans l'état standard est nulle. $\Delta H^\circ_f (\text{C}_{(s)}) = 0 \dots, \Delta H^\circ_f (\text{O}_{2(g)}) = 0 \dots$

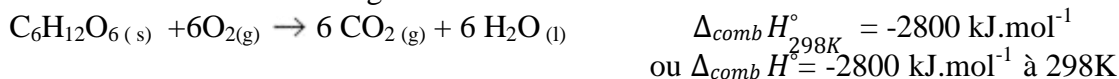
* **Enthalpie de changement de phase** : elle correspond à la chaleur latente L de changement d'état (courschpt II) si la température donnée est celle du changement d'état.



* **Enthalpie de réaction** notée $\Delta_r H^\circ$: Lorsqu'une réaction se déroule dans les conditions standard, son enthalpie est appelée **enthalpie standard de réaction** et elle est désignée par $\Delta_r H^\circ_{298K}$

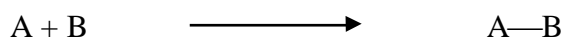
Exemple

Réaction de combustion du glucose à 298K



* Energie de liaison :

Considérons la formation d'une liaison A-B à partir des éléments A et B pris à l'état atomique gazeux :



L'énergie mise en jeu au cours de cette réaction s'appelle enthalpie de formation de la liaison A-B

($\Delta H^\circ_{f(A-B)}$). Elle est négative.

A la réaction inverse :

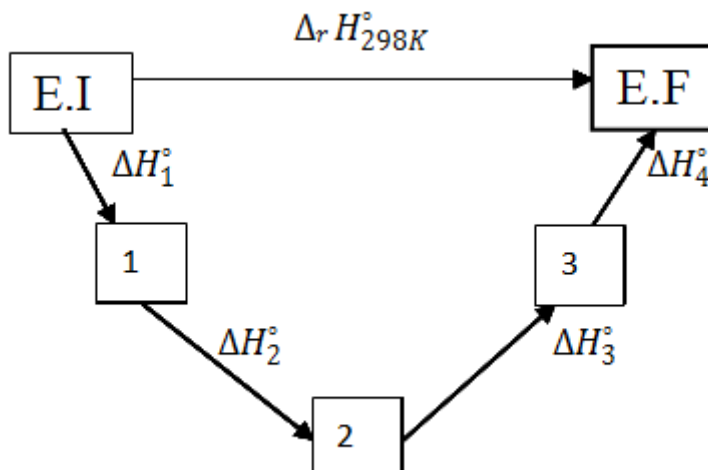


correspond à l'enthalpie de rupture de la liaison A—B qui est positive. Elle est appelée, aussi, énergie de dissociation ou énergie de liaison ($(A-B)$).

d. Détermination des enthalpies

* Loi de Hess

Lorsqu'on peut remplacer une réaction globale par une suite de réactions se produisant à la même température, la variation d'enthalpie globale est la somme des variations d'enthalpies des réactions composantes.



$$\Delta_r H^\circ_{298K} = \sum \Delta H^\circ_i = \Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2 + \Delta H^\circ_3 + \Delta H^\circ_4$$

➤ L'application de cette relation aux enthalpies standards de formation, **pour une réaction REACTIFS → PRODUITS**, donne :

$$\Delta_r H^\circ_{298K} = \sum \nu_i \Delta H^\circ_{f(\text{produits})} - \sum \nu_j \Delta H^\circ_{f(\text{réactifs})}$$

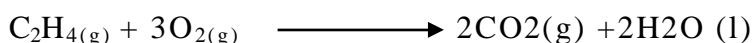
où ν_j et ν_i sont les coefficients stœchiométriques des réactifs et produits de la réaction.

Exemple

A partir des données thermodynamiques suivantes :

Composés	$\Delta_f H^\circ [\text{kcal.mol}^{-1}]$
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$	12,50
$\text{CO}_2(\text{g})$	-94,05
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-68,32

Calculer $\Delta_r H^\circ_{298K}$ de la réaction :



Solution

On a :

$$\Delta_r H^\circ_{298K} = \sum \nu_i \Delta H^\circ_{f(\text{produits})} - \sum \nu_j \Delta H^\circ_{f(\text{réactifs})}$$

$$\Delta_r H^\circ_{298K} = 2\Delta H^\circ_{(\text{CO}_2\text{g})} + 2\Delta H^\circ_{(\text{H}_2\text{O})} - \Delta H^\circ_{(\text{C}_2\text{H}_4)} - 3\Delta H^\circ_{(\text{O}_2)}$$

Par convention $\Delta H_{f, O_2(g)}^\circ = 0$

On obtient : $\Delta_r H_{298K}^\circ = 2 \Delta H_{(CO_2)}^\circ + 2 \Delta H_{(H_2O)}^\circ - \Delta H_{(C_2H_4)}^\circ$

$$\Delta_r H_{298K}^\circ = 2(-94,05) + 2(-68,32) - 12,50 = -337,24 \text{ kcal}$$

Aussi, son application aux enthalpies de formation de liaison donne :

$$\Delta_r H_{298K}^\circ = \sum v_i \Delta H_{f(\text{liaisons produit})}^\circ - \sum v_j \Delta H_{f(\text{liaisons réactifs})}^\circ$$

Exemple

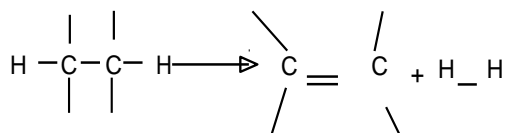
Calculer $\Delta_r H_{298K}^\circ$ de la réaction : $C_2H_6(g) \longrightarrow C_2H_4(g) + H_2(g)$

A partir des données

Nature de la liaison	$\Delta H_{f(\text{liaison})}^\circ$ [kcal.mol ⁻¹]
H - H	-104
C - H	-99
C - C	-83
C = C	-147

Solution

L'écriture de la réaction sous la forme développée donne :



En appliquant la formule

$$\Delta_r H_{298K}^\circ = \sum v_i \Delta H_{f(\text{liaisons produits})}^\circ - \sum v_j \Delta H_{f(\text{liaisons réactifs})}^\circ$$

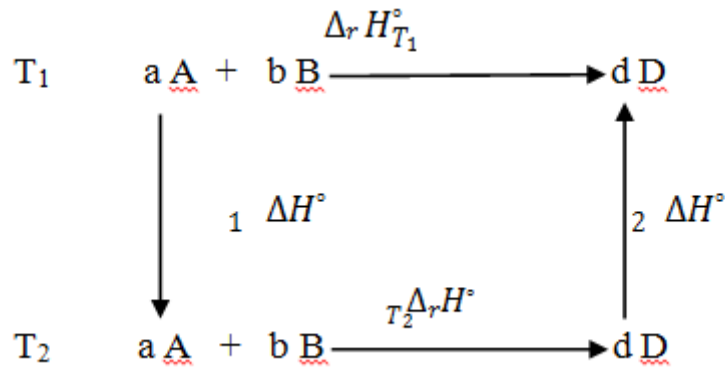
$$\Delta_r H_{298K}^\circ = 4\Delta H_{C-H}^\circ + \Delta H_{C=C}^\circ + \Delta H_{H-H}^\circ - 6\Delta H_{C-H}^\circ - \Delta H_{C-C}^\circ$$

$$\Delta_r H_{298K}^\circ = -2\Delta H_{C-H}^\circ + \Delta H_{C=C}^\circ + \Delta H_{H-H}^\circ - \Delta H_{C-C}^\circ$$

$$= -2(-99) + (-147) + (-104) - (-83) = 30 \text{ kcal}$$

* Effet de la température sur les enthalpies : loi de Kirchhoff

Les variations d'enthalpies sont, en général, données à 298K et on peut avoir besoin d'en connaître la valeur à une autre température T. Le diagramme de Hess est le suivant :



ΔH°_1 est la variation d'enthalpie lors de l'échauffement du système ($a A + b B$) de la température T_1 à la température T_2 , elle est calculée selon :

$$\Delta H^\circ_1 = \int_{T_1}^{T_2} (a c_{p,A} + b c_{p,B}) dT$$

ΔH°_2 est la variation d'enthalpie lors du refroidissement de T_2 à T_1 du produit formé, soit :

$$\Delta H^\circ_2 = \int_{T_2}^{T_1} d c_{p,D} dT = - \int_{T_1}^{T_2} d c_{p,D} dT$$

Le bilan enthalpique du cycle nous donne :

$$\Delta_r H^\circ_{T_1} - \Delta H^\circ_2 - \Delta_r H^\circ_{T_2} - \Delta H^\circ_1 = 0 \quad \Longrightarrow \quad \Delta_r H^\circ_{T_2} = \Delta_r H^\circ_{T_1} - \Delta H^\circ_1 - \Delta H^\circ_2$$

$$\text{Soit: } \Delta_r H^\circ_{T_2} = \Delta_r H^\circ_{T_1} - \int_{T_1}^{T_2} (a c_{p,A} + b c_{p,B}) dT + \int_{T_1}^{T_2} d c_{p,D} dT$$

$$\Delta_r H^\circ_{T_2} = \Delta_r H^\circ_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} [d c_{p,D} - (a c_{p,A} + b c_{p,B})] dT$$

$$\text{Posons: } \Delta C_p = d c_{p,D} - a c_{p,A} + b c_{p,B} = \sum \nu_i c_{p,\text{produits}} - \sum \nu_j c_{p,\text{réactifs}}$$

$$\Delta C_p = \sum C_{p,\text{produits}} - \sum C_{p,\text{réactifs}}$$

C'est la différence entre la somme des capacités calorifiques des produits, en tenant compte des coefficients stoechiométriques, et la somme des capacités calorifiques des réactifs, en tenant compte des coefficients stoechiométriques. D'où :

$$\Delta_r H^\circ_{T_2} = \Delta_r H^\circ_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

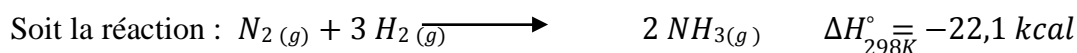
L'expression différentielle est :

$$\frac{d\Delta_r H^\circ T}{dT} = \Delta C_p$$

Remarque

La différentielle de l'énergie interne par rapport à la température est :

$$\frac{d\Delta_r U^\circ T}{dT} = \Delta C_v$$

Application de la loi de Kirchhoff

Connaissant ΔH_{298K}° , calculer ΔH_{773K}° sachant que :

$$c_{PH_2} = c_{PN_2} = 7,3 \text{ cal. mol}^{-1} \cdot K^{-1}$$

$$c_{PNH_3} = 8,2 \text{ cal. mol}^{-1} \cdot K^{-1}$$

Solution

D'après la loi de **Kirchhoff**, on a :

$$\Delta_r H_{773}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^{773} \Delta C_p dT$$

$$\Delta_r H_{773}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^{773} [2(8,2) - (7,3 + 3 \times 7,3)] dT$$

$$\Delta_r H_{773}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^{773} 12,8 dT$$

$$\Delta_r H_{773}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + 12,8(773-298)$$

$$\Delta H_{773K}^\circ = -22100 - 6080 = -28180 \text{ cal} = -28,18 \text{ kcal}$$

2.1.6 Energie réticulaire

L'énergie mise en jeu lors de la formation d'une mole du cristal ionique à partir de ses ions à l'état gazeux s'appelle **énergie réticulaire**.

L'énergie réticulaire se calcule d'une manière indirecte : par l'application de la loi de **HESS** à des données thermodynamiques que l'on trouve dans les tables. Le cycle utilisé est appelé cycle de **BORN-HABER**.

Exemple :

Pour NaCl, on peut trouver dans les tables :

- Enthalpie standard de formation de NaCl_(s) ;



- Energie d'ionisation de Na_(g) ;



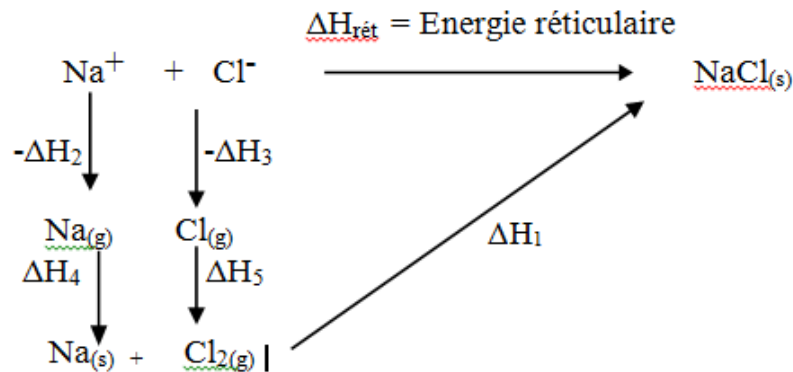
- Affinité électronique de Cl_(g)



- Passage des éléments de l'état atomique et gazeux à l'état standard ;



La représentation schématique de ces données met en évidence l'existence du cycle de **BORN – HABER**



En tenant compte du sens des flèches, il en résulte :

$$\Delta H_1 - \Delta H_{\text{rét}} - \Delta H_2 - \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 = 0$$

Ce qui donne :

$$\Delta H_{\text{rét}} = \Delta H_1 - \Delta H_2 - \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5$$

$$= -98 - 118 - (-86) + (-26) + (-29)$$

$$\Delta H_{\text{rét}} = -185 \text{ kcal.mol}^{-1}, \text{ l'énergie réticulaire pour NaCl est de } -185 \text{ kcal.mol}^{-1} \text{ (elle est négative).}$$

Remarque :

Certains ouvrages utilisent la définition inverse (c'est-à-dire ; l'énergie de dissociation d'une mole decristal) de celle adoptée dans ce cours (on trouvera donc une énergie positive).

2.1.7 Température maximale de flamme

Le calcul de la température maximale T_M d'une flamme suppose que:

- La réaction a lieu à la température T du milieu ambiant (pour $T = 298\text{K}$ l'enthalpie est $\Delta_r H^\circ_{298\text{K}}$)
- La chaleur dégagée ($-\Delta_r H^\circ$) sert à chauffer les produits de la réaction de la température T_1 à la température T_M .

En appelant $C_{p\text{produits}}$ la capacité calorifique des produits ($C_{p\text{produits}} = \sum v_j C_{p(\text{produits})}$); il vient :

$$-\Delta_r H^\circ_{298} = \int_{298}^{T_M} c_{p\text{produits}} dT$$

