

LE PREMIER PRINCIPE DE THERMODYNAMIQUE ET SES APPLICATIONS CHIMIQUES

I – Les systèmes

II – Description de l'état d'un système

III – Propriétés des fonctions d'état

IV – Caractéristique des grandeurs thermodynamiques

V – Travail mécanique W (exercé par les forces de pression)

- 1) Détente irréversible
- 2) Détente réversible

VI – Energie interne U. Premier principe de la thermodynamique

- 1) Energie interne
- 2) Formulation du premier principe
- 3) Evolution d'un système fermé

VII – Application du principe à quelques transformations

- 1) Système fermé et transformation isochore
- 2) Système fermé et transformation adiabatique
- 3) Détente des gaz dans le vide – Expérience de Joule

VIII – L'enthalpie H

IX – Relation entre Q_p et Q_v

X – Variation de l'énergie interne U et de l'enthalpie H d'un corps pur avec la température

- 1) Capacité calorifique molaire à volume constant $C_{V(m,etat)}$
- 2) Capacité calorifique molaire à pression constante $C_{P(m,etat)}$

XI – Enthalpie molaire de changement d'état physique d'un corps pur

XII – Variation d'enthalpie due au changement d'état physique d'un corps pur. Enthalpie de changement d'état

XIII – Energie interne de réaction $\Delta_r U$. Variation d'énergie interne ΔU .

XIV – Enthalpie de réaction $\Delta_r H$ et variation d'enthalpie ΔH .

XV – Relation entre énergie interne de réaction $\Delta_r U$ et enthalpie de réaction $\Delta_r H$

XVI – Enthalpie molaire standard de formation $\Delta_f H^0_{C,etat,T}$ d'un composé C

- 1) Définition d'une réaction de formation
- 2) Enthalpie standard de formation des corps simples
- 3) Enthalpie standard de formation d'un ion

XVII – Détermination des chaleurs de réaction

- 1) Détermination directe
- 2) Détermination indirecte à partir des enthalpies de formation ou de réaction
- 3) Détermination indirecte à partir des enthalpies de combustion tabulées
- 4) Détermination des $\Delta_r H^0$ à partir des $\Delta_f H^0$

XVIII – Effet de la température sur l'enthalpie de réaction - Loi de Kirchoff

- 1) Pas de changement d'état physique entre T et T'
- 2) Un ou plusieurs changements d'état physique entre T et T'

XIX – Autres enthalpies

- 1) Enthalpies molaires de dissociation de liaison
- 2) Enthalpies molaires de "formation" de liaison
- 3) Energie d'atomisation
- 4) Energie réticulaire d'un cristal ionique

PREMIER PRINCIPE DE THERMODYNAMIQUE

La thermodynamique est l'étude des énergies mises en jeu lors d'une transformation.

I - Les systèmes

- partie de l'univers choisie par l'observateur
- le système est distingué de l'environnement (un milieu extérieur)
- le système est séparé de son environnement par une paroi (ou frontière)
- on peut classer les systèmes en fonction des échanges au travers de cette frontière (matière et énergie).
- exemples d'énergie : lumière (photons $E=hf$), chaleur (énergie thermique), énergie électrique (pile électrochimique), énergie mécanique.
- Système ouvert : échanges de matière et d'énergie avec l'environnement (ex : organisme vivant).
- Système fermé : échanges d'énergie avec l'environnement mais pas de matière (ex : chaleur chimique fermé).
- Système isolé : aucun échange avec le milieu extérieur (ni énergie, ni matière...) (ex : thermos, univers...)

II - Description de l'état d'un système

- Un système est dit **homogène** si il ne comporte qu'une seule phase et **hétérogène** s'il y en a au moins deux.
- On appelle **variable d'état** une grandeur macroscopique mesurable permettant de définir avec précision l'état du système.

Exemple : P, n, T et V pour un gaz parfait.

- On appelle **fonction d'état** une relation mathématique entre des variables d'état. Son but est de décrire le changement d'état d'un système.

Exemple : $V = nRT/P$

- Variation d'une variable ou d'une fonction d'état :

▪ variation finie :

- passage d'un état initial I à un état final F distinct
- variable d'état X passe d'une valeur initiale X_I à une valeur finale X_F .
- variation finie $\Delta X = X_F - X_I$

▪ variation infinitésimale :

- notée dX si X est une fonction d'état. δX si X n'est pas une fonction d'état.

III - Propriétés des fonctions d'état

- La variation finie ΔX est indépendante du chemin suivi. (exemple : dénivelée).
- Les dérivées partielles croisées sont égales.

Exemple : $P = nRT/V$

Lorsque $n = \text{cste}$ (système fermé), P est une fonction d'état des 2 variables d'état T et V . La différentielle d'une fonction de 2 variables s'exprime au moyen des dérivées partielles :

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT$$

dérivées partielles premières :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{-nRT}{V^2} = A \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V} = B$$

dérivées partielles secondes croisées :

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\right)_V = -\frac{nR}{V^2} \quad \left(\frac{\partial B}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right)_T = -\frac{nR}{V^2}$$

- L'intégration de la forme différentielle dP est possible. dP , qui admet une primitive, est appelée différentielle totale exacte.

IV - Caractéristique des grandeurs thermodynamiques

Les grandeurs thermodynamiques appartiennent à deux types :

• Grandeurs intensives :

- elles ont la même valeur dans l'ensemble d'une phase en équilibre.
- elles ne sont pas additives
- elles sont indépendantes de la quantité de matière

exemples : la pression, la température, la masse volumique, le volume molaire...

• Grandeurs extensives :

- elles sont additives.
- elles dépendent de la quantité de matière mise en jeu

exemples : masse, volume...

De plus, on appelle grandeurs de transfert, les grandeurs qui sont responsables du changement de l'état d'un système. On considérera :

- l'énergie thermique ou chaleur ($Q, \delta Q$)
- l'énergie mécanique ou travail ($W, \delta W$) forces de pression...
- l'énergie autre que mécanique ($W', \delta W'$) électrique...

V - Travail mécanique W (exercé par les forces de pression)

- Travail élémentaire :

travail élémentaire = force x déplacement élémentaire

$$\delta W = F \cdot dx$$

on peut faire apparaître la surface sur laquelle s'exerce la force F :

$$\delta W = \frac{F}{S} \cdot S \cdot dx = P \cdot dV$$

$$\boxed{\delta W = -PdV} \quad (1)$$

W : travail en J P : pression en Pa V : volume en m³

signe - : convention sur le signe des énergies. L'énergie reçue par un système est par convention positive.

• Travail échangé W :

Le travail n'est pas une fonction d'état, d'où la notation δW pour le travail élémentaire. Sa valeur W est fonction de la manière dont on effectue la transformation.

• Travail échangé au cours de la détente isotherme d'un gaz parfait :

On note les grandeurs à l'état initial I : T, n, V_i, p_i > P_{ext}

1) Détente irréversible

Le gaz a été comprimé. Une cale bloque le piston en position basse. Pression initiale P_i > P_{ext}.

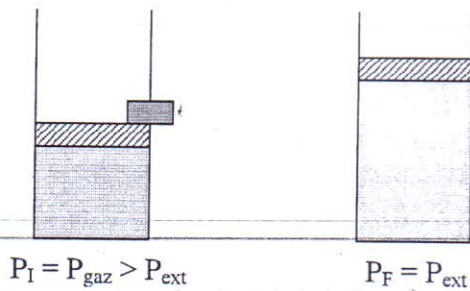


figure 1

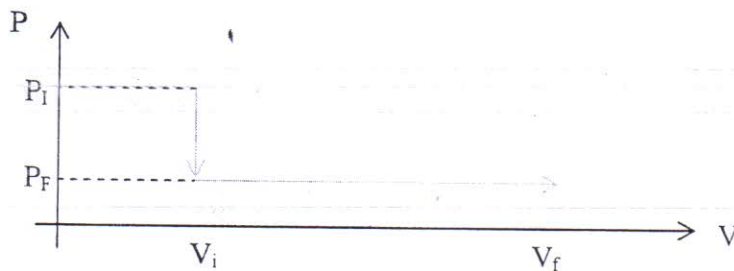


figure 2

Lorsqu'on l'on ôte la cale, le piston s'élève brusquement. L'augmentation du volume du gaz se fait à la pression P_F = P_{ext}.

$$\delta W_{irrev} = -P_F \cdot dV \quad W_{irrev} = \int_I^F -P_F \cdot dV = -P_F \int_I^F dV = -P_F (V_F - V_I)$$

Le travail W est, en valeur absolue, l'aire hachurée en rose sur le graphe $P = f(V)$. Ce travail irréversible produit par le gaz est négatif : $W_{\text{irrev}} < 0$.

L'équation d'état du gaz parfait permet d'obtenir d'autres expressions de ce travail.

$$W_{\text{irrev}} = -P_F (V_F - V_I) = -\frac{nRT}{V_F} (V_F - V_I) = nRT \left(1 - \frac{V_I}{V_F} \right)$$

2) Détente réversible

Même état initial que l'exemple précédent mais la pression initiale est due à la présence d'une masse infiniment divisée (sable ici) placée sur le piston. On effectue la détente en ôtant ce sable grain par grain. Le système passe par une succession d'état d'équilibre infiniment proches les uns des autres.

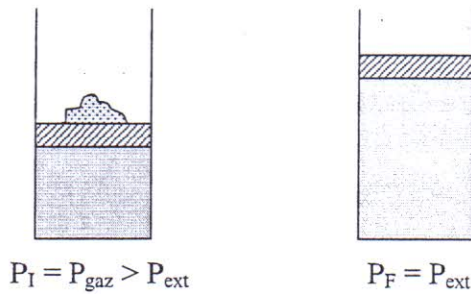


figure 3

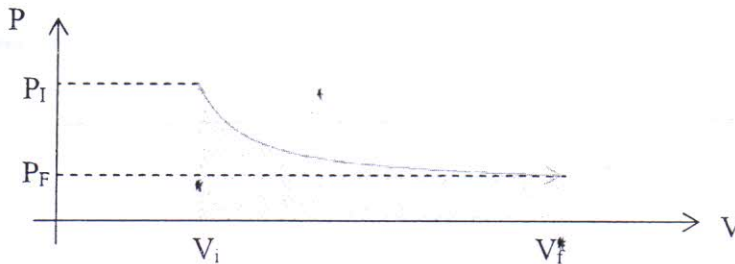


figure 4

L'équation d'état est applicable au gaz pendant toute la détente : $P_{\text{gaz}} = \frac{nRT}{V}$

Cet état d'équilibre permanent fait que les pressions à l'intérieur et à l'extérieur du cylindre sont égales. On peut écrire :

$$\delta W_{\text{rev}} = -P_{\text{ext}} dV = -\frac{nRT}{V} dV$$

$$W_{\text{rev}} = -nRT \int_{V_I}^{V_F} \frac{dV}{V} = -nRT [\ln V]_{V_I}^{V_F} = -nRT (\ln V_F - \ln V_I) = -nRT \ln \frac{V_F}{V_I}$$

Ce travail est négatif car $V_F > V_I$. La comparaison des courbes $P = f(V)$ (figures 2 et 4) montre que $|W_{\text{rev}}| > |W_{\text{irrev}}|$.

Le travail fourni par la détente réversible d'un gaz parfait est plus important que celui fourni par une détente irréversible.

VI - Energie interne U. Premier principe de la thermodynamique

1) Energie interne

Toute matière contient une énergie associée appelée **énergie interne** U (énergie cinétique des molécules, vibrations, rotations...).

La valeur de l'énergie interne U (correspond à un état donné d'un système) n'est pas connue. Seules les variations finies ΔU et infinitésimales δU de l'énergie interne d'un système peuvent être déterminées.

L'énergie interne U est une fonction d'état qui se trouve à la base des diverses formules du premier principe.

2) Formulation du premier principe

- L'énergie se conserve, elle ne peut être ni créée, ni détruite.
- Il existe une équivalence entre les diverses formes d'énergie.
- L'énergie d'un système isolé est constante : $\Delta U_{\text{système isolé}} = 0$.

Exemple : l'énergie de l'univers est constante.

Cela ne veut pas dire qu'il ne se passe rien à l'intérieur d'un système isolé, mais que seules sont possibles des conversions de formes d'énergie en d'autres formes.

• LA VARIATION DE L'ENERGIE INTERNE D'UN SYSTEME FERME EST EGALE A LA SOMME ALGEBRIQUE DU TRAVAIL W ET DE LA CHALEUR Q QU'IL ECHANGE AVEC SON ENVIRONNEMENT.

$$\Delta U = W + Q \quad dU = \delta W + \delta Q \quad U, W \text{ et } Q \text{ en Joules (J)} \quad (2)$$

Si $Q > 0$, si le système reçoit de la chaleur (processus endothermique), si $Q < 0$, le système donne de la chaleur à l'extérieur (processus exothermique) et si $Q = 0$, le système n'échange pas de chaleur avec l'extérieur (transformation athermique).

L'énergie interne est une fonction d'état.

3) Evolution d'un système fermé

Soit un système fermé qui évolue d'un état I à un état F, soit directement, soit en passant par un état intermédiaire.

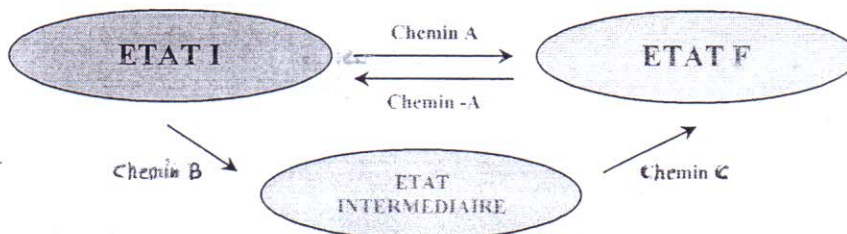


figure 5

• Variation de U pour aller de l'état I à l'état F :

$$\Delta U_A = \Delta U_C + \Delta U_D$$

L'énergie mise en par une réaction chimique est donc indépendante du mécanisme effectif de cette réaction.

• Variation de U au cours d'un cycle (retour à l'état initial) :

$$\Delta U_A + \Delta U_{-A} = 0 \Leftrightarrow \Delta U_A = -\Delta U_{-A}$$

La variation d'énergie interne d'une transformation effectuée dans un certain sens est de signe opposé à celle mise en jeu par la transformation effectuée en sens inverse.

VII - Application du principe à quelques transformations

1) Système fermé et transformation isochore

TRANSFORMATION ISOCHORE : TRANSFORMATION A VOLUME CONSTANT ($\Delta V = 0$).

Application du premier principe : $dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - PdV$ donc $dU = \delta Q_V$

En intégrant on obtient : $\Delta U = U_F - U_I = Q_V$ (3)

LA VARIATION D'ENERGIE INTERNE D'UN SYSTEME FERME EST EGALE A LA CHALEUR ECHANGE A VOLUME CONSTANT.

Application : Détermination des variations d'énergie internes ΔU de réactions chimiques.

Exemple : On effectue une combustion complète dans un récipient indéformable appelé "Bombe calorimétrique" (figure 6). On déduit la chaleur dégagée de la mesure de la masse de glace transformée en liquide.

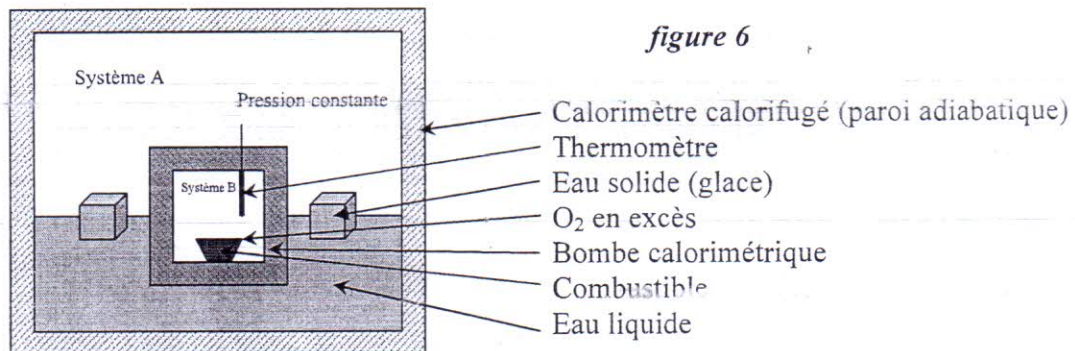


figure 6

Calorimètre adiabatique de Lavoisier et Laplace

2) Système fermé et transformation adiabatique

TRANSFORMATION ADIABATIQUE : TRANSFORMATION SANS ECHANGE DE CHALEUR AVEC L'EXTERIEUR ($dV = 0$).

Le calorimètre utilisé a une paroi adiabatique, c'est-à-dire imperméable au transfert de chaleur.

Exemples de parois adiabatiques : thermos, double vitrage ...

$$dU = \delta Q + \delta W \Leftrightarrow \boxed{dU = \delta W_Q} \quad \text{et} \quad \boxed{\Delta U = W_Q} \quad (4)$$

3) Détente des gaz dans le vide – Expérience de Joule

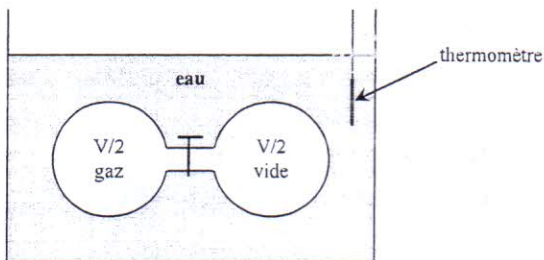


figure 7

Système fermé, volume total : V

Etat initial : le gaz occupe $V/2$. On ouvre le robinet et le gaz se détend.

Etat final : le gaz occupe V .

$$V_{\text{système}} = C^{ste} \Rightarrow \delta W = -PdV = 0 \Rightarrow W = 0$$

$$\text{L'expérience montre que } \Delta T = 0 \rightarrow Q = 0 \Rightarrow W + Q = \Delta U = 0$$

On en déduit que l'énergie interne U d'un gaz parfait est indépendante du volume V qu'il occupe et de la pression P à laquelle il se trouve.

LOI DE JOULE : L'ENERGIE INTERNE U D'UN GAZ PARFAIT NE DEPEND QUE DE LA TEMPERATURE.

$$\boxed{\Delta U = n_g \cdot C_{V,g} \cdot \Delta T} \quad \boxed{dU = n_g \cdot C_{V,g} \cdot dT} \quad (5)$$

n_g : quantité de matière de gaz en moles (mol)

$C_{V,g}$: capacité calorifique molaire du gaz à volume constant en $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

VIII – L'enthalpie H

L'enthalpie est une fonction d'état employée pour décrire les transformations **isobares** (pression constante) de systèmes fermés.

Quantité de chaleur élémentaire échangée à pression constante : δQ_p

Travail élémentaire échangé : $\delta W = -PdV$

Variation élémentaire d'énergie interne : $dU = \delta Q_p - PdV \Rightarrow \delta Q_p = dU + PdV$

Pour une transformation finie, on a donc :

$$Q_p = \Delta U + P\Delta = (U_F - U_I) + P(V_F - V_I) = (U_F + PV_F) - (U_I + PV_I)$$

LA QUANTITE DE CHALEUR ECHANGEE CORRESPOND DONC A LA VARIATION D'UNE NOUVELLE GRANDEUR $U+PV$. ON APPELLE CETTE GRANDEUR L'ENTHALPIE :

$$H = U + PV \quad (6)$$

H : enthalpie en Joules (J)

IX - Relation entre Q_p et Q_v

On imagine les transformations **isothermes** suivantes (T constante) en phase aqueuse :

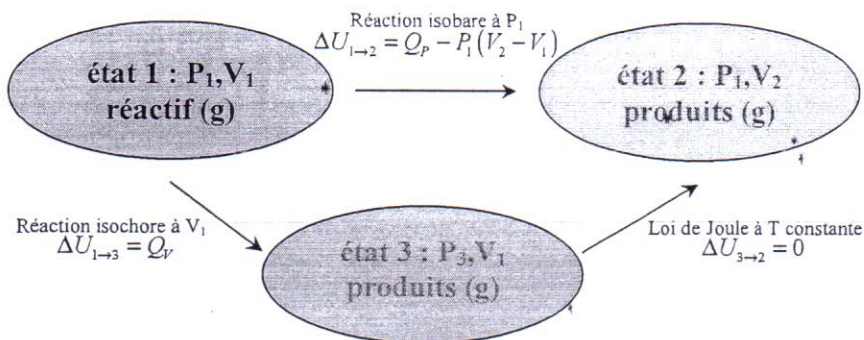


figure 8

Comme U est une fonction d'état :

$$\Delta U_{1 \rightarrow 2} = \Delta U_{1 \rightarrow 3} + \Delta U_{3 \rightarrow 2} \quad Q_p - P_1(V_2 - V_1) = Q_v + 0$$

D'où la relation entre les chaleurs échangées par une même réaction chimique effectuée à pression constante et à volume constant.

$$Q_p = Q_v + P_1 \Delta V \quad (7)$$

(bombe calorimétrique, calorimètre ouvert)

$$\Delta V = V_2 - V_1$$

Cette variation du volume du système est due à la variation de la quantité de gaz si on suppose le gaz parfait.

$$\Delta V = \frac{RT}{P_1} \Delta n_g \quad (8) \quad \text{puisque T et P constants}$$

Δn_g est la variation de moles de TOUS les gaz de la réaction.

$$Q_p = Q_v + RT\Delta n_g \quad (9)$$

X - Variation de l'énergie interne U et de l'enthalpie H d'un corps pur avec la température

Transformation : changement de la température T (en K)

$$T = 273 + \Theta$$

T : température thermodynamique en Kelvin (K)

Θ : température en degré celsius ($^{\circ}\text{K}$)

1) Capacité calorifique molaire à volume constant $C_{V(i,\text{état})}$

▪ Rappel de la loi de Joule pour un gaz i (5) :

$$dU = n_i \cdot C_{V(i,g)} \cdot dT \quad (\text{forme différentielle})$$

▪ FORMULE DE DEFINITION :

$$C_{V(i,\text{état})} = \frac{1}{n_i} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (10)$$

i : espèce chimique

$C_{V(i,\text{état})}$: capacité calorifique à volume constant pour un état donné $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

état : état physique de l'espèce considérée (g, l, s...)

a) Lorsque $C_{V(i,\text{état})}$ est indépendante de T

$$C_{V(i,\text{état})} = \overline{C_{V(i,\text{état})}} \quad \Delta U = \int_{T_i}^{T_f} dU = \int_{T_i}^{T_f} n_i \overline{C_{V(i,\text{état})}} dt \quad (11)$$

$$\Delta U = n_i \overline{C_{V(i,\text{état})}} \int_{T_i}^{T_f} dt \quad \boxed{\Delta U = n_i \overline{C_{V(i,\text{état})}} (T_f - T_i)} \quad (12)$$

b) Lorsque $C_{V(i,\text{état})}$ est fonction de T

Si la capacité calorifique dépend de T, on intègre l'équation (11).

2) Capacité calorifique molaire à pression constante $C_{P(i,\text{état})}$

$$\text{DEFINITION : } C_{P(i,\text{état})} = \frac{1}{n_i} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (13)$$

$C_{P,i,\text{état}}$: capacité calorifique à pression constante pour un état donné $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

$$\Delta H = n_i \cdot \overline{C_{P(i,\text{état})}} \cdot \Delta T \quad (14)$$

Remarque : La capacité calorifique à pression constante est la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température d'une mole de corps pur d'un degré (Kelvin ou degré Celsius) à pression constante.

XI – Enthalpie molaire de changement d'état physique d'un corps pur

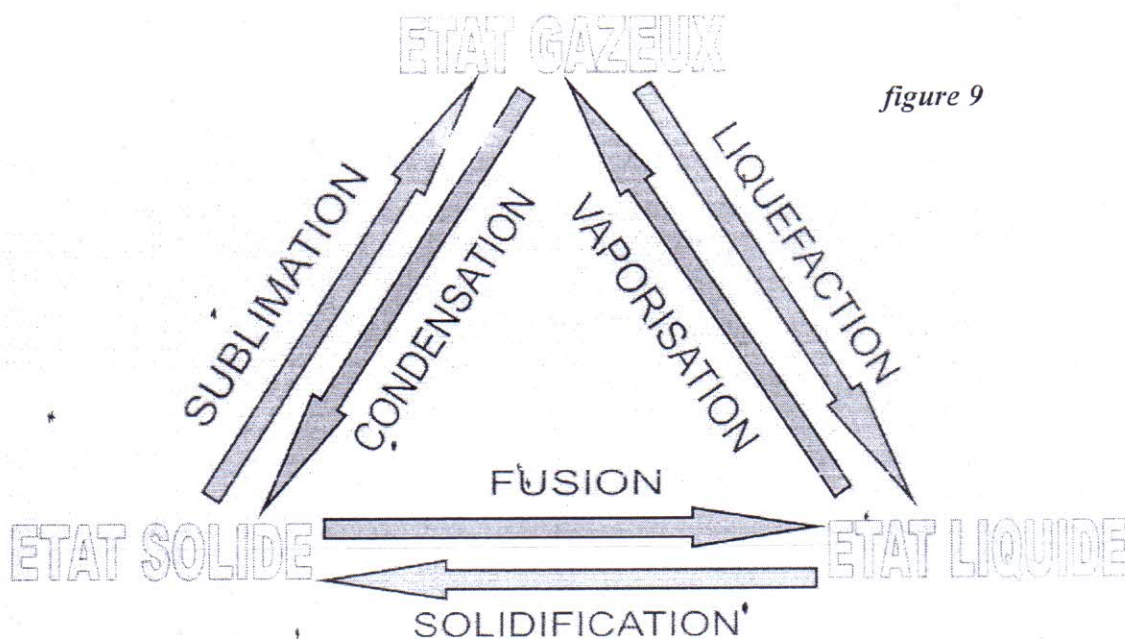


figure 9

Abréviations :

▪ Le changement d'état se fait à température constante. Pour cette raison, on parle de chaleur latente de transition.

exemple : 0°C et 100°C pour l'eau

▪ La transformation est effectuée à pression constante, et non à volume constant.

▪ Les deux grandeurs utilisées pour décrire les changements d'état sont :

- la chaleur de changement d'état (à P constant) d'une mole d'un corps pur à la température de transformation : L_{trs}

- l'enthalpie molaire de changement d'état $\Delta_{\text{trs}}H$ (en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)

▪ Lorsque $P = P^{\circ} = 1\text{bar} = 10^5\text{Pa}$ (pression standard)

- $T_{\text{trs}} = T_{\text{trs}}^{\circ}$: température standard de transition

- $\Delta_{\text{trs}}H = \Delta_{\text{trs}}H^{\circ}$: enthalpie molaire standard de transition
 pression constante.

XII – Variation d'enthalpie due au changement d'état physique d'un corps pur. Enthalpie de changement d'état

Exemple : fusion de l'eau sous la pression constante P à $T = T_{fus}$.

Il n'y a pas de liquide à $t = 0$.

	$H_2O_{(s)} \longrightarrow H_2O_{(l)}$	
état $t = 0$, $\xi = 0$	$n_{s,0}$	$n_{l,0} = 0$
état t et ξ quelconques	$n_{s,t} = n_{s,0} - \xi$	$n_{l,t} = \xi$

Variation d'enthalpie $\Delta H = Q_p$ (chaleur reçue) :

$$\Delta H = H_{\xi} - H_0 = \left[(n_{s,0} - \xi) H_{H_2O,s} + \xi H_{H_2O,l} \right] - n_{s,0} H_{H_2O,s}$$

$H_{H_2O,s}$ et $H_{H_2O,l}$: enthalpies molaires du solide et du liquide sous la pression P .

$$\Delta H = \xi (H_{H_2O,l} - H_{H_2O,s}) \quad \Delta H = \xi \cdot \Delta_{fus} H_{H_2O}$$

De manière générale, pour un changement d'état physique, on a :

$$\Delta U = Q_p = \xi \cdot \Delta_{trs} H \quad (15)$$

ΔU : variation d'énergie interne en J

Q_p : quantité de chaleur échangée en J

ξ : avancement de réaction en mol

$\Delta_{trs} H$: enthalpie molaire de changement d'état en $J \cdot mol^{-1}$

XIII – Energie interne de réaction $\Delta_r U$. Variation d'énergie interne ΔU .

Définition : REACTION CHIMIQUE : TRANSFORMATION DURANT LAQUELLE IL Y A UNE MODIFICATION DES LIAISONS ENTRE LES ATOMES.

L'énergie interne U est une fonction d'état du système chimique, donc on peut écrire :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,n_j} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,n_j} dV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} dn_i \quad j : \text{toutes les molécules différentes de } i$$

On s'intéresse au cas où T et V sont constants.

On définit l'énergie interne partielle de i par : $U_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j}$

$$dU = \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} \cdot dn_i = \sum_i U_i dn_i$$

Or $dn_i = \pm v_i d\xi$ donc $dU = \sum_i \pm v_i U_i d\xi = \Delta_r U \cdot d\xi$

$$\Delta U = \int_{\xi=0}^{\xi} dU = \int_{\xi=0}^{\xi} \Delta_r U \cdot d\xi$$

$$\Delta_r U = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,V} = \sum_i \pm v_i U_i \quad (16)$$

$\Delta_r U$: énergie interne de réaction à la température T en J.mol^{-1}

Les réactifs et les produits forment un mélange idéal. Les énergies internes molaires U_i sont :

- indépendantes de l'avancement ξ de la réaction
- respectivement égales aux énergies internes U_i^* des espèces i pures

Dans ces conditions, $\Delta_r U$ est indépendant de l'avancement ($= \sum \pm v_i U_i$).

$$\Delta U = \Delta_r U \int_{\xi=0}^{\xi} d\xi = \xi \Delta_r U = Q_r$$

XIV - Enthalpie de réaction $\Delta_r H$ et variation d'enthalpie ΔH .

Définition à partir de la fonction d'état d'enthalpie H du système réactionnel :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T,n_i} dP + \sum_j \left(\frac{\partial H}{\partial n_j} \right)_{T,V,n_i} dn_j \quad j : \text{toutes les molécules différentes de } i$$

A température et pression constantes :

$$dH = \sum_i H_i dn_i \quad \text{avec} \quad H_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (\text{enthalpie molaire partielle de l'espèce } i)$$

Comme $dn_i = \pm v_i d\xi$, on obtient : $dH = d\xi \sum_i \pm v_i H_i = \Delta_r H \cdot d\xi$

$$\text{Donc} \quad \Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i \pm v_i H_i \quad (17)$$

$\Delta_r H$: enthalpie de réaction en J.mol^{-1}

$$\Delta H \text{ s'obtient par intégration de } dH : \Delta H = \int_{\xi=0}^{\xi} dH = \int_{\xi=0}^{\xi} \Delta_r H \cdot d\xi$$

Pour un mélange idéal : les enthalpies molaires partielles sont égales aux enthalpies molaires H_i^* des corps purs et $\Delta_r H$ est alors indépendante de l'avancement :

$$\Delta H = \Delta_r H \int_{\xi=0}^{\xi} d\xi = \xi \Delta_r H = Q_p$$

XV - Relation entre énergie interne de réaction $\Delta_r U$ et enthalpie de réaction $\Delta_r H$.

Rappel : d'après la relation 7, on a : $Q_p = Q_v + P\Delta V$ donc aussi $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$ (18)

$$\Delta V = V_{\text{produits}} - V_{\text{réactifs}}$$

Pour une réaction chimique donnée :

Soit V_i le volume molaire de i . La variation du volume du système due à cette espèce pour la valeur ξ de l'avancement de la réaction :

$$(n_i - n_{i,0}) V_i = \pm \xi \nu_i V_i$$

Pour l'ensemble des réactifs et des produits, on a :

$$\Delta V = \sum_i (n_i - n_{i,0}) V_i = \xi \sum_i \pm \nu_i V_i \quad (a)$$

On a aussi $Q_p = \Delta H = \Delta_r H \cdot \xi$ (b) et $Q_v = \Delta U = \Delta_r U \cdot \xi$ (c)

En reportant (a), (b) et (c) dans (18), on obtient :

$$\Delta_r H = \Delta_r U + P \sum_i \pm \nu_i V_i \quad (19)$$

Le terme $\sum_i \pm \nu_i V_i$ peut être divisé en deux contributions :

▪ i en phase condensée (solide ou liquide) : $\sum_i \pm \nu_{i,c} V_{i,c}$

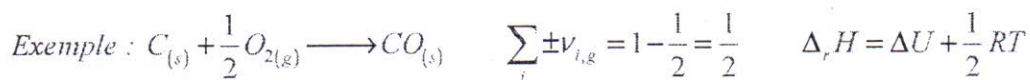
▪ i en phase gazeuse (phase "expansée") : $\sum_i \pm \nu_{i,g} V_{i,g} = \sum_i \pm \nu_{i,g} \frac{RT}{P}$ (si le gaz est parfait).

$$(19) \text{ devient : } \Delta_r H = \Delta_r U + RT \sum_i \pm \nu_{i,g} + P \sum_i \pm \nu_{i,c} V_{i,c} \quad (20)$$

$$\text{approximation : } |\Delta_r U| \gg \left| RT \sum_i \pm \nu_{i,g} \right| \gg \left| P \sum_i \pm \nu_{i,c} V_{i,c} \right|$$

Aux pressions usuelles, le terme correspondant aux phases condensées est négligeable devant les autres. La relation (20) devient finalement :

$$\Delta_r H = \Delta_r U + RT \sum_i \pm \nu_{i,g} \quad (21)$$



Lorsque $\sum_i \pm \nu_{i,g} = 0$ on a $\Delta_r H = \Delta_r U$.

XVI - Enthalpie molaire standard de formation $\Delta_f H^0_{C, \text{état}, T}$ d'un composé C

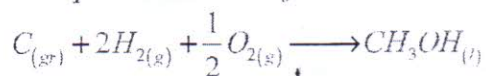
C'est l'enthalpie de réaction d'une réaction appelée « réaction de formation dans des conditions "standard" (de référence) ».

1) Définition d'une réaction de formation

$\nu_A A + \nu_B B + \dots \longrightarrow C$ Cette réaction est une réaction de formation si :

- Le coefficient stoechiométrique de C est 1.
- A et B sont des corps simples (espèces constituées d'un même élément).
- A et B dans l'état standard, c'est-à-dire purs (non mélangés à d'autres espèces) et dans l'état physique thermodynamique le plus stable à la pression standard $P^0 = 10^5$ Pa.

Exemple : réaction de formation du méthanol CH_3OH :



Ne sont pas des réactions de formation :

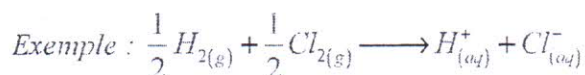


2) Enthalpie standard de formation des corps simples

$$\Delta_f H^0_{(S, \text{état}, T)} = 0 \quad (22)$$

3) Enthalpie standard de formation d'un ion

La réaction de formation d'ions à partir de corps simples est exceptionnelle car elle fait apparaître 2 ions de signes opposés :



Par convention, l'enthalpie standard de formation du proton est nulle quelque soit la température.

$$\Delta_f H^0_{(H^+,aq,T)} = 0 \quad (23)$$

L'enthalpie standard de formation de l'anion chlorure de l'exemple est égale à l'enthalpie standard de réaction.

$$\Delta_f H^0_{(Cl^-,aq)} = \Delta_r H^0$$

XVII – Détermination des chaleurs de réaction

1) Détermination directe

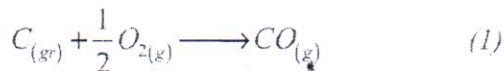
Mesures calorimétriques :

- * Bombes calorimétriques ($V = \text{cste}$) $Q_V = \Delta U = \xi \cdot \Delta_r U$
- * Calorimètre "ouvert" ou Dewar ($P = \text{cste}$) $Q_P = \Delta H = \xi \cdot \Delta_r H$

LA VARIATION D'ENERGIE INTERNE ΔU OU DE L'ENTHALPIE ΔH EST EGALE A LA CHALEUR Q_V (OU Q_P) ECHANGEES ENTRE LE SYSTEME ET SON ENVIRONNEMENT POUR RAMENER LA TEMPERATURE DES PRODUITS A CELLE DES REACTIFS.

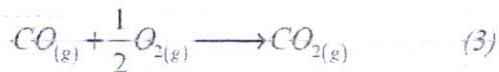
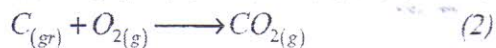
2) Détermination indirecte à partir des enthalpies de formation ou de réaction

Exemple 1 : la plupart des réactions de formation ne peuvent pas être effectuées expérimentalement même lorsqu'elles sont simples : la réaction de formation du monoxyde de carbone

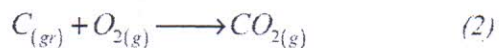
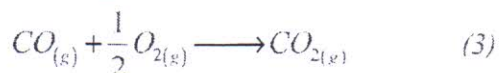
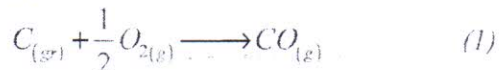


conduit à un mélange de CO , CO_2 et $C_{(gr)}$.

En revanche, on sait faire et déterminer les enthalpies de réaction des réactions suivantes :



On peut combiner les équations. La réaction (2) s'obtient en combinant les réactions (1) et (3) :



Remarque : les réactifs sont toujours à gauche et les produits à droite.
On réalise un cycle de Hess :

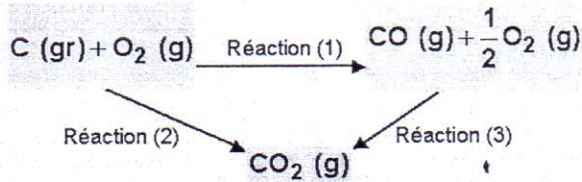


figure 10

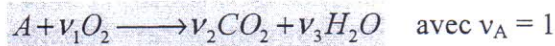
Les 3 états du même système chimique (en vert) définissent un cycle de Hess.
Ce cycle illustre les propriétés des fonctions d'état, par exemple de l'enthalpie.

Réaction (1) + Réaction (2) = Réaction (3) Donc on a :

$$\Delta_f H^0_{(CO,g)} = \Delta_f H^0_{(CO_2,g)} - \Delta_r H^0_3$$

3) Détermination indirecte à partir des enthalpies de combustion tabulées

Une réaction de combustion est une réaction de la forme :



Exemple 2 : Détermination de l'enthalpie standard de formation de l'acétylène $\Delta_f H^0_{(C_2H_2,g)}$ à partir des enthalpies standard de combustion du carbone graphite $\Delta_c H^0_{(C,gr)}$, du dihydrogène $\Delta_c H^0_{(H_2,g)}$ et de l'acétylène $\Delta_c H^0_{(C_2H_2,g)}$. On réalise un cycle de Hess :

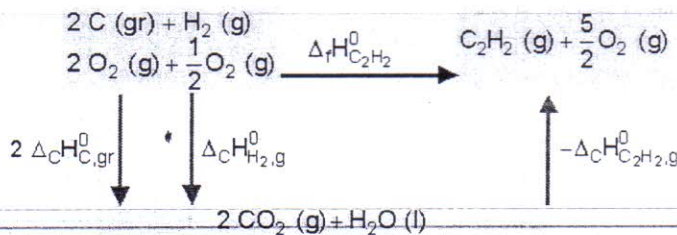


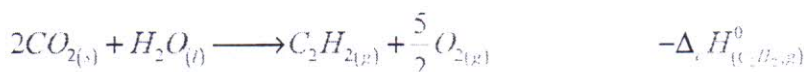
figure 11

Les 3 états du même système chimique (en vert) définissent un cycle de Hess.
La combustion de l'éthène et celle des corps simples à partir desquelles ce composé est formé conduisent au même état intermédiaire constitué d'eau et de dioxyde de carbone.

Comme H est une fonction d'état :

$$\Delta_f H^0_{(C_2H_2,g)} = \Delta_c H^0_{(C,gr)} + \Delta_c H^0_{(H_2,g)} - \Delta_c H^0_{(C_2H_2,g)}$$

Combinaison linéaire d'équations de réactions :



4) Détermination des $\Delta_r H^0$ à partir des $\Delta_f H^0$ tabulées

On transforme les réactifs (espèces A et B) en corps simples que l'on réorganise en produits (espèces C et D) selon un cycle de Hess :

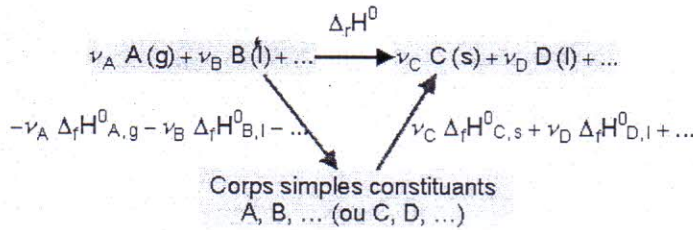


figure 12

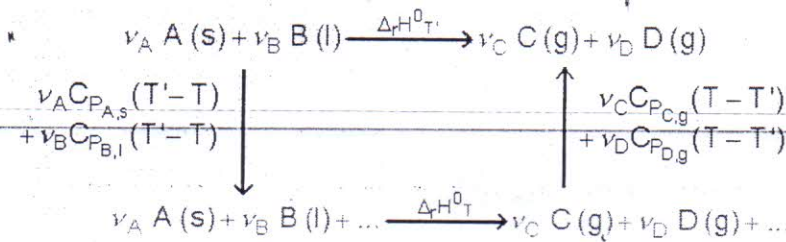
$$\Delta_r H^0 = \nu_C \Delta_f H_C^0 + \nu_D \Delta_f H_D^0 - \nu_A \Delta_f H_A^0 - \nu_B \Delta_f H_B^0$$

$$\Delta_r H^0 = \sum_i \pm \nu_i \Delta_f H_i^0 \quad (24)$$

XVIII – Effet de la température sur l'enthalpie de réaction - Loi de Kirchoff

L'enthalpie standard de réaction à la température T ($\Delta_r H_T^0$) est connue. Comment déterminer l'enthalpie standard de réaction à la température T' ($\Delta_r H_{T'}^0$) ?

1) Pas de changement d'état physique entre T et T'



H est toujours une fonction d'état donc on a :

$$\Delta_r H_{T'}^0 = \Delta_r H_T^0 + (\nu_C C_{P(C,g)} + \nu_D C_{P(D,g)})(T' - T) - (\nu_A C_{P(A,s)} + \nu_B C_{P(B,l)})(T' - T)$$

$$\Delta_r H_{T'}^0 = \Delta_r H_T^0 + \sum_i \pm \nu_i C_{P(i,\text{état})}(T' - T) \quad (25)$$

2) Un ou plusieurs changements d'état physique entre T et T'

Si la variation de la température s'accompagne d'un (ou plusieurs) changements d'états physique, il faut tenir compte :

Remarque : les réactifs sont toujours à gauche et les produits à droite.
On réalise un cycle de Hess :

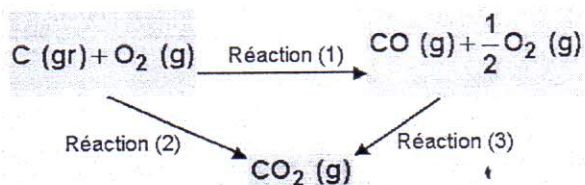


figure 10

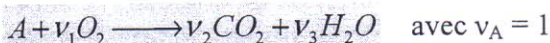
Les 3 états du même système chimique (en vert) définissent un cycle de Hess.
Ce cycle illustre les propriétés des fonctions d'état, par exemple de l'enthalpie.

Réaction (1) + Réaction (2) = Réaction (3) Donc on a :

$$\Delta_f H^0_{(CO,g)} = \Delta_f H^0_{(CO_2,g)} - \Delta_r H^0_3$$

3) Détermination indirecte à partir des enthalpies de combustion tabulées

Une réaction de combustion est une réaction de la forme :



Exemple 2 : Détermination de l'enthalpie standard de formation de l'acétylène $\Delta_f H^0_{(C_2H_2,g)}$ à partir des enthalpies standard de combustion du carbone graphite $\Delta_c H^0_{(C,gr)}$, du dihydrogène $\Delta_c H^0_{(H_2,g)}$ et de l'acétylène $\Delta_c H^0_{(C_2H_2,g)}$. On réalise un cycle de Hess :

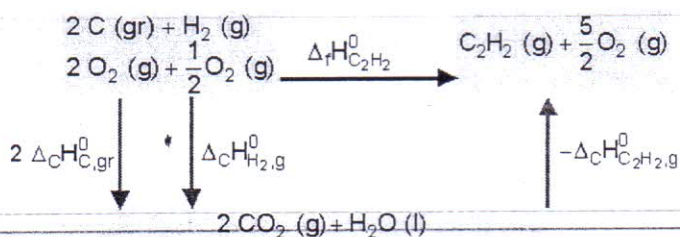


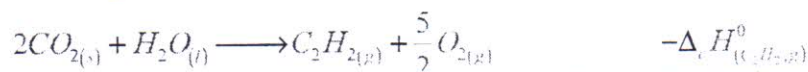
figure 11

Les 3 états du même système chimique (en vert) définissent un cycle de Hess.
La combustion de l'éthylène et celle des corps simples à partir desquelles ce composé est formé conduisent au même état intermédiaire constitué d'eau et de dioxyde de carbone.

Comme H est une fonction d'état :

$$\Delta_f H^0_{(C_2H_2,g)} = \Delta_c H^0_{(C,gr)} + \Delta_c H^0_{(H_2,g)} - \Delta_c H^0_{(C_2H_2,g)}$$

Combinaison linéaire d'équations de réactions :



4) Détermination des $\Delta_r H^0$ à partir des $\Delta_f H^0$ labellés

On transforme les réactifs (espèces A et B) en corps simples que l'on réorganise en produits (espèces C et D) selon un cycle de Hess :

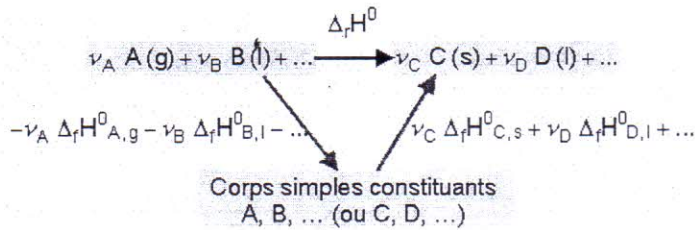


figure 12

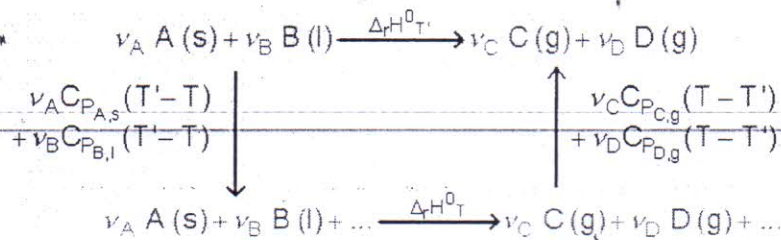
$$\Delta_r H^0 = \nu_C \Delta_f H_C^0 + \nu_D \Delta_f H_D^0 - \nu_A \Delta_f H_A^0 - \nu_B \Delta_f H_B^0$$

$$\Delta_r H^0 = \sum_i \pm \nu_i \Delta_f H_i^0 \quad (24)$$

XVIII – Effet de la température sur l'enthalpie de réaction - Loi de Kirchoff

L'enthalpie standard de réaction à la température T ($\Delta_r H_T^0$) est connue. Comment déterminer l'enthalpie standard de réaction à la température T' ($\Delta_r H_{T'}^0$) ?

1) Pas de changement d'état physique entre T et T'



H est toujours une fonction d'état donc on a :

$$\Delta_r H_{T'}^0 = \Delta_r H_T^0 + (\nu_C C_{P(C,g)} + \nu_D C_{P(D,g)})(T' - T) - (\nu_A C_{P(A,s)} + \nu_B C_{P(B,l)})(T' - T)$$

$$\Delta_r H_{T'}^0 = \Delta_r H_T^0 + \sum_i \pm \nu_i C_{P(i, \text{état})}(T' - T) \quad (25)$$

2) Un ou plusieurs changements d'état physique entre T et T'

Si la variation de la température s'accompagne d'un (ou plusieurs) changements d'états physique, il faut tenir compte :