



Pitié-Salpêtrière

Université Pierre-et-Marie-Curie

**Faculté de Médecine
Pierre-et-Marie-Curie
PCEM 1**

Support de cours

CHIMIE GENERALE

**CHAPITRE III - PREMIER PRINCIPE
DE LA THERMODYNAMIQUE
THERMOCHIMIE**

Professeur Antoine GEDEON

Professeur Ariel de KOZAK

(mise à jour : 28/5/2007)

CHAPITRE III

Premier principe de la thermodynamique - Thermochimie

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.

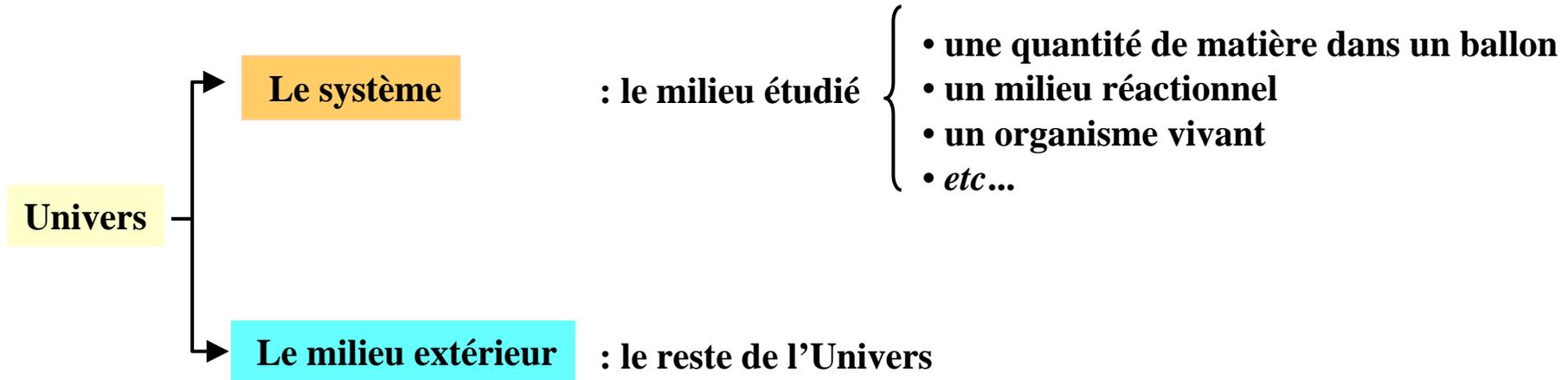
- Etudier les transferts d'énergie, chaleur (Q) et travail (W), au cours des réactions chimiques.
- Déterminer Q et W dans des conditions données.

1.2. Deuxième principe (chapitre IV).

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

2. DEFINITIONS.

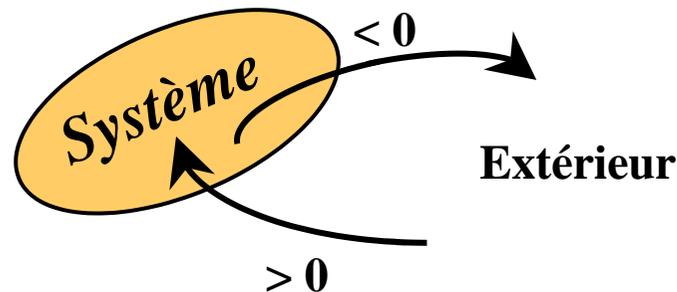
2.1. Notion de système en thermodynamique.



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**

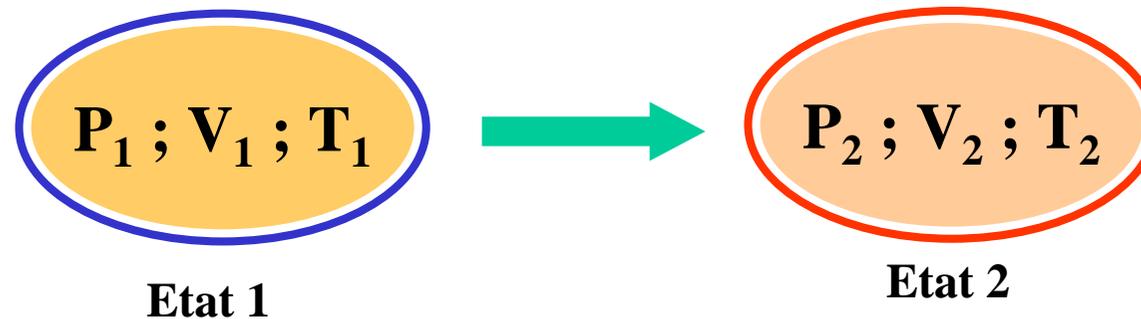
2.4. Etat d'un système.

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.

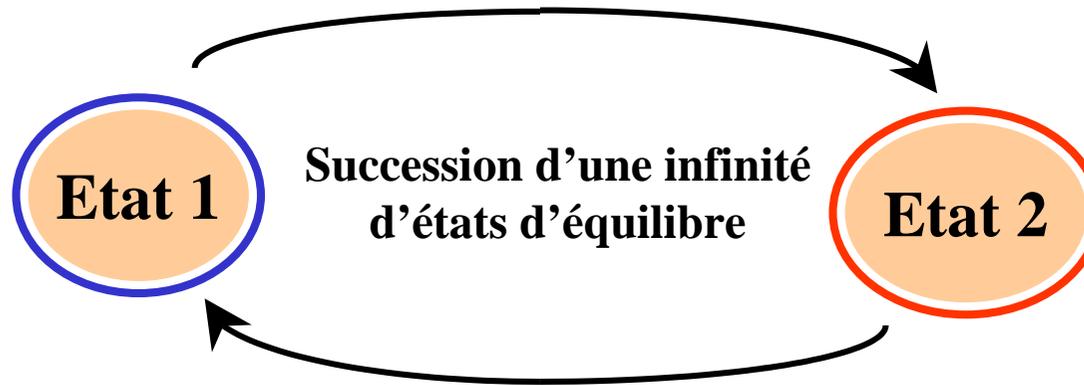
2.5. Transformation d'un système.



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

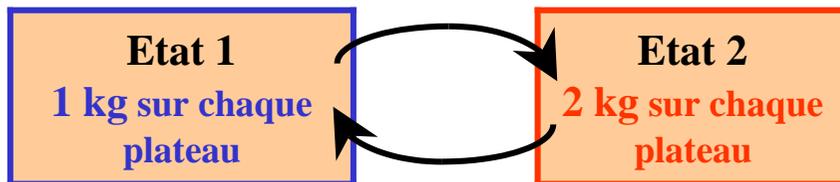
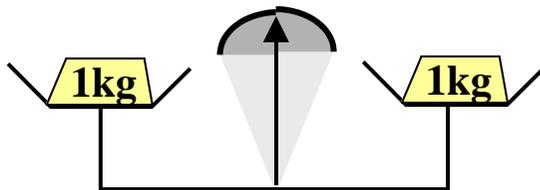
2.5.1. *Transformation adiabatique* : sans échange de chaleur.

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



La transformation se produit d'une manière lente

Exemple : Balance de précision supérieure à 1 g



On peut amener le système de l'état d'équilibre 1 à l'état d'équilibre 2 en ajoutant successivement 1 g sur chacun des 2 plateaux et ceci 1000 fois de suite.

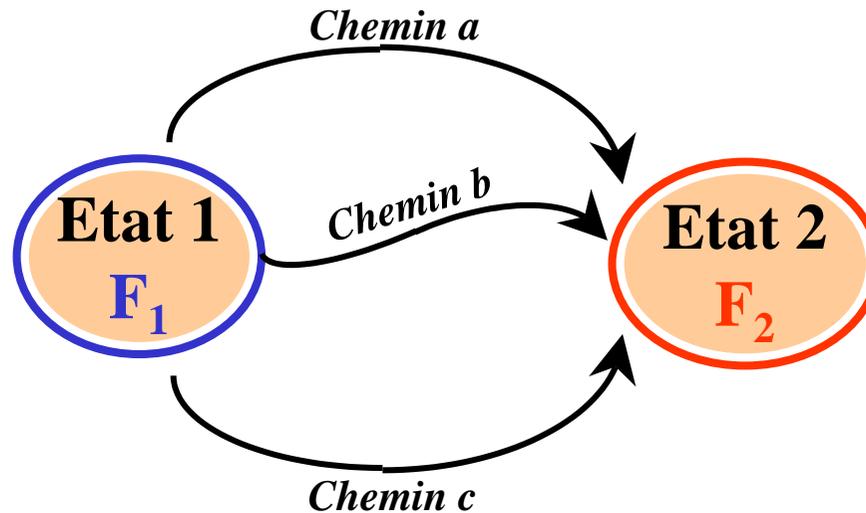
La sensibilité de la balance n'est pas suffisante \Rightarrow la balance paraît en équilibre chaque fois que la différence de poids entre les 2 plateaux est de 1 g.

2.5.3. *Transformation irréversible* \Rightarrow transformation spontanée, naturelle.

On ne peut pas l'arrêter, ni l'inverser.

2.6. Fonction d'état.

Fonction F dont la variation au cours d'une transformation ne dépend que des états initial et final et non du chemin suivi. Exemple : P , V , T ...



$$\Delta F = F_{\text{état final}} - F_{\text{état initial}}$$

$$\Delta F = F_2 - F_1 \text{ quel que soit le chemin suivi : a, b, ou c.}$$

ΔF est indépendant de la manière dont la transformation est effectuée (réversible ou irréversible).

Attention : - si F est une fonction d'état (H ; U ; S) $\Rightarrow dF$
- si F n'est pas une fonction d'état (W ; Q) $\Rightarrow \delta F$

- Si F est une fonction d'état :

$$\int_1^2 dF = F_2 - F_1 = \Delta F \qquad \int_1^2 dU = U_2 - U_1 = \Delta U$$

dF est une différentielle totale exacte

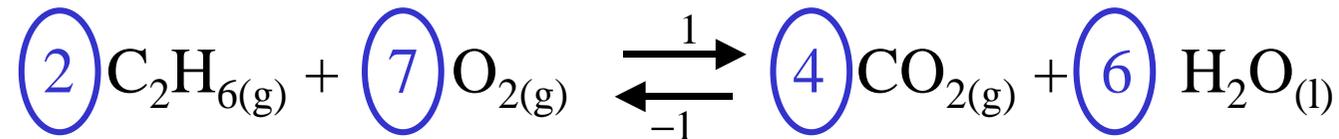
- Le travail W et la chaleur Q dépendent du chemin suivi; donc ce sont pas des fonctions d'état.

$$\int_1^2 \delta W = W \quad \text{et non pas : } W_2 - W_1 \text{ ou } \Delta W$$

$$\int_1^2 \delta Q = Q \quad \text{et non pas : } Q_2 - Q_1 \text{ ou } \Delta Q$$

δW (ou δQ) est appelé différentielle inexacte

2.7. Réaction chimique. Exemple :



a) Coefficients stœchiométriques (a, b, c, d ...) dans une réaction chimique : **nombre**s précédant les réactants *k* dans l'écriture de la réaction-bilan.

b) Nombres stœchiométriques v_k = coefficients stœchiométriques algébrisés :
- **pour les réactifs** (consommés dans le sens 1 de la réaction-bilan) : v_k **négatifs**.
- **pour les produits** (formés dans le sens 1 de la réaction-bilan) : v_k **positifs**.

$$v_{\text{C}_2\text{H}_6} = \textcircled{-2} ; v_{\text{O}_2} = \textcircled{-7} ; v_{\text{CO}_2} = \textcircled{4} ; v_{\text{H}_2\text{O}} = \textcircled{6}$$

c) Rapport stœchiométrique des réactifs (noté R) :

$$R = \frac{\text{nombre de moles du réactif 1}}{\text{nombre de moles du réactif 2}}$$

Si $R = 2/7$: conditions stœchiométriques.

Si $R \neq 2/7$: le rapport est non stœchiométrique, un des réactifs est en excès et l'autre est en défaut. Le réactif en défaut est appelé "réactif limitant".

d) Avancement de la réaction ξ (Ksi) rapporté à une équation-bilan explicitée.

$n_{k,0}$ = nombre de moles du réactant k à l'instant $t = 0$;

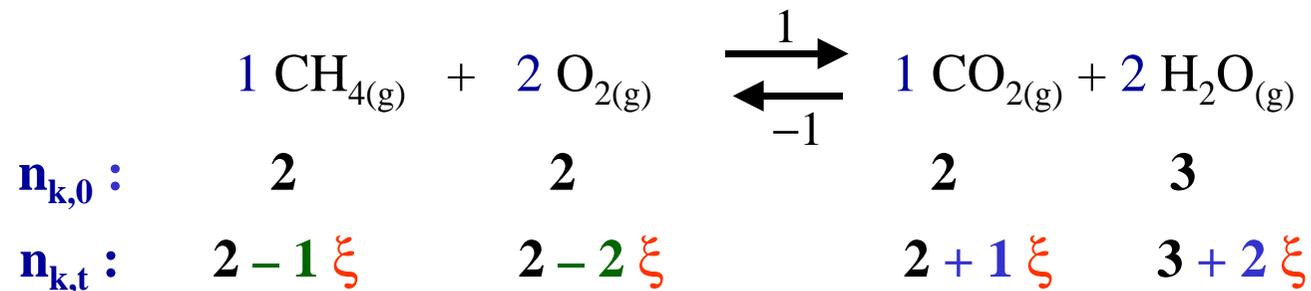
$n_{k,t}$ = nombre de moles du réactant k à un instant t quelconque;

v_k = nombre stœchiométrique (négatif ou positif) associé au réactant k.

$$\mathbf{n_{k,t} = n_{k,0} + v_k \xi(t)}$$

$$\xi = \frac{\text{nombre de moles transformées}}{\text{nombre stœchiométrique } v_k} = \frac{n_{k,t} - n_{k,0}}{v_k} = \frac{\Delta n_k}{v_k}$$

Exemple: on considère la réaction suivante :



Si : $\xi > 0 \Rightarrow$ la réaction se produit dans le sens 1

Si : $\xi < 0 \Rightarrow$ la réaction se produit dans le sens -1

3. EQUATION D'ETAT DES GAZ PARFAITS.

3.1. Loi d'Avogadro.

A température et pression constantes, le nombre n de moles de gaz contenu dans un volume donné est le même quel que soit le gaz :

$V \propto$ nombre de moles (à P et T constantes)

concentration du gaz $\frac{n}{V}$ constante, à T et P constantes

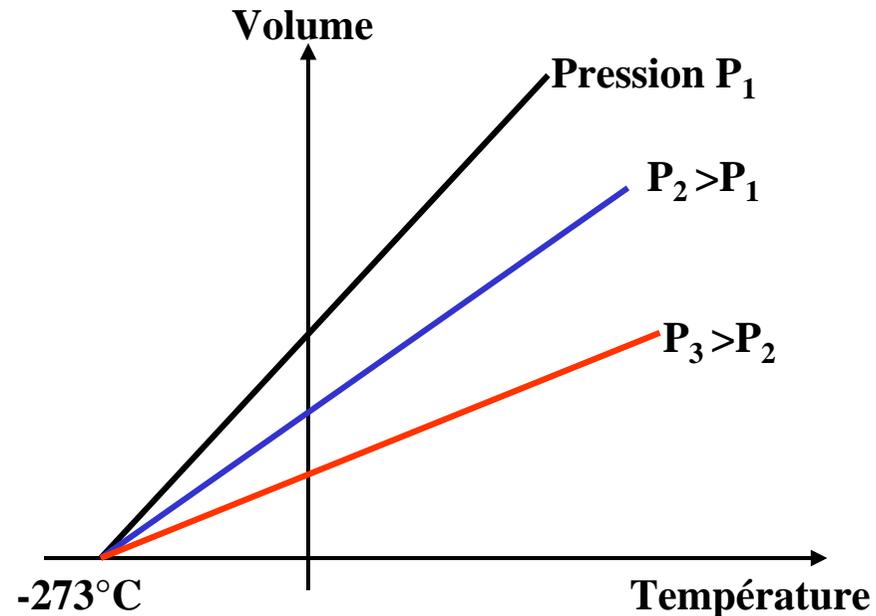
3.2. Loi de Boyle.

A température constante (conditions isothermes), le produit PV d'une quantité fixée de gaz est constant pour de nombreux gaz. Toute augmentation de P produit une diminution de V, tel que PV reste inchangé.

$PV =$ constante, à n et T constants

3.3. Loi de Charles.

A pression constante (conditions isobares), le volume d'une quantité constante de gaz augmente proportionnellement avec la température :



Pour des pressions suffisamment faibles, ce comportement est observé pour tous les gaz. Le volume est directement proportionnel à la température T , c'est-à-dire :

$$\frac{V}{T} = \text{constante}$$

$$T (K) = T(^{\circ}\text{C}) + 273$$

↓
Kelvin

3.4. Equation d'état des gaz parfaits (idéaux).

Les gaz qui obéissent aux 3 lois précédentes sont dit « parfaits ».

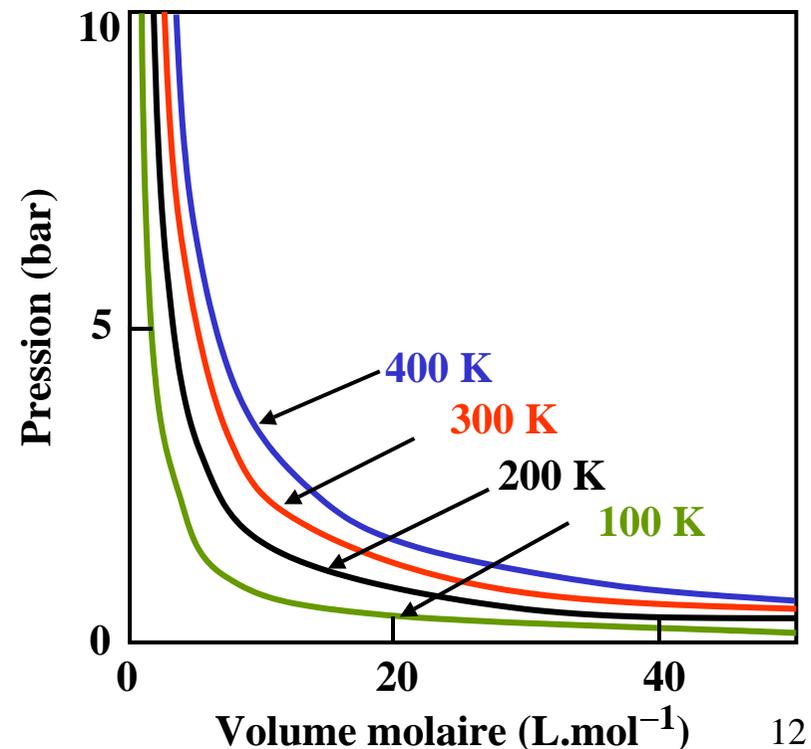
La combinaison de ces lois donne :

$$\frac{PV}{nT} = \text{constante} = R$$

La constante est appelée « constante des gaz parfaits » : (symbole R)

$$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Un tracé de la pression en fonction du volume à température constante : $P = nRT/V$ s'appelle un isotherme et possède l'allure d'une hyperbole, puisque c'est une fonction de la forme $f(x) = \text{constante}/x$.



3.5. Mélange de gaz, pression partielle.

Soit un mélange de plusieurs gaz, contenu dans un volume V , placé à une température T et soumis à une pression P . On note n_i le nombre de moles du gaz i .

Par définition, la pression partielle du constituant i du mélange, P_i , est la pression qu'exercerait le gaz i s'il était seul dans le récipient.

Dans le cas de gaz parfaits, la pression totale exercée par un mélange est égale à la somme des pressions partielles des constituants. C'est la loi de Dalton, qui est une conséquence de l'équation de gaz parfaits, pour laquelle l'état d'un gaz ne dépend que du nombre de molécules, et non de leur nature chimique :

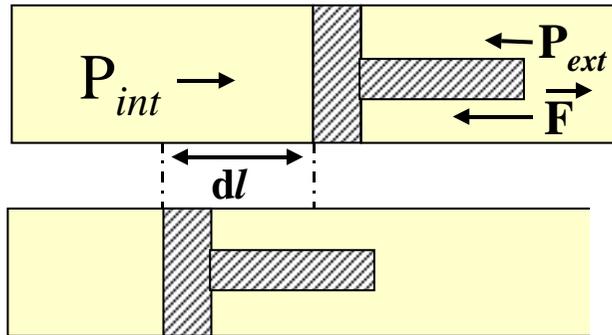
$$P_1 = \frac{n_1 RT}{V} \quad ; \quad P_2 = \frac{n_2 RT}{V}$$
$$P_{\text{totale}} = \frac{n_{\text{total}} RT}{V} = \frac{(n_1 + n_2) RT}{V} = \frac{n_1 RT}{V} + \frac{n_2 RT}{V} = P_1 + P_2$$

Dans le cas d'un mélange de plus de deux gaz parfaits où χ_i est la fraction molaire du constituant i du mélange :

$$P_i = \frac{n_i RT}{V} \quad \boxed{P_{\text{tot}} = \sum_i P_i = \sum_i \frac{n_i RT}{V} = \frac{RT}{V} \sum_i n_i} \quad \boxed{\frac{n_i}{\sum_i n_i} = \frac{P_i}{P_{\text{tot}}} = \chi_i} \quad \boxed{\text{d'où : } P_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \cdot P_{\text{tot}}}$$

4. TRAVAIL W : Energie produite par le déplacement d'un objet soumis à une force.

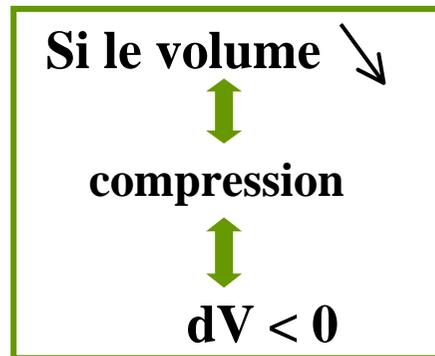
4.1. Définitions : • W n'est pas une fonction d'état • **Travail = force x distance**



Piston de surface S qui se déplace sur une distance dl sous l'action de F (Force = Pression x Surface)

$$|\delta W| = |\mathbf{F} \cdot d\mathbf{l}| = |\mathbf{P}_{ext} \cdot \mathbf{S} \cdot d\mathbf{l}| = |\mathbf{P}_{ext} \cdot dV|$$

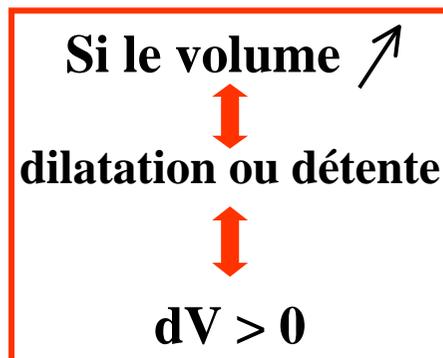
Travail échangé



: le système gagne ou reçoit de l'énergie mécanique

→ $W \nearrow \Rightarrow \delta W > 0$

$$\delta W = - P_{ext} \cdot dV$$



: le système perd de l'énergie mécanique (le gaz pousse le piston)

→ $W \searrow \Rightarrow \delta W < 0$ (Travail fourni par le système contre la force exercée par le milieu extérieur)

$$\delta W = - P_{ext} \cdot dV$$

4.2. Travail lors d'une transformation réversible (transformation au cours de laquelle tous les états intermédiaires sont définis).

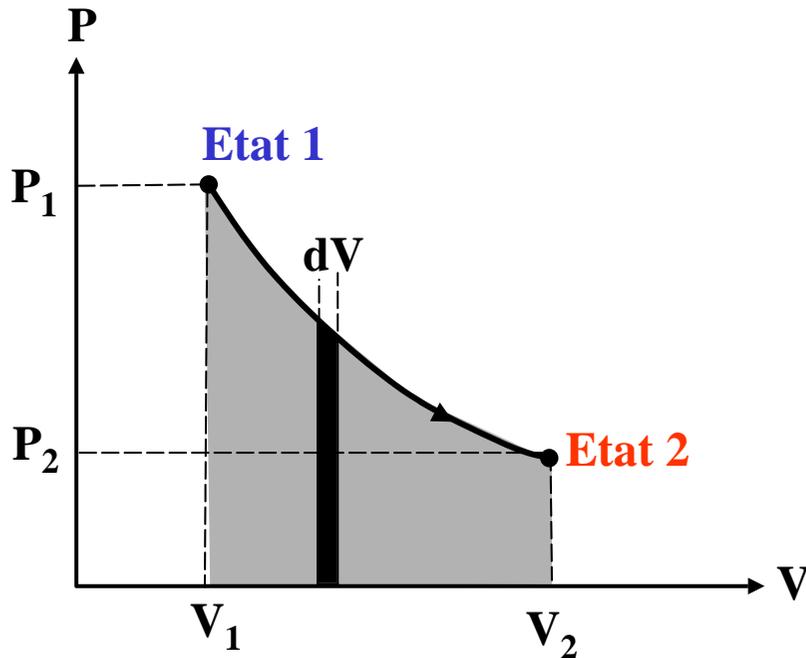
Exemple : **détente réversible** isotherme d'un gaz idéal ($T = cte$)

Etat 1 : P_1 ; V_1 ; T

Etat 2 : P_2 ; V_2 ; T

$$P V = n R T$$

Détente : $P_1 > P_2$; $V_2 > V_1$



La valeur absolue du travail correspond à l'aire grisée.

$$\delta W_{\text{rév.}} = -P \cdot dV$$

$$W_{\text{rév.}1 \rightarrow 2} = - \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV = - \int_{V_1}^{V_2} n R T \frac{dV}{V}$$

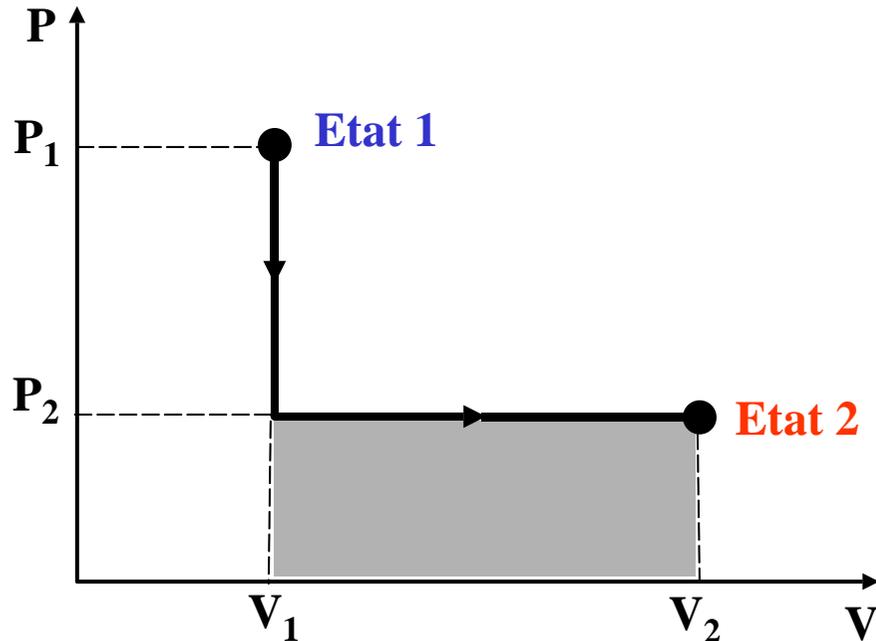
$$= -n R T \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -n R T \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W_{\text{rév.}1 \rightarrow 2} = -n R T \ln \frac{V_2}{V_1}$$

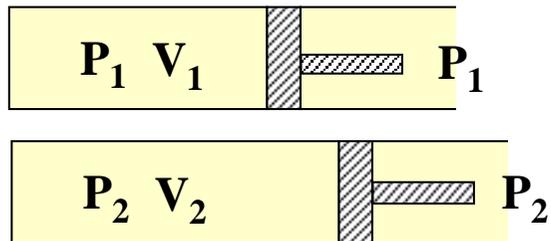
4.3. Travail lors d'une transformation **irréversible** (spontanée).

Exemple : détente irréversible isotherme d'un gaz idéal ($T = cte$)

Variation brutale de P : $P_2 < P_1$: dès l'instant initial la pression extérieure est égale à P_2 et pendant la transformation le gaz travaille contre cette pression.



La valeur absolue du travail est égale à l'aire grisée.



La détente s'effectue contre la pression extérieure P_2 qui est constante

Etat 1 : P_1, V_1, T

Etat 2 : P_2, V_2, T

$$PV = nRT$$

Variation brutale de P : $P_2 < P_1$

$$\delta W_{\text{irrév.1} \rightarrow 2} = -P \cdot dV$$

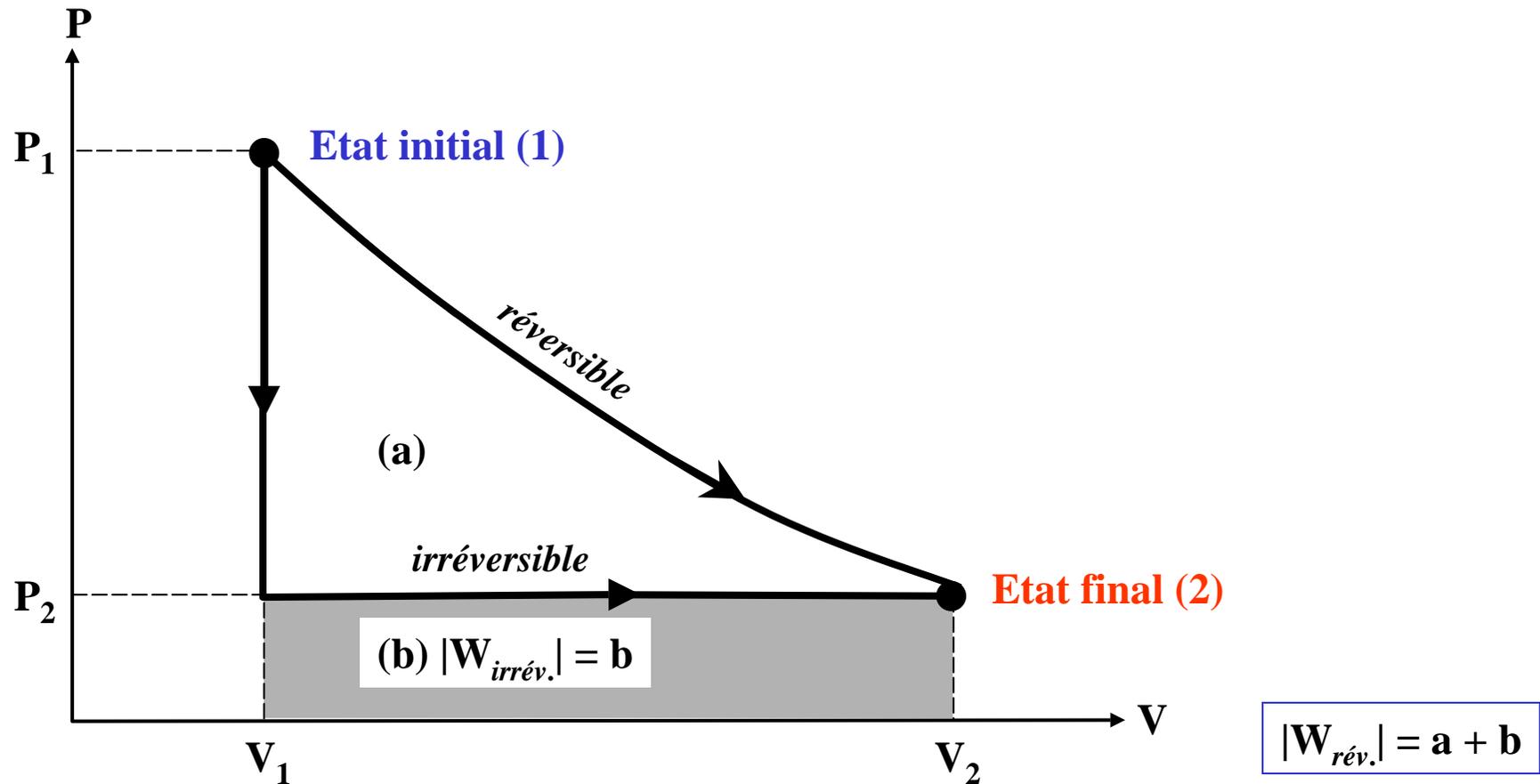
$$W_{\text{irrév.1} \rightarrow 2} = - \int_{V_1}^{V_2} P_2 \cdot dV$$

\swarrow cte

$$W_{\text{irrév.1} \rightarrow 2} = -P_2[V_2 - V_1]$$

à l'état d'équilibre 2 : $P_2 = \text{constante}$

Détente isotherme



La valeur absolue du travail fourni par un système au milieu extérieur est supérieur dans une transformation réversible à celui fourni lors d'une transformation irréversible.

$$|W_{r\acute{e}v.}| > |W_{irr\acute{e}v.}|$$

5. CHALEUR OU ENERGIE CALORIFIQUE Q.

5.1. 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.

5.2. Expression.

La chaleur reçue par un système (> 0) peut provoquer une variation de sa température. Relation de proportionnalité entre la chaleur reçue δQ 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 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

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

<p>à P = cte → $Q_P = \int_{T_1}^{T_2} n C_P dT$</p> <p>à V = ct → $Q_V = \int_{T_1}^{T_2} n C_V dT$</p>	}	<p>Quantité de chaleur nécessaire pour faire varier de T_1 à T_2 la température de n moles de substance.</p>
--	---	---

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 = cte = 0,1 bar de $CO_{2(g)}$ est :

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

Unités de C : J.mol⁻¹.K⁻¹

6. PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE.

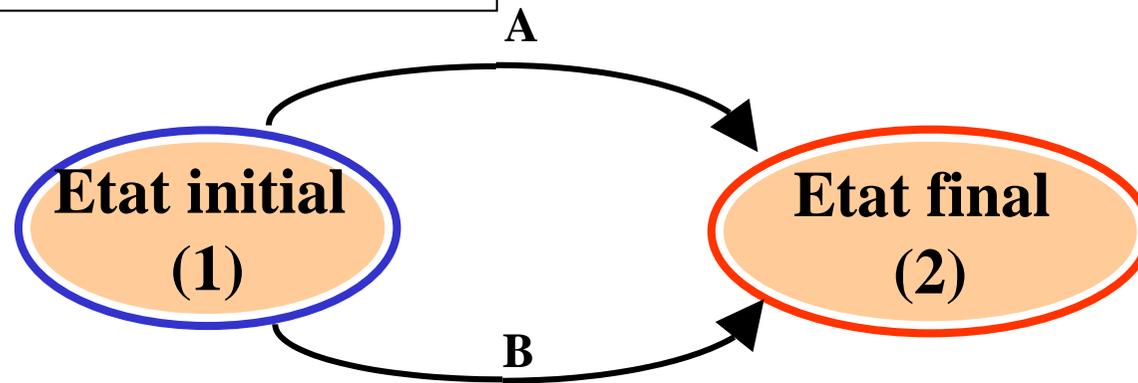
6.1. Energie interne U d'un système.

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) :

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

: Énoncé 2 du 1^{er} principe

Exemple :

- On considère la transformation réversible d'un gaz parfait (idéal) $1 \rightarrow 2 \rightarrow 1$ } à chaque instant
 ou $1 \rightleftharpoons 2$ } PV = nRT

$$\text{Travail réversible : } W_{1 \rightarrow 2} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\text{Travail réversible : } W_{2 \rightarrow 1} = -nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = -W_{1 \rightarrow 2}$$

$$W_{1 \rightarrow 2} = -W_{2 \rightarrow 1}$$

Comme :

$$\Delta U_{\text{cycle } (1 \rightarrow 1)} = 0 = W_{\text{cycle}} + Q_{\text{cycle}}$$

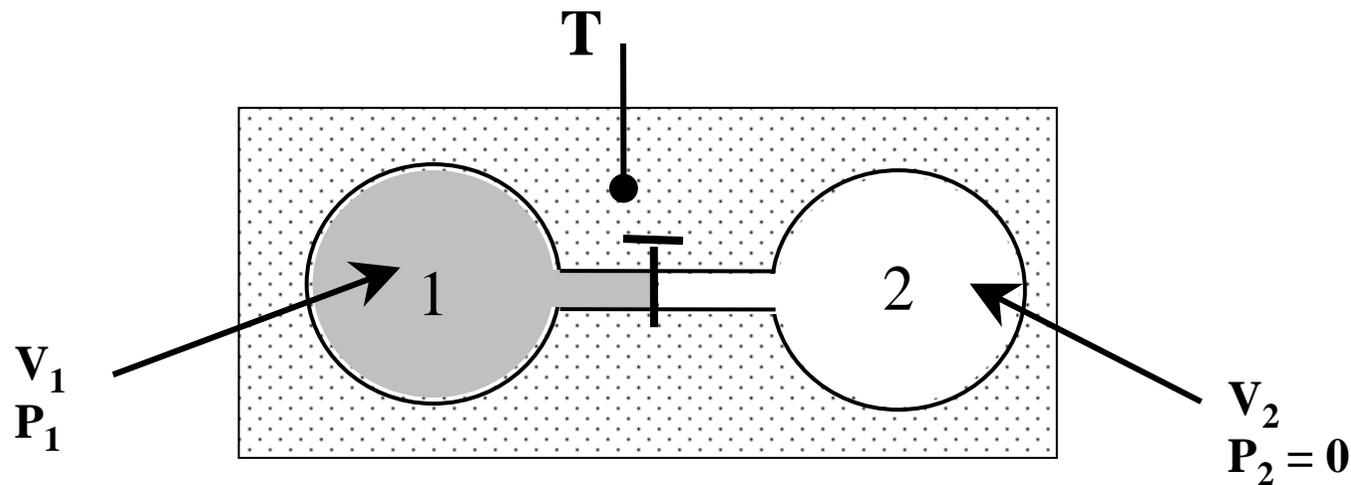
$$\rightarrow 0 = (W_{1 \rightarrow 2} + W_{2 \rightarrow 1}) + (Q_{1 \rightarrow 2} + Q_{2 \rightarrow 1}) \Rightarrow Q_{1 \rightarrow 2} = \ominus Q_{2 \rightarrow 1}$$

6.3. Loi de Joule : à T constante, $\Delta U_{\text{gaz parfait}} = 0$.

EXPERIENCE DE JOULE : Si on laisse se détendre un gaz parfait dans un récipient **vide**, on n'observe aucun changement de température.

Description du système constitué par les deux ballons 1 et 2 :

- **Etat initial** : Volume total = $V_1 + V_2$. Dans V_1 , il règne une pression P_1 .
Dans V_2 , il règne une pression $P_2 = 0$ (vide).
- **Etat final** (après la détente) : Volume total (inchangé) = $V_1 + V_2$
La pression finale dans V_1 et V_2 est la même = P_{finale}



$$\text{or } \Delta U = Q + W$$

- **Le travail W effectué est nul :**

- la détente se fait contre une pression P_2 nulle
- le volume total reste inchangé

- Puisque l'on observe aucun changement de la température du bain, l'expansion se fait sans changement de l'énergie thermique du système : $Q = C(T_f - T_i) = 0$, car $T_f = T_i$

L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température.

$$\Delta U_{\text{gaz parfait}} = 0, \text{ lors de n'importe quel processus isotherme.}$$

6.4. Chaleur échangée au cours de transformations à volume constant (Q_V) ou à pression constante (Q_P) .

6.4.1. Transformation à volume constant.

Dans toute transformation :

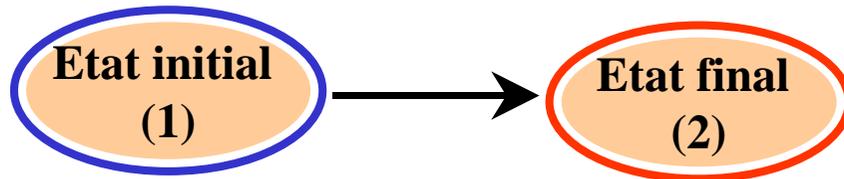
$$\Delta U_{\text{système}} = Q + W = Q_V - \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

Comme le volume du système est constant ($V_1 = V_2$) : $dV = 0 \Rightarrow Q_V = \Delta U$

La chaleur échangée lors d'une transformation à volume constant :

$Q_V =$ variation d'énergie interne ΔU .

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**

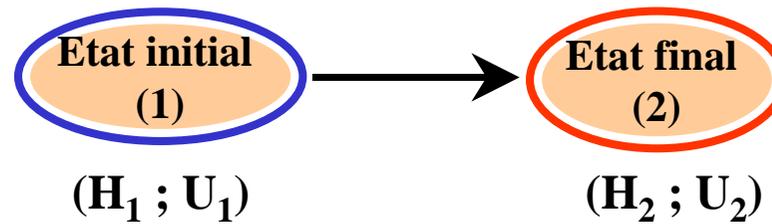
$$\mathbf{H = U + PV} \Rightarrow \mathbf{Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H}$$

La chaleur échangée lors d'une transformation à pression constante

$$\mathbf{Q_P = \Delta H = \text{variation d'enthalpie}}$$

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

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. ENTHALPIE DE REACTION $\Delta_r H$.

7.1. Remarque.

Nécessité de bien définir l'état initial et l'état final :

- Température
- Quantités de matière (nombre de moles)
- État physique (solide, liquide, gaz)
- Pression, volume

7.2. Etat standard : Etat standard d'un corps pur
symbole : signe^o en exposant



- l'état physique le plus stable
- **P = 1 bar**
- T = constante

Exemple : à T = 298 K et sous P = 1 bar (10⁵ Pa)

Dans le cas des gaz :

Etat standard à T \Rightarrow pression partielle (et non totale) = 1 bar

L'état standard :

Carbone	C(solide) graphite
Oxygène	O ₂ (gaz)
Hydrogène	H ₂ (gaz)
Azote	N ₂ (gaz)
Chlore	Cl ₂ (gaz)

7.3. Enthalpie standard de réaction.

- **Enthalpie standard de réaction** : tous les constituants du système sont dans leur état standard;
- L'enthalpie standard $\Delta_r H^o$ correspond à une variation de ξ de 1 mole;

$$\Rightarrow \Delta_r H^o = \left(\frac{\partial H^o}{\partial \xi} \right)_{T,P}$$

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

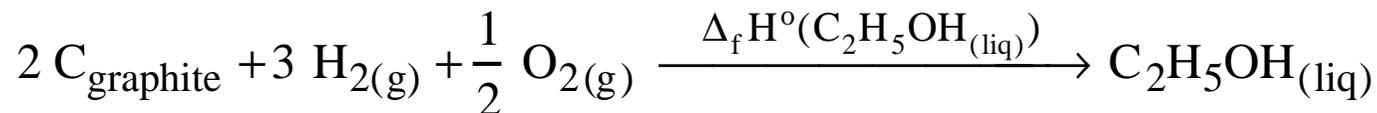
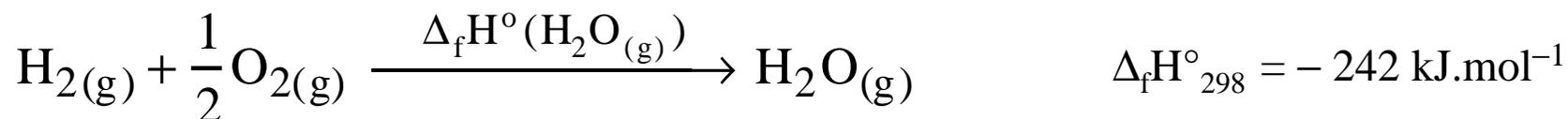
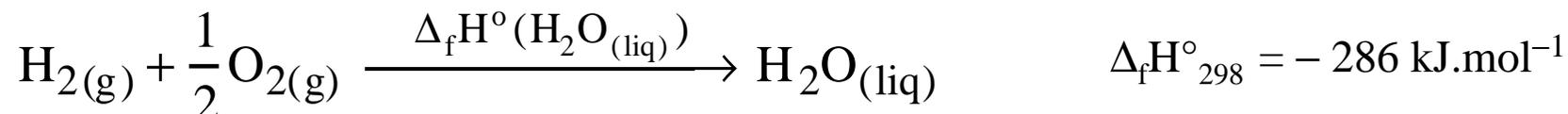
- L'enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ_T$ d'un composé A est la variation d'enthalpie de la **réaction de formation standard**, à **P = 1 bar**, de ce composé à partir de ses éléments corps simples pris dans leur état le plus stable.

Eléments corps simples constitutifs du composé A

$$\Delta_r H^\circ_T = \Delta_f H^\circ_T$$

→ 1 A

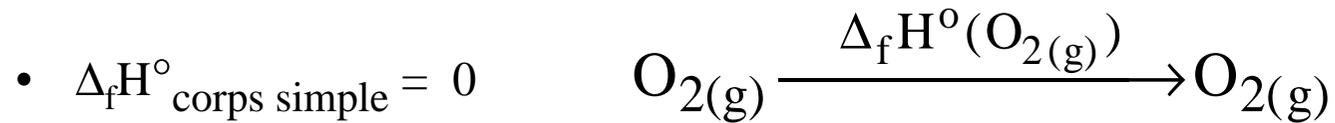
Exemples :



$$\Delta_f H^\circ_{298} = -278 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$\Delta_f H^\circ_T$ d'un élément corps simple :

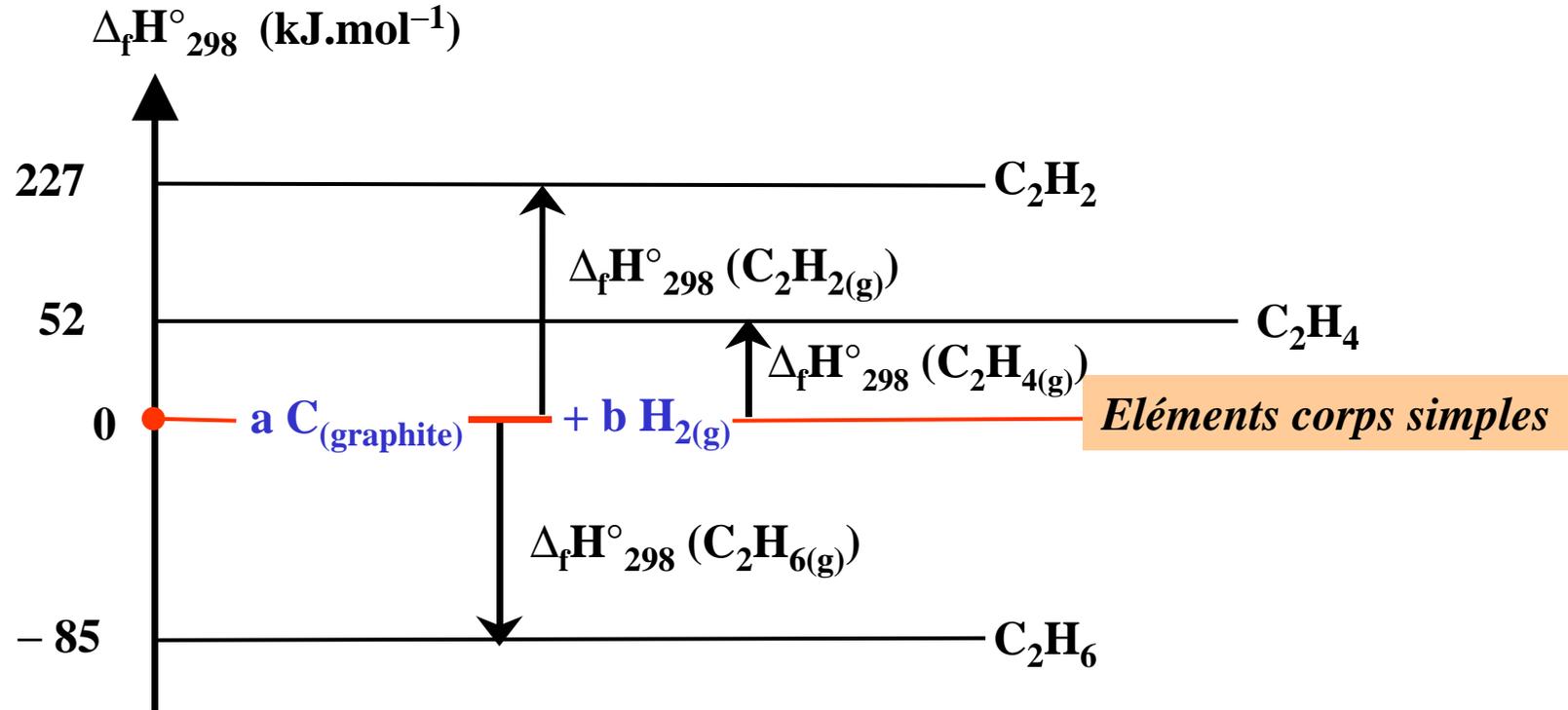
- L'enthalpie standard de formation : $\Delta_f H^\circ_T$ d'un élément corps simple dans son état standard de référence est nulle à toute température.



	$\Delta_f H^\circ_T$
C_(graphite)	0
H_{2(g)}	0
O_{2(g)}	0
Cl_{2(g)}	0
Cu_(s)	0

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

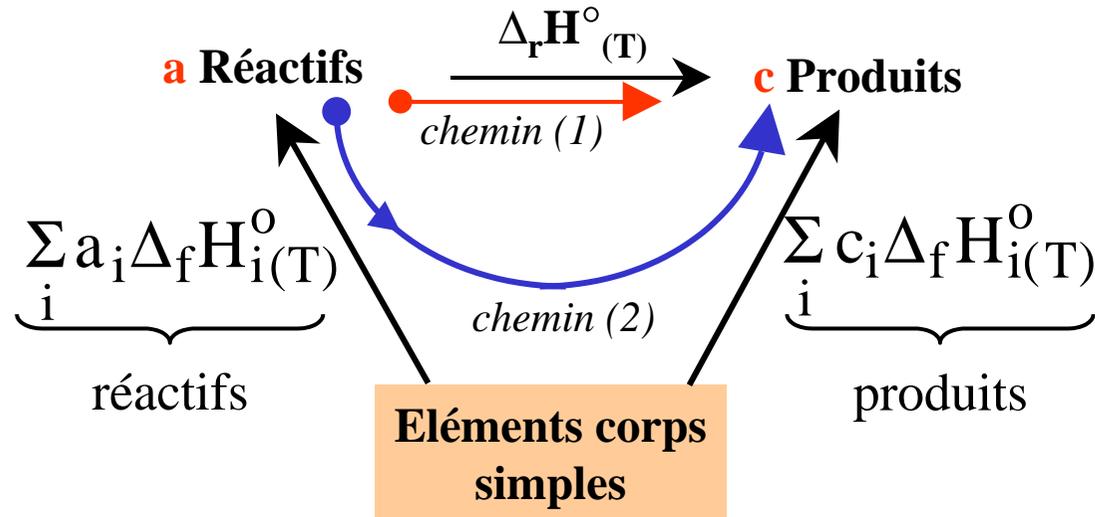
Exemple :



	$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$	$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ_{298}$	- 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.

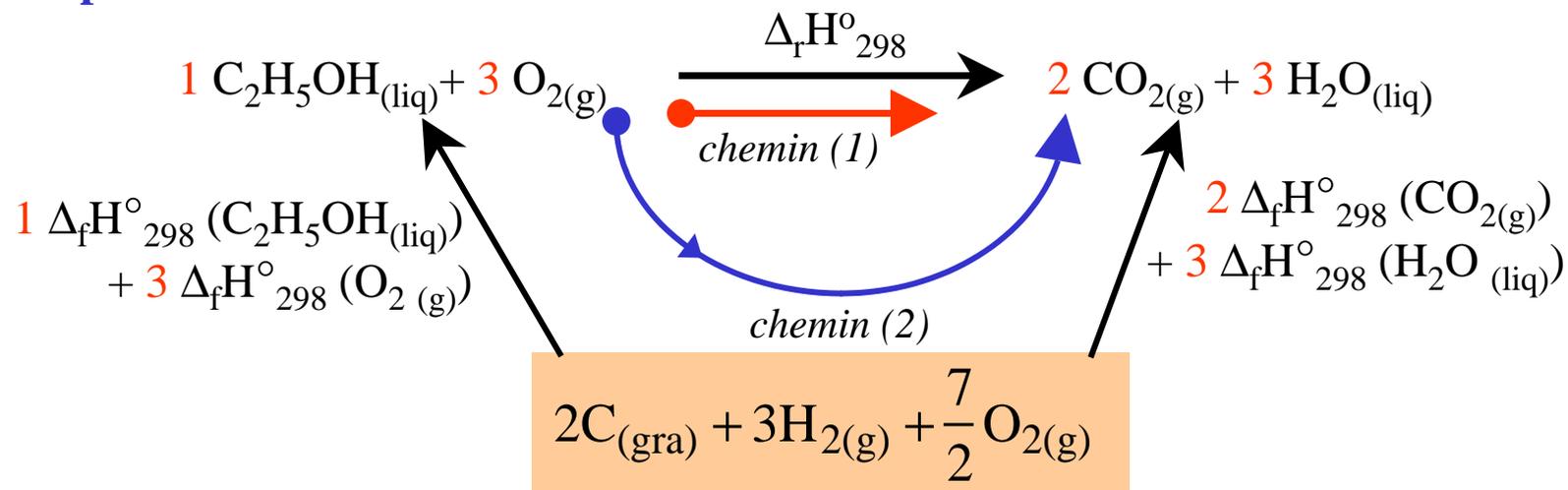


Loi de Hess : L'enthalpie d'une réaction est égale à la somme des enthalpies de formation des produits diminuée de la somme des enthalpies de formation des réactifs.

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

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 ; $\Delta_r \text{H}^\circ_{298}$ ne dépend pas du chemin suivi

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

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

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

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

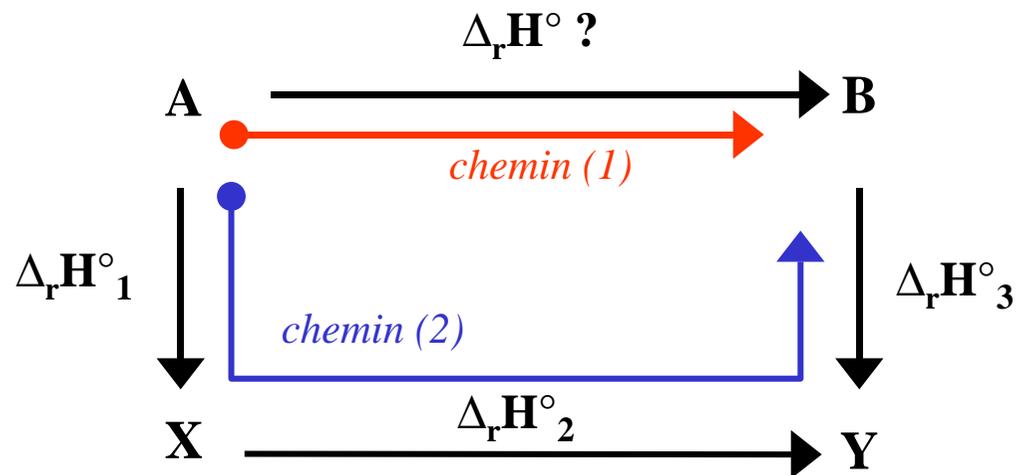
7.6. Additivité des enthalpies de réaction.

H est une fonction d'état : elle est indépendante du nombre et de la nature des réactions intermédiaires.

Pour calculer $\Delta_r H^\circ$ de : $\mathbf{A} \xrightarrow{\Delta_r H^\circ} \mathbf{B}$

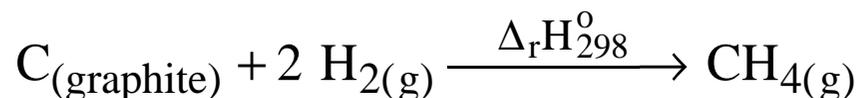
On peut considérer une suite de réactions : $\mathbf{A} \xrightarrow{\Delta_r H_1^\circ} \mathbf{X}$; $\mathbf{X} \xrightarrow{\Delta_r H_2^\circ} \mathbf{Y}$; $\mathbf{B} \xrightarrow{\Delta_r H_3^\circ} \mathbf{Y}$

On peut alors construire un cycle

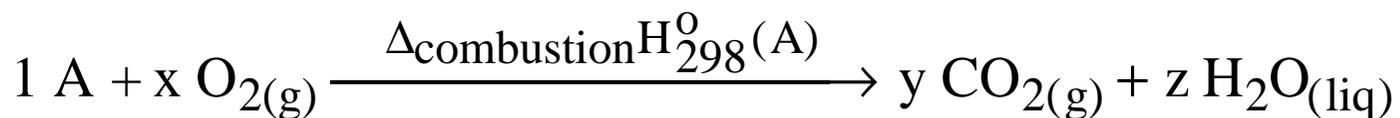


$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r H_1^\circ + \Delta_r H_2^\circ - \Delta_r H_3^\circ$$

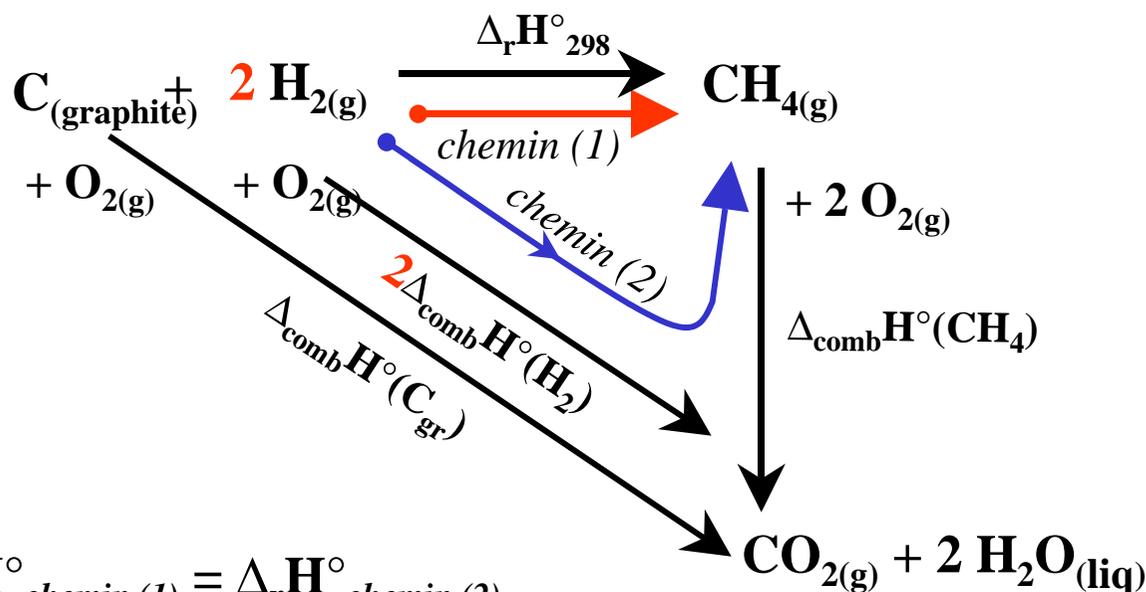
Exemple : On cherche à calculer l'enthalpie standard de la réaction :



à partir des réactions de combustion de $\text{CH}_{4(\text{g})}$, $\text{H}_{2(\text{g})}$ et $\text{C}_{(\text{graphite})}$



Cycle :



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

$$\Delta_r \text{H}^{\circ}_{298} = \Delta_{\text{comb.}} \text{H}^{\circ}(\text{C}_{(\text{gr})}) + 2 \Delta_{\text{comb.}} \text{H}^{\circ}(\text{H}_{2(\text{g})}) - \Delta_{\text{comb.}} \text{H}^{\circ}(\text{CH}_{4(\text{g})})$$

$$\Delta_r \text{H}^{\circ}_{298} = [-393 + 2(-286) - (-890)] = -75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

8. GRANDEUR DE REACTION ET VARIATION ENTRE 2 ETATS.

- Soit X° une grandeur d'un système chimiquement en réaction (par exemple H°)
Considérons une transformation faisant passer le système : Etat 1 \rightarrow Etat 2

Dans les conditions standard on a :

$$\Delta X_{1 \rightarrow 2}^\circ = X_2^\circ - X_1^\circ = \int_1^2 dX^\circ = \int_1^2 \left(\frac{\partial X^\circ}{\partial \xi} \right)_{T,P} . d\xi = \int_1^2 \Delta_r X^\circ . d\xi = \Delta_r X^\circ . \xi$$

$\Delta_r X^\circ$

Dans le cas d'une enthalpie standard :

$$\Delta H_{1 \rightarrow 2}^\circ = H_2^\circ - H_1^\circ = \Delta_r H^\circ . \xi$$

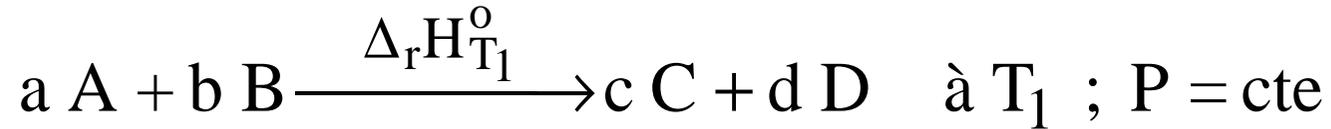
ξ : nombre de moles transformées au cours de la réaction

Exemple : Calculer la variation d'enthalpie ΔH° accompagnant la combustion totale de 0,3 mole de benzène sachant que l'enthalpie standard de la « réaction » de combustion $\Delta_r H^\circ$ du benzène est égale à $-3268 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

$$\Delta H^0 = \Delta_r H^0 . \xi$$

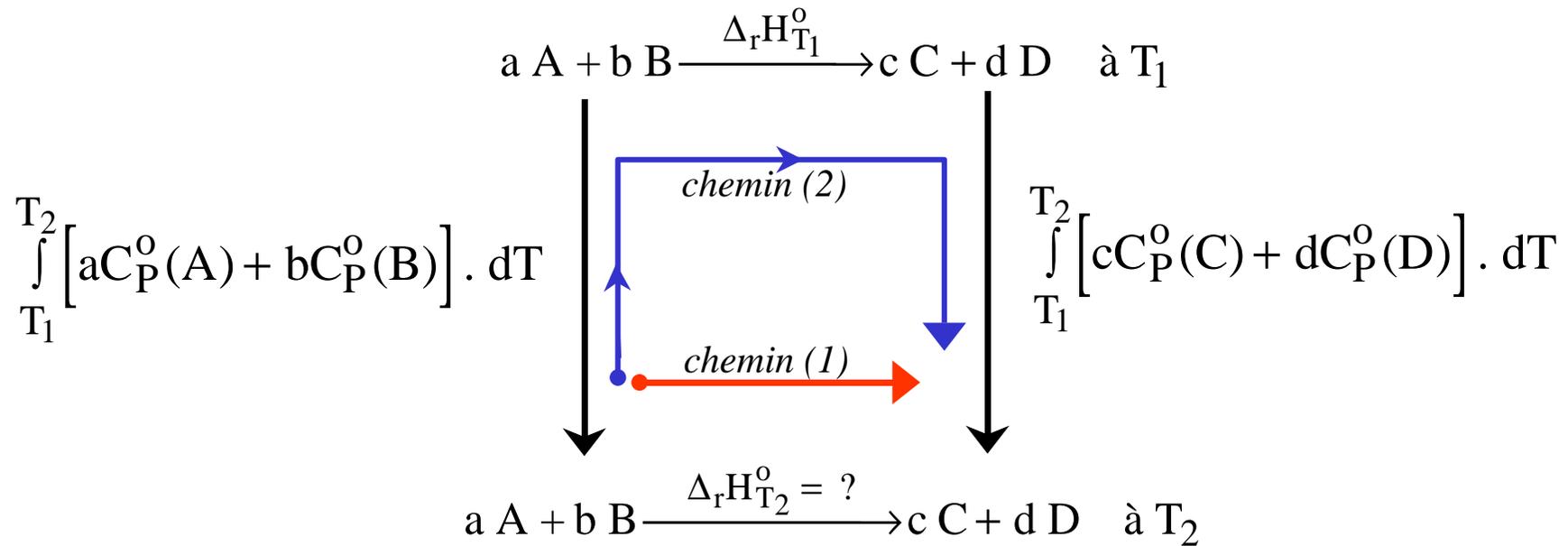
$$\Delta H^0 = 0,3 . \Delta_r H^0 = -980 \text{ kJ}$$

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 :



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

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

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

$$\Delta_r H^\circ_{T_2} = \Delta_r H^\circ_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \sum_k \nu_k C_{P,k}^\circ dT$$

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

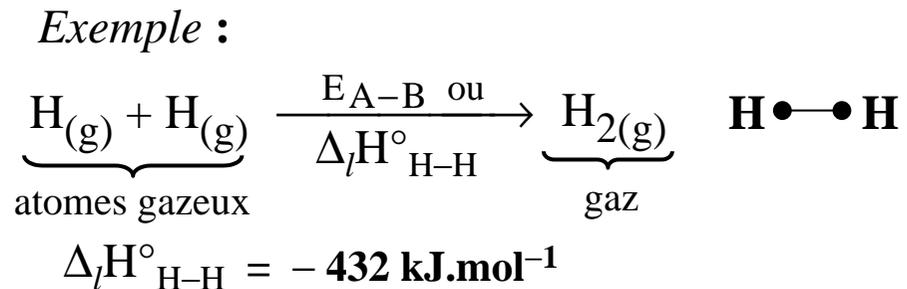
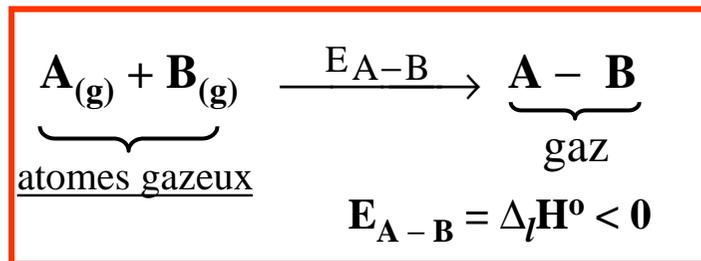
$$\Delta_r H^\circ_{T_2} = \Delta_r H^\circ_{T_1} + \sum_k \nu_k C_{P,k}^\circ [T_2 - T_1]$$

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.

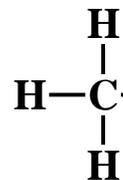
10.2. Molécules diatomiques.



10.3. Molécules polyatomiques.

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

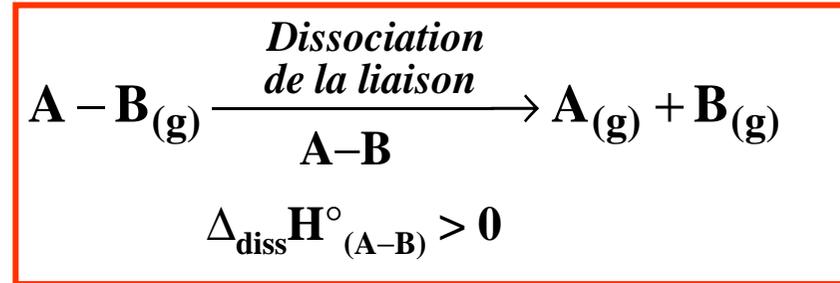
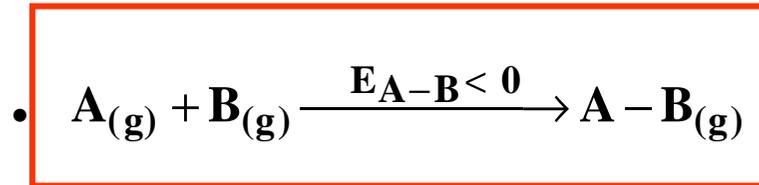
Ainsi l'énergie de la liaison C–H n'est pas exactement la même dans $H-C-H$ et dans



. On utilise alors des tables **d'énergies moyennes.**

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

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

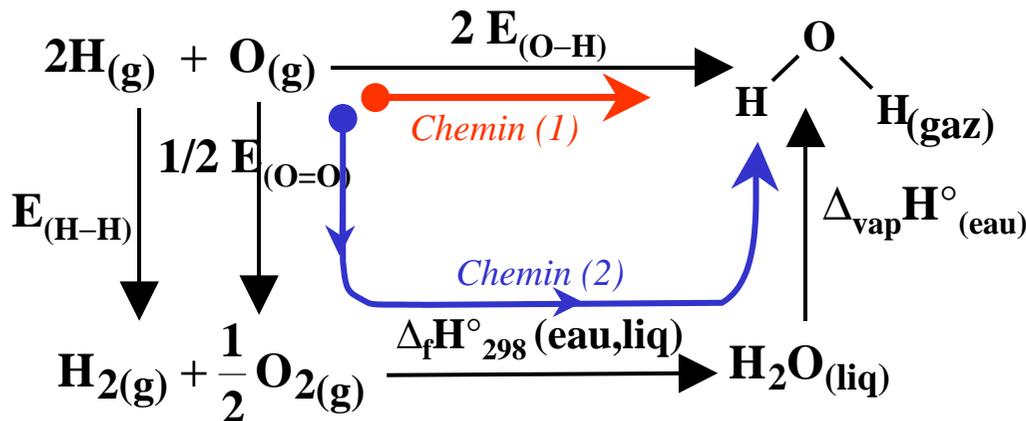


$$E_{A-B} \text{ ou } \Delta_f H^{\circ}_{(A-B)} = -\Delta_{\text{diss}} H^{\circ}_{(A-B)}$$

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 :

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

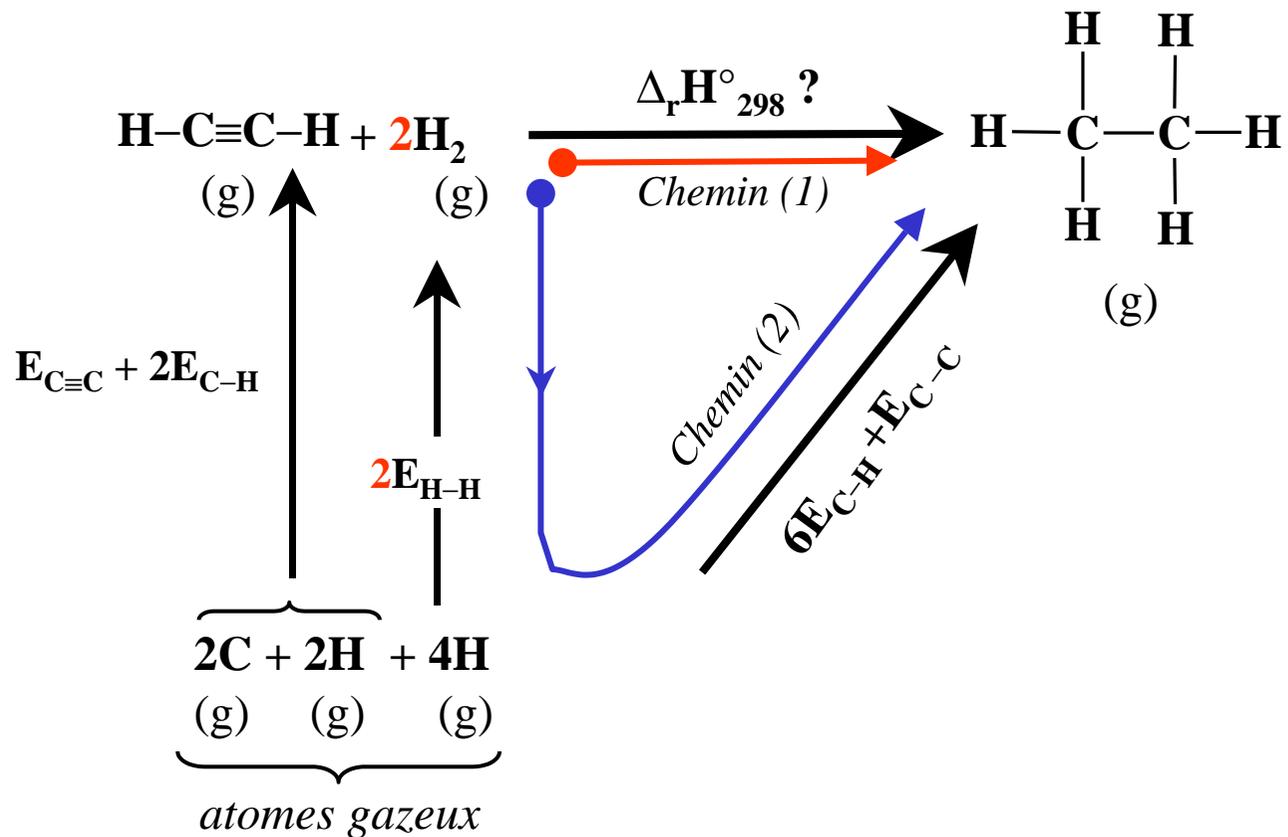


$$2 E_{(O-H)} = E_{(H-H)} + \frac{1}{2} E_{(O=O)} + \Delta_f H^{\circ}_{298(\text{eau,liq})} + \Delta_{\text{vap}} H^{\circ}_{(\text{eau})}$$

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

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

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



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

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

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

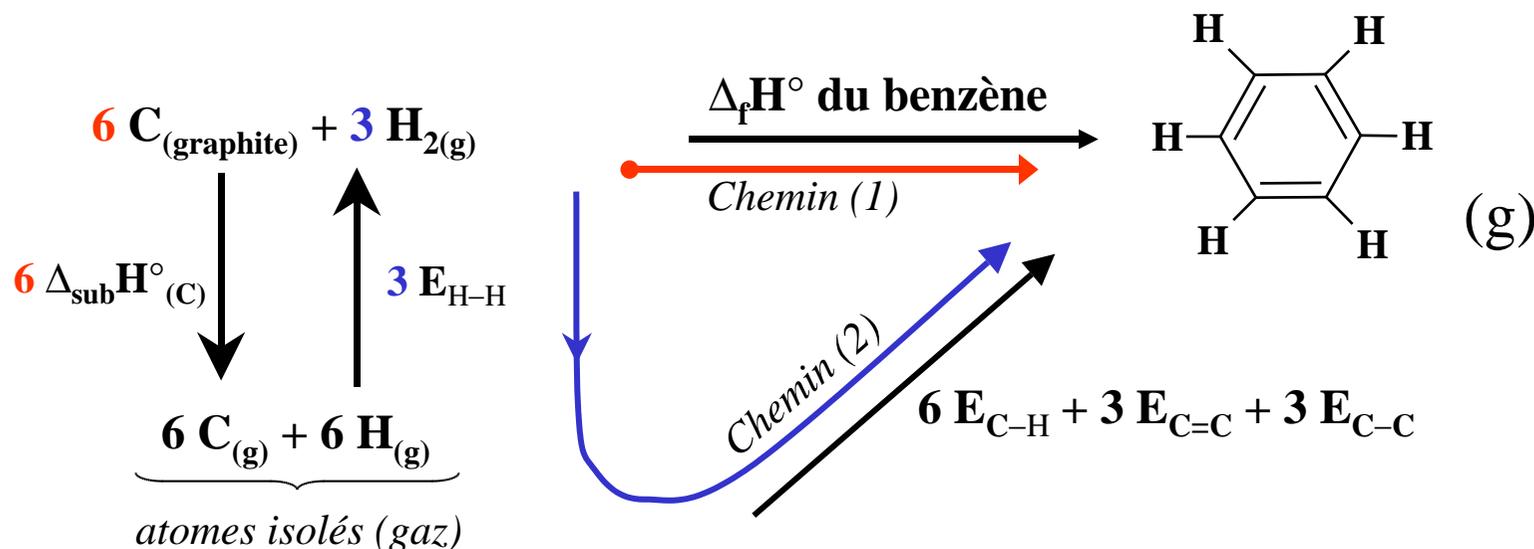
$$= 4(-414) + (-347) - (-837) - 2(-432) = -302 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

11. ENERGIE DE RESONANCE.

Exemple : En utilisant les énergies des liaisons ci-dessous, calculer l'enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ du benzène (g) en supposant que le cycle comprend trois liaisons C–C et trois liaisons C=C (formule de Kékulé).

Comparer avec la valeur expérimentale (réelle) $\Delta_f H^\circ$ benzène (g) = 83 kJ.mol⁻¹.

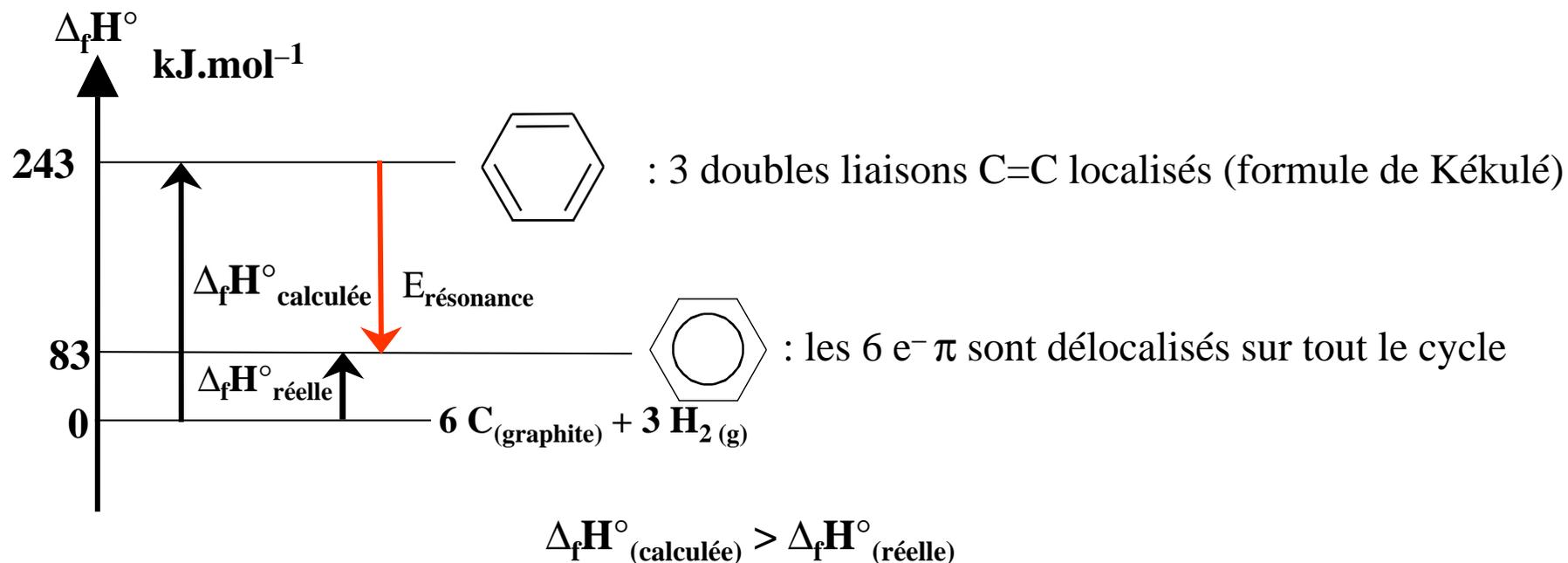
Energie de liaison	C–H	C–C	C=C	H–H	sublimation du graphite : $\Delta_{\text{sub}} H^\circ (\text{C, graphite}) = 718 \text{ kJ.mol}^{-1}$
kJ.mol ⁻¹	-414	-347	-612	-432	



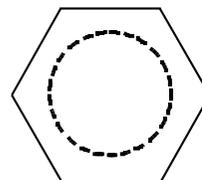
$$\Delta_r H^\circ (\text{chemin 1}) = \Delta_r H^\circ (\text{chemin 2})$$

$$\Delta_f H^\circ (\text{benzène}) = 6 \Delta_{\text{sub}} H^\circ (\text{C}) - 3 E_{\text{H-H}} + 6 E_{\text{C-H}} + 3 E_{\text{C=C}} + 3 E_{\text{C-C}}$$

$$\Rightarrow \Delta_f H^\circ (\text{benzène, calculée}) = 243 \text{ kJ.mol}^{-1} > \Delta_f H^\circ (\text{réelle}) = 83 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



- ⇒ La molécule de benzène est plus stable que ne l'indique la formule de Kékulé.
- ⇒ Cette formule ne représente pas correctement la structure électronique de C_6H_6 .
- ⇒ Les 6 électrons π ne sont pas localisés deux à deux entre 2 atomes C, mais sont délocalisés sur l'ensemble des 6 liaisons C–C.



$$\begin{aligned}
 \underline{\text{Energie de résonance}} &= \Delta_f H^\circ \text{ (réelle)} - \Delta_f H^\circ \text{ (calculée)} \\
 &= 83 - 243 \\
 &= \ominus 160 \text{ kJ.mol}^{-1} \Rightarrow |E_{\text{résonance}}| = 160 \text{ kJ.mol}^{-1}
 \end{aligned}$$