**CHAPITRE I**

1. **Mise en place de l'outil thermodynamique**

I.1- Caractérisation d'un système 1a) Système thermodynamique





**Observations depuis le milieu extérieur**



***Partie de l’univers prise en considération***

**SYSTEME** \* HOMOGENE : 1 phase *(liquide, solide ou gaz)*

\* HETEROGENE :  2 phases

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Système** | **OUVERT** | **FERME** | **ISOLE** |
| **Echanges** | **Energie + Matière** | **Energie** | **aucun** |
| **Exemples** | **Cellule vivante** | **Récipient clos siège d’une réaction** | **Récipient scellé totalement isolé de l’extérieur** |

1b) Etat et variables d’état d’un Système

* Description MICROSCOPIQUE : considère les particules constitutives du système.

A cette échelle le système est décrit par des **lois statistiques** (*thermodynamique statistique*).

* + Description MACROSCOPIQUE : considère les propriétés observables

et mesurables à notre échelle.

Un système qui ne subit aucune transformation possède des **propriétés physiques stables avec le temps**, alors qu’il est le **siège de modifications permanentes à l’échelle microscopique.**

Un état macroscopique d’un système peut être **décrit par** des **grandeurs physiques** qui le caractérisent, les **VARIABLES D’ETAT :**

masse, T, P, V, composition …

Variables d’état

additives et définies sur l’ensemble du système (masse, volume, nombre de moles, énergie …)

Variables EXTENSIVES

**m1 T1**

**Système 1**

**m1 T1**

**Système 1**

**m2 = 2 m1 T2 = T1**

**Système 2**

non additives et définies indépendamment en tout point du système (température, pression, concentration …)

Variables INTENSIVES

# L’état d’un système est défini par des variables d’état indépendantes

Par exemple, dans le cas d’un gaz parfait : PV = nRT Les valeurs de 3 d’entre elles suffisent à définir le système.

R = constante des gaz parfaits = 8,32 J.K-1.mol-1

N = nombre d’Avogadro = 6,023 x 1023 mol-1

= nombre de particules élémentaires contenues dans une mole T = température (K) (zéro absolu = 0 K = - 273°C)

V = volume (m3) (1 m3 = 103 L) m = masse (kg)

P = pression (Pa) (1 atm = 101,325 x 103 Pa = 1,01 bar) ni = nombre de moles du constituant i (mol)

xi = ni/nt = fraction molaire

pression partielle Pi = xi.Pt => PiV = niRT **concentration ci = [ i ] = ni/V (mol.L-1)** Energie (J) (1 cal = 4,18 J)

*Composition*

*du système*

***1c) Fonction d’état :* fonction des variables d’état**

# F = f(T, P, n)

**État 1**

**T1, P1, n1**

**État 2**

**T2, P2, n2**

ne dépend que de l’état du système

**F1**  **F = cte F2**

Ex.: V = nRT/P

Contre-ex. : W (travail), Q (chaleur)

* **Variation de F lors d’une transformation infinitésimale :**

***Différentielle***

F

T

F

P

F

n

dn

**P,T**

dF

***Dérivées partielles***

***totale exacte***

= dT + dP +

**P,n T,n**

* + **Pour une transformation déterminée entre deux états :**

 **F = F2 (T2, P2, n2) – F1 (T1, P1, n1) =**

**(T2, P2, n2)**

**dF(T, P, n)**

indépendant du chemin suivi

**(T1, P1, n1)**

***1d) Etat d’équilibre thermodynamique***

C’est l’état d’un système qui n’échange ni énergie ni matière avec l’extérieur, et dont les valeurs des variables d’état sont constantes dans le temps et identiques en tout point du système.

Pour un équilibre thermique : T Cte, mécanique : P Cte, chimique : Ci Cte

***acide acétique éthanol acétate d’éthyle***



***1***

**v1**

**CH3CO2H + CH3-CH2OH**

***t0 1 mol 1 mol***

**CH3-CO2-CH2-CH3 + H2O**

**v2 *0 mol 0 mol***



***2***

***t*** ***(1 - x) mol (1 - x) mol x mol x mol***

Apparence macroscopique d’un **équilibre chimique dynamique**

à l’échelle microscopique ( **V1 = V2** )

**Rmq :**



***1***



***2***

ne signifie **pas ETAT d’EQUILIBRE atteint**

mais **réaction RENVERSABLE** vers le sens 1 ou le sens 2.

1e) Transformation réversible, irréversible

* + - **Réversible : le passage de l’état initial à l’état final implique une succession d’états d’équilibres infiniment proches.**

A chaque instant le système est si près de l’équilibre, qu’une variation infinitésimale d’une variable d’état permettrait d’inverser le sens de la transformation

* + - * **Dans les autres cas la transformation est irréversible (*conditions réelles*)**



**..**

**(réversible)**

**..**

**(irréversible)**

**Ep1**

**..**

h

**E = mgh**

**..**

**p**

**E**

**p2**

I.2- Variation d'énergie interne d'un système lors d'une transformation 2.1- Echanges avec l'extérieur, convention de signe

**Er Ec**

**(+)**

**(-)**

**Système**

**reçoit**

**cède**

**E = + |Er| – |Ec|**

2.2- Premier principe de la thermodynamique. Energie interne U

L’énergie ne peut être ni créée ni détruite

***= principe de conservation de l’énergie***

**Esyst. =**

**Ecin** +

**Epot** + **U**

U = énergie INTERNE : énergie de la matière contenue dans le système.

***(énergie de vibration, de rotation, de translation, d’interaction intermoléculaire, énergies de liaisons des constituants moléculaires qui se déforment et interagissent***

***entre eux)***

*=* fonction d’état extensive

**- En chimie *(généralement)*** **Ecin et** **Epot sont négligeables devant** **U.**

* **Seul** **U = U2 – U1 peut être déterminé pour une transformation définie**

***(U ne peut être déterminée de manière absolue)***

* **Pour toute transformation l’énergie échangée peut être de deux types :**

Q = énergie thermique

**U = (Q + W) 1**

***(en Joule ou kJ)***

**2**

**W = toute autre forme d’énergie *(mécanique, électrique, rayonnante, chimique …)***

Rmq: Q et W ne sont, en général, pas des fonctions d’état

Conséquence du 1er principe : CONSERVATION DE L'ENERGIE

**U : ENERGIE INTERNE, fonction d’état extensive**

**Dans le cas le plus général : dU =** **Q +** **W (Q et W ne sont pas des fonctions d’état)**

A

C

**État 1**

**État 2**

B

**UA =** **12** **QA +** **12** **WA = (QA + WA)1****2**

**UB =** **12** **QB +** **12** **WB = (QB + WB)1****2**

**UA =** **UB (QA**  **QB et WA**  **WB)**

**transformation cyclique**  **UC = (QC + WC)1****1 = 0 avec QC et WC**  **0 Pour un système isolé :** **Q**   **W**   **donc** **U = 0 (univers)**

**Dans le cas le plus général :**

**+** **W’**

**- PdV**

**Q**

**dU =** **Q +** **W**

**=**

**Energie thermique**

**Travail contre les forces de pression (mécanique)**

**Toute autre forme d’énergie**

**Travail contre les forces de pression**

# S P

**x dx**

**|****W| = |F.dx| = |P.S.dx| = |PdV| Par convention :** **W = - PdV**

**Si en plus, transformation à V cte : dU =** **QV**

**Pour une transformation thermomécanique :** **W’ = 0 donc dU =** **Q- PdV**

2.3- Transformation thermomécanique à pression constante.

***Enthalpie H***

**État 1**

**m, P, T1, V1**

**État 2**

**m, P, T2, V2**

**Soit un système fermé qui subit une transformation thermomécanique (****W’ = 0) à pression Cte :**

***Quelle est l’énergie thermique échangée avec l’extérieur ?***

**dU =** **QP – PdV**

**et donc :** **U = QP – P(V2 – V1)**

**QP = (U2 + PV2) – (U1 + PV1)**

Nouvelle fonction d’état : l’ENTHALPIE

**H = U + PV**

***Grandeur extensive (J ou kJ)***

**H = H2 –H1 = Qp Qp est une fonction d’état**

2.4- Applications du premier principe

* 1. ***Chaleur de réaction à pression constante***

***a*A + *b*B** ⭢ ***c*C + *d*D**

**chaleur**

**Système fermé P = Cte, T fixée**

***a, b, c* et *d* : *coefficents stoechiométriques de la réaction (sans dimension)***

**H = Qp énergie thermique échangée avec le milieu extérieur (J ou kJ)**

**> 0 le système reçoit de l’énergie du milieu extérieur**

**< 0 le système cède de l’énergie**

**rH < 0 : réaction EXOTHERMIQUE**

**rH= Qp (kJ.mol-1)**

**rH > 0 : réaction ENDOTHERMIQUE**

**rH = 0 : réaction ATHERMIQUE**

**Ex. : combustion du glucose**

**C6H12O6 (sol) + 6 O2 (gaz)** ⭢ **6 CO2 (gaz) + 6 H2O (liq)**

**rH° =** **rH°298K = - 2810 kJ.mol-1 => très exothermique**

2.4 b) Etat standard ; conditions standard

**Etat standard (conditions standard) : état de référence pour réactifs et produits : corps pur à P = 1 atm et T = Cte, [i] = 1 mol.L-1 pour un soluté Etat standard de référence : état physique le plus stable à P = 1 atm et T Cte**

**Par convention :** **rH°T =** **rH° pour T = 298 K**

**rH° de changement d’état = chaleur latente de changement d’état d’une mole de corps pur**

**Fusion**

**SOL LIQ**

**Sublimation**

**SOL GAZ**

**Vaporisation**

**LIQ GAZ**

**Solidification**

**LIQ SOL**

**Condensation**

**GAZ SOL**

**Liquéfaction**

**GAZ LIQ**

**rH°chgt d’état > 0 (endothermique)**

**rH°chgt d’état < 0 (exothermique)**

2.4.c) Détermination et utilisation des enthalpies de réaction Enthalpie standard de formation

**fH° = Enthalpie de la réaction de formation de 1 mole de composé dans son état standard à partir des corps simples pris dans leur état standard de référence, à P = 1 atm (et T = 298 K)**

**H2 *(g)***

**+ 1/2 O2 *(g)***

**fH°(l) = -286 kJ.mol-1**



**H2O*(l)***

**H2g O2g**

**Cgraphite**

**N2g Cl2g**

**fH°(g)**

**= - 242 kJ.mol-1**



***état fictif***

**H2O*(g)***

**liqH°**

**= - 44 kJ.mol-1**

***Attention* :** **fH°(H2O(l))**  **fH°(H2O(g))**

**I.*2- Variation d'énergie interne d'un système lors d'une transformation***

Enthalpie standard de formation de quelques composés à 298K

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Eléments** | **Composés** | **fH° (kJ/mol)** | **Eléments** | **Composés** | **fH° (kJ/mol)** |
| **H2 + 1/2O2** | **H2O(g)** | **- 242** | **2C(graphite) + 2H2** | **C2H4(g)**  **[éthylène]** | **+ 52,5** |
| **H2 + 1/2O2** | **H2O(l)** | **- 286** | **2C(graphite) + H2** | **C2H2(g)**  **[acétylène]** | **+ 227** |
| **1/2H2 + 1/2Cl2** | **HCl(g)** | **- 92,5** | **6C(graphite) + 3H2** | **C6H6(g)**  **[benzène]** | **+ 83** |
|  |  |  |
| **1/2N2 + 3/2H2** | **NH3(g)** | **- 46** | **Na(solide) + 1/2Cl2** | **NaCl (g)** | **- 182** |
| **C(graphite) + 1/2O2** | **CO(g)** | **- 110,5** | **NaCl (s)** | **- 411** |
| **C(graphite) + O2** | **CO2(g)** | **- 393,5** | **2C(graphite) + 3H2 + 1/2O2** | **C2H5OH (g)**  **[éthanol]** | **- 235** |
| **C(graphite) + 2H2** | **CH4(g)**  **[méthane]** | **- 75** | **C2H5OH (l)** | **- 278** |
| **2C(graphite) + 3H2** | **C2H6(g)**  **[éthane]** | **- 84,5** | **2C(graphite) + 2H2 + O2** | **CH3CO2H (l)**  **[Acide acétique]** | **- 487** |

fH°(corps simples pris dans leur état standard de référence) = 0 kJ.mol-1

***Détermination de l’enthalpie standard d’une réaction chimique***

***à partir des enthalpies de formation des réactifs et produits :***

***a*A + *b*B**

**rH°1 = ?**

**rH°1 =** **rH°2 +** **rH°3**



**rH°2**

***c*C + *d*D**

**{Cgraph, H2(g), O2(g), N2(g), ...}**



**rH°3**

**(corps simples)**

**rH°2 = - [*a*****fH°(A) + *b*****fH°(B)] et** **rH°3 = [*c*****fH°(C) + *d*****fH°(D)]**

**rH°1 = *c*****fH°(C) + *d*****fH°(D) - *a*****fH°(A) - *b*****fH°(B)**

Loi de HESS : **rH° =**  **fH°(PRODUITS)**

**-**  **fH°(REACTIFS)**

***Attention :*** **rH° = f(T) (****rH°298K**  **rH°T )**

**Ex : enthalpie d’hydrogénation de l’éthylène**

rH° ?

H2C CH2(g)

+ H2 (g)

##### H3C CH3

(g)

2 C (graph) + 3 H2 (g)

rH° = fH3C-CH3 g)  fH2C=CH2 g) - fH2 g)

***Energie de liaison***

Energie de liaison covalente = énergie *libérée* (< 0) lors de la *FORMATION* d’une liaison covalente d’un produit à l’état gazeux à partir de 2 ATOMES à l’état gazeux à P = 1 atm.

**.**

**Ex : H(g) + Cl**

**.**

**(g)**

***T = 298 K ; P = 1 atm***

**H Cl(g)**

**lH° (H-Cl) = - 430 kJ.mol-1**

**H** *(kJ.mol-1)*

**lH°(X-Y) (en kJ.mol-1) à partir d’une mole de chacun des atomes.**

###### . .



**H(g) + Cl(g)**

***accessible expérimentalement : enthalpie de DISSOCIATION des liaisons.***

**lH°(X-Y)**  **fH°(X-Y)**

**lH°(HCl) = - 430**

**1/2 H2 + 1/2 Cl2**

**fH°(HCl) = - 92,5**

**fH°(H-Cl) =** **lH°(H-Cl) – 1/2[****lH°(H-H) +** **lH°(Cl-Cl)]**

**H-Cl(g)**

. .

**Energies de liaison**



**A(g) + B(g)**

**A B(g)**

**lH°(A-B) <** 0 (kJ.mol-1)

**H**

**H**

**(- 435)**

**H F (- 568)**

**H Cl (- 430)**

**H**

**H**

**Br**

**I**

**(- 366)**

**(- 299)**

**H H H**

**H**

**C C C**

**C**

**- 435 (CH4)**

**- 410 (C2H6)**

**- 460 (C6H6)**

- 414 (moyenne)

**H**

**H**

**O**

**S**

* 462 (moyenne)
* 339 (moyenne)

**H H**

**H**

**N - 460 (NH3)**

**N**

**N**

**- 430 (CH3NH2)**

- 391 (moyenne)

**lH°**( **C C** )  **lH°**( **C C** )

**C**

**C**

**O** - 351

**S** - 259

**C**

**C**

**C**

**N**

**C F**

**C Cl**

**C Br**

**C I**

* 347 (moyenne)
* 291 (moyenne)

(moyenne) (moyenne)

* 485 (moyenne)
* 328 (moyenne)
* 276 (moyenne)
* 240 (moyenne)

**Cl**

**Br**

**Cl - 242**

**Br - 192**

**N P O S**

**F**

**N** - 161 (moyenne)

**P** - 215 (moyenne) **O** - 138 (moyenne) **S** - 213 (moyenne)

**F - 153**

**I**

**I**

**- 151**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | | | |
| **C** | **C** | - 615 | (moyenne) |
| **C**  **C C** | **N**  **O S** | * 614 (moyenne) * 719 (moyenne) * 476 (moyenne) * 418 (moyenne)   **- 497** | |
| **N** | **N** |
| **O** | **O** |

|  |  |
| --- | --- |
| **C C** - 811 | (moyenne) |
| **C N** - 890 (moyenne)  **N N** - 945 (moyenne) | |

Détermination de l’enthalpie standard d’une réaction chimique

***à partir des énergies de liaison***

**Pour une réaction :**

***a*A *(l)* + *b*B *(s)***

**rH°1 = ?**

***c*C*(s)***



**+ *d*D*(s)***

**rH°2** **rH°3**



***a*A*(g)*+ *b*B*(g)***

**[ *x*X + *y*Y + *z*Z ...]**

***(atomes à l'état gazeux)***

***c*C*(g)***

**+ *d*D*(g)***

**rH°2**  **-** **lH°(Liaisons des REACTIFS)** **rH°3**  **lH°(Liaisons des PRODUITS)**

**rH°1 =** **lH°(Liaisons des PRODUITS)**

**-**

**lH°(Liaisons des REACTIFS)**

***Rmq : les valeurs ainsi calculées sont très approximatives car***

- ***les énergies de liaison sont des valeurs moyennes***

***- il est difficile de prendre en compte les changements d’état***

Ex. : enthalpie de formation de l’eau à partir de dihydrogène et de dioxygène

fH° ?

H H

(g)

+ 1/2 O

O

(g)

H H

O (g)

2 H(g) + O(g)

fH° = 2 lO-H)  lH-H) -  lO=O)