

II. Le premier principe de la thermodynamique

II.1. Enoncé du premier principe

Un principe ne se démontre pas. Il est vérifié par l'expérience

Quel que soit le chemin utilisé pour effectuer une transformation qui amène un système d'un état d'équilibre initial à un état d'équilibre final, il y a un échange d'énergie avec le milieu extérieur. **L'énergie totale échangée (W+Q) est constante.**

Attention : Chaleur et travail ne sont pas des fonctions d'état. C'est leur somme qui est une fonction d'état.

Conséquences : L'énergie totale d'un système se conserve

II.2. Energie interne U

Les atomes et/ou molécules d'un système chimique possèdent une certaine énergie cinétique provenant du mouvement (translation, rotation et vibration) des particules sous l'effet de l'agitation thermique. Ils possèdent également une énergie potentielle associée aux électrons des couches périphériques des atomes et qui sont impliqués dans des liaisons chimiques.

L'énergie globale caractérisant l'état d'un système est appelée *énergie interne* et est notée **U**.

Elle ne dépend pas de l'histoire des transformations subies. On dit qu'elle est une *fonction d'état* du système.

Il est impossible de connaître la valeur absolue de **U** d'un système.

On peut par contre déterminer (mesurer) une variation **U** de l'énergie interne lors d'une transformation d'un état initial (i) à un état final (f) : $\Delta U = U_f - U_i$.

On notera que, selon cette définition, $\Delta U > 0$ pour un processus **endo**énergétique (accroissement de l'énergie interne du système),

alors que $\Delta U < 0$ pour un processus **exo**énergétique (abaissement de l'énergie interne par dégagement d'énergie).

L'énergie totale échangée est sous 2 formes W et Q, leurs somme (W+Q) est constante.

$$\Delta U = \text{travail} + \text{chaleur} = \text{cte} ; \quad \Delta U = U_f - U_i = W + Q = \text{cte} \quad \text{Eq.I.1}$$

U = variation de l'énergie interne

W = énergie mécanique

Q = énergie calorifique

- La fonction U étant une fonction d'état, sa différentielle est une différentielle totale exacte qui peut s'écrire, d'après ce qui précède :

$$dU = \delta W + \delta Q \quad \text{Eq.I.2}$$

Remarque:

- la connaissance de l'état d'un système fixe de façon univoque détermine son énergie interne, mais la seule connaissance de l'énergie interne d'un système ne suffit pas à caractériser son état.

- Ex : un ressort.

II.2.1. Cas particuliers

1) Si le système subit un *cycle* de transformation *fermé*, la variation d'énergie interne est *nulle* ($\Delta U = 0$);

2) Si le système est *isolé* il ne peut y avoir d'échange avec l'extérieur (ni travail, ni chaleur) et la variation d'énergie interne est *nulle* ($\Delta U = 0$);

3) Si la transformation est effectuée à **température constante**, la variation d'énergie interne est *nulle*; ($\Delta U = 0$) loi de joule).

4) Si la transformation est effectuée à *volume constant*, $dV = 0 \Rightarrow W = 0$, on a alors :

$$dU = \delta Q \text{ et par conséquent}$$

$$\Delta U = (U_B - U_A) = Q_V = \int m \cdot C_V \cdot dT \quad \text{Eq.I.3}$$

Remarque importante : comme U est une fonction d'état, cette relation (Eq.I.3) est toujours applicable.

à $V = \text{Cte}$, pour un gaz (G.P) qui subit une transformation à $T = \text{Cte}$:

$$U = Q_V = m C_V T = 0$$

5) Si la transformation est *réversible*, seul cas où $P = P_{\text{ext}}$ constamment, on a :

$$W = - P \cdot dV \text{ et } dU = \delta Q - P \cdot dV$$

II.3. Transformations à pression constante : l'enthalpie H

La plupart des réactions chimiques se font à pression constante, la pression atmosphérique. Dans ces conditions, si Q_p est la chaleur échangée lors de la transformation à pression constante, on peut écrire :

$$U = U_f - U_i = W + Q_p = -P_{\text{ext}} (V_f - V_i) + Q_p$$

$$\Rightarrow Q_p = U_f - U_i + P_{\text{ext}}(V_f - V_i)$$

$$= (U_f + P_{\text{ext}} V_f) - (U_i + P_{\text{ext}} V_i)$$

Si on pose $U + PV = H$

$$\text{alors } Q_p = H_f - H_i = \Delta H$$

- H est une fonction d'état appelée enthalpie.

$$H = Q_p = H_2 - H_1 \text{ (variation d'enthalpie).}$$

- Q_p mesure la variation d'enthalpie du système au cours d'une transformation effectuée à pression constante.

Remarque :

- La fonction enthalpie ne peut être déterminée en valeur absolue, on ne peut mesurer que des variations au cours des transformations.

- les valeurs numériques des variations d'enthalpie des principales substances sont dans des tables.

- pour les transformations d'un G. P à des températures constantes, la variation d'enthalpie est nulle (loi de joule): $\Delta H_T = Q_p = n C_p \Delta T = 0$

- la relation $\Delta H = Q_p = \int m C_p \cdot dT$ est toujours applicable.

II.4. Relation entre Q_v et Q_p

Les chaleurs de réaction mesurées à $V = \text{Cte}$ (U) et à $P = \text{Cte}$ (H) au cours d'une même transformation ne sont pas indépendantes :

$$H = U + PV \Rightarrow H = U + (PV); \quad \text{Or } H = Q_p \text{ et } U = Q_v$$

$$\Rightarrow Q_p = Q_v + (PV).$$

Cas des G.P : $P V = n R T$

$$Q_p = Q_v + (P V) = Q_v + (n R T)$$

Si la transformation se fait à la température T constante :

$$\Rightarrow Q_p = Q_v + R T \cdot n$$

n : variation du nombre de moles de **gaz** au cours de la réaction :

$$Q_p = Q_v + R T \cdot n_{\text{gaz}}$$

$$n_{\text{gaz}} = n_{\text{produits}} - n_{\text{réactifs}} \quad (\text{à l'état gazeux}).$$

Exemple:



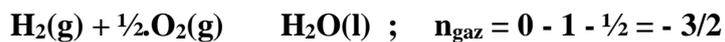
Exercice 1 :



Calculer **U** et en déduire **Q_p** et **Q_v**.

Solution:

$$H = U + R T \cdot n_{\text{gaz}} \Rightarrow U = H - R T \cdot n_{\text{gaz}}$$



$$U = -285,58 - (-3/2) \cdot 8,32 \cdot 10^{-3} \cdot 298 = -281,86 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow Q_p = H = -285,58 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow Q_v = U = -281,86 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

Exercice 2 :

Pour la réaction de combustion du benzène



on trouve les valeurs suivantes à 25°C :

$$U = -6525,57 \text{ KJ/mol} \quad \text{et} \quad H = -6533,00 \text{ KJ/mol}$$

**Sous quelle forme (gazeuse ou liquide) se trouvaient le benzène et l'eau ?
Justifier votre réponse.**

Solution :

$$H = U + RT \cdot n_{\text{gaz}} ; n_{\text{gaz}} = (H - U) / RT = -3 \Rightarrow n_{\text{gaz}} = (12 - 15)$$

donc C₆H₆ et H₂O sont liquides

II.5. Capacités calorifiques à pression constante et à volume constant

La capacité calorifique d'une substance est le rapport de la quantité de chaleur échangée par la variation de température qu'elle provoque :

Considérons une mole de gaz parfait évoluant de A à B selon un processus à pression constante. On a alors :

$$dU = Q_P + W = C_P \cdot dT - P \cdot dV$$

Or l'équation d'état d'un gaz parfait s'écrit, pour une mole : $P \cdot V = R \cdot T$, d'où :

$$P \cdot dV + V \cdot dP = R \cdot dT$$

et comme $dP = 0$ (processus à pression constante) :

$$P \cdot dV = R \cdot dT = - W$$

$$\text{D'où } dU = C_V \cdot dT = - R \cdot dT + C_P \cdot dT$$

d'où l'on déduit la *relation de Mayer* :

$$C_P - C_V = R \text{ (J.Kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{)}$$

Si l'on pose : $\gamma = C_P / C_V$,

pour une mole de gaz parfait on a : $C_V = 3/2 \cdot R$ et $C_P = 5/2 \cdot R$,

$$\text{d'où : } \gamma = 5/3.$$

Remarque:

L'hypothèse des gaz parfaits (C_p et C_v constants) n'est en toute rigueur vérifiée que pour les gaz **monoatomiques** (qui ne comportent aucun mode de rotation ni de vibration moléculaire).

II.6. Application du 1er principe aux réactions chimiques à $P = Cte$

A partir des relations mathématiques, on peut calculer les énergies mises en jeu au cours des transformations.

Enthalpie de réaction: H_r , rH

Enthalpie de formation: H_f , fH

Enthalpie de changement d'état: L , H_{vap} , $_{\text{vap}}H$, H_{fus} , $_{\text{fus}}H$

Enthalpie de formation de liaison: E_L

II.6.1. Enthalpie de réaction rH

C'est la chaleur de réaction échangée par le système à pression constante :

$$rH = Q_p ; \text{Unité : KJ ou Kcal}$$

Exemple:



II.6.2. Enthalpie de formation fH

C'est l'enthalpie de réaction de synthèse à partir des **éléments constituants** dans leur **état naturel le plus stable**.



Unité : $KJ.mol^{-1}$ ou $Kcal.mol^{-1}$



Pour les réactions de formations

Remarque: $rH = fH$ (toute enthalpie de formation est de réaction , et pas l'inverse).



II.6.3. Enthalpie standard H°

Pour tout corps pur, **l'état standard** (ΔH°_T) est l'état physique le plus stable (du point de vue thermodynamique) dans lequel il se trouve à la pression atmosphérique et à la température T choisie arbitrairement.

Conditions Standards (thque): **P = 1 atm et T= arbitraire**, T est souvent prise à 298K

- Enthalpie standard de formation fH°

Remarque :

L'enthalpie standard de formation fH° des éléments simples dans l'état le plus stable (X ou X₂) est nulle.

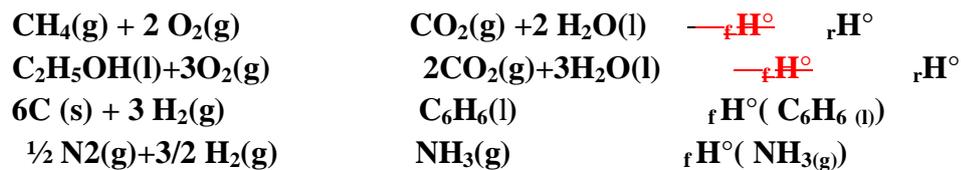
Exemple :



$$H^\circ_f(O_2(g)) = H^\circ_f(H_2(g)) = H^\circ_f(C(\text{graphite})) = \dots = 0$$

Exemples d' Enthalpie standard de formation de quelques réactions :





II.6.4. Loi de Hess

Permet le calcul de rH à partir des fH des différents constituants :

$$\text{rH} = \sum_j \text{fH}(\text{Produits}) - \sum_i \text{fH}(\text{réactifs})$$

j et i sont les coefficients stoechiométriques des produits et des réactifs.

Exemple :



$$\text{rH} = 2 \text{fH}(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) + \text{fH}(\text{CO}_2(\text{g})) - \text{fH}(\text{CH}_4(\text{g})) + 2 \text{fH}(\text{O}_2(\text{g}))$$

avec $\text{fH}(\text{O}_2(\text{g})) = 0$

Remarque :

Dans les conditions standards la **Loi de HESS** s'écrit:

$$\text{rH}^\circ = \sum_j \text{fH}^\circ(\text{Produits}) - \sum_i \text{fH}^\circ(\text{réactifs}).$$

La détermination des chaleurs de réaction se fait par deux voies

II.6.5. Détermination des chaleurs de réaction par voie Directe, expérimentation: Calorimétrie

La chaleur de réaction est déterminée expérimentalement.

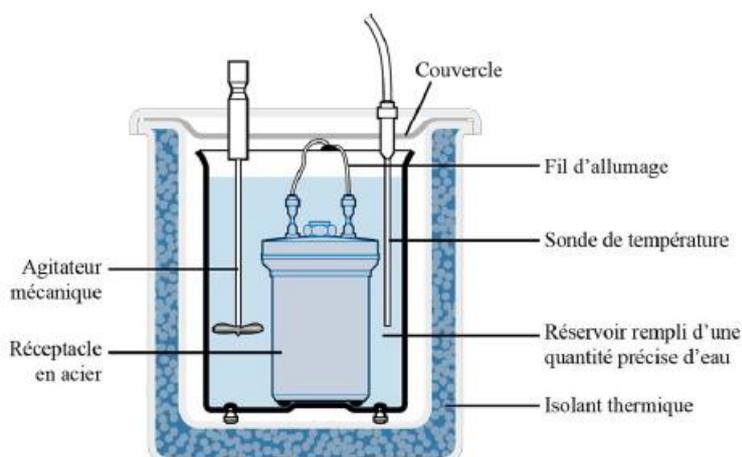


Fig. II.1. schéma d'un calorimètre

On mesure les variations de la température qui accompagnent cette transformation.
De ces variations on peut déduire les chaleurs de réaction :

$$Q_v = \mu C_v T \text{ ou bien } Q_p = \mu C_p T.$$
$$\text{ou } Q = C_{cal} \Delta T$$

μ : Valeur en eau du calorimètre = la masse d'eau qui a la même capacité thermique que le calorimètre et ses accessoires)

Exemple :

Dans un calorimètre, on a 100 ml d'eau à la température $T_i = 24^\circ\text{C}$, on fait brûler n moles de méthane CH_4 dans un excès d'oxygène.

A la fin de la réaction, la température de l'eau est du calorimètre s'élève à $T_f = 28,5^\circ\text{C}$.

Déterminer (H_{comb}) l'enthalpie de combustion du méthane en fonction de n .

$$C_{\text{calorimètre}} = 79 \text{ J/K et } C_{m(\text{H}_2\text{O})} = 4,18 \text{ J/K} \cdot \text{g}$$

Système adiabatique ($Q_{\text{échangée}} = 0$)

La température a augmenté de $T_i = 24^\circ\text{C}$ à $T_f = 28,5^\circ\text{C}$ réaction exothermique

Soit $Q_{\text{cédée}}$: chaleur dégagée par la réaction.

Q_{abs} : chaleur absorbée par l'eau et le calorimètre .

Donc $Q_{\text{cédée}} + Q_{\text{abs}} = 0$ (car système isolé)

$Q_{\text{abs}} = Q_1$ (absorbée par l'eau) + Q_2 (absorbée par le calorimètre)

$$Q_{\text{cédée}} = - Q_{\text{abs}} = - (Q_1 + Q_2)$$

$$Q_1 = 100 \times 4,18 [(28,5+273) - (24,0+273)]$$

$$Q_2 = 79 [(28,5+273) - (24,0+273)]$$

$Q_{\text{cédée}}$: la chaleur de la **combustion** de n moles de CH_4 .

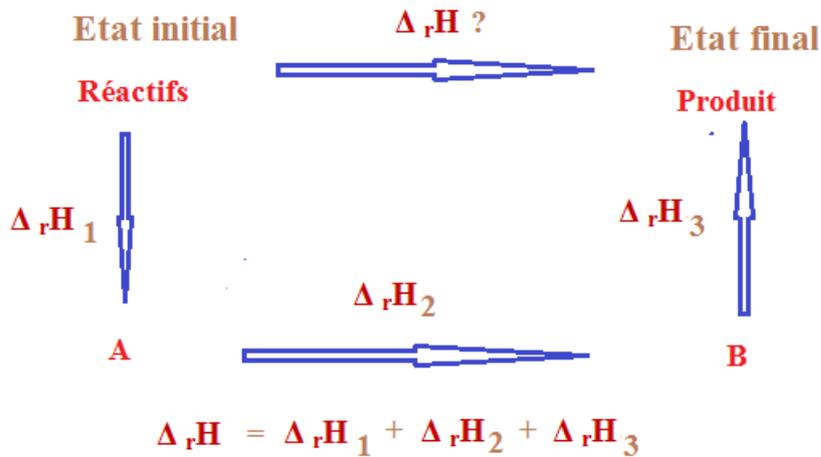
$$\text{Pour une mole de } \text{CH}_4 : \Delta H^\circ_{\text{comb}} \text{ est : } \Delta H^\circ_{\text{com}} = Q_{\text{cédée}} / n$$
$$= (- 2236,5 / n) \text{ J.mol}^{-1}$$

II.6.6. Détermination des chaleurs de réaction par la voie Indirecte :

Cette détermination se fait à partir de la construction d'un cycle thermodynamique avec les Enthalpies de formations (Hess) ou bien à partir des énergies de liaison E_L .

Remarque :

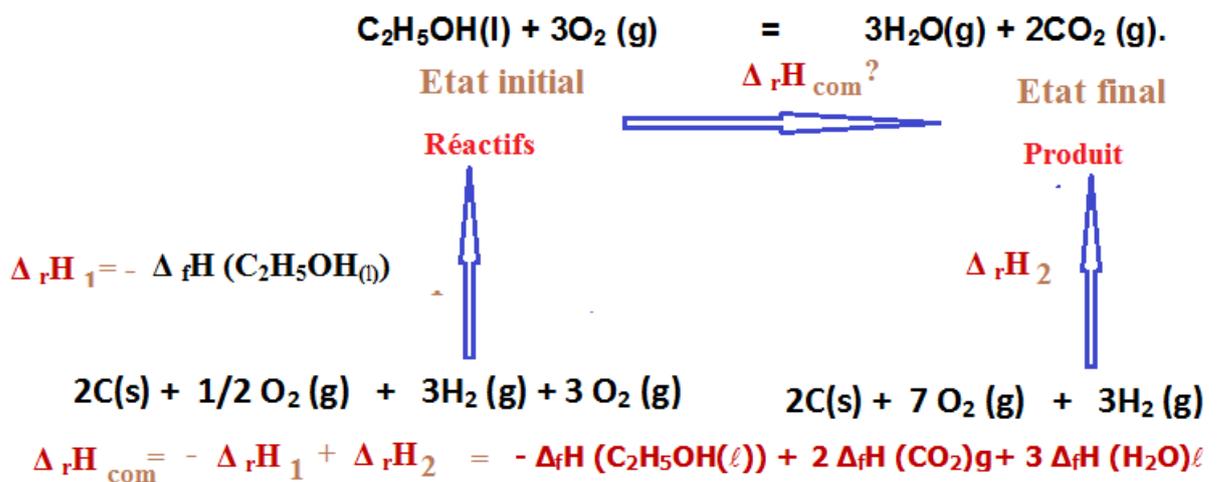
Si la chaleur d'une réaction ne peut être mesurée directement, on utilise une suite de réactions intermédiaires, dont les chaleurs sont mesurables. On construit un cycle thermochimique :



Exemple :

Déterminer l'enthalpie de la combustion ($\Delta_{\text{com}} H$) de l'éthanol $C_2H_5OH(l)$.

Données : $\Delta_f H(C_2H_5OH(l))$, $\Delta_f H(H_2O(l))$ et $\Delta_f H(CO_2(g))$



La détermination de la chaleur de réaction par la voie indirecte se fait également à partir des énergies de liaison.

L'énergie de liaison E_L correspond à l'énergie dégagée par le système, lors de la formation d'une liaison entre deux atomes, pris à l'état gazeux.



Remarque :

$E_L < 0$ et $E_d = -E_L > 0$: L = formation de liaisons, d: dissociation

Exemple:

Déterminer l'enthalpie de formation de NH_3 à partir des énergies de liaison.

On veut déterminer l'enthalpie de réaction de la synthèse de l'ammoniac:

Réaction :



À partir des tableaux d'enthalpie moyenne en kJ/mol de liens brisés, établissons le bilan énergétique de cette réaction:

Il faut briser des liaisons et former d'autres liaisons:

Les liaisons à briser sont: H-H et N-N: l'énergie est absorbée

$$(3/2) E_{(\text{H-H})} = (3/2) (+ 432 \text{ kJ}) = 648 \text{ kJ}$$

$$(1/2) E_{(\text{N-N})} = (1/2) (+ 940 \text{ kJ}) = 470 \text{ kJ}$$

Énergie totale absorbée: + 1118 kJ.

Formation des liaisons:

$$3E_{(\text{N-H})}: 3(- 388) = - 1164 \text{ kJ}$$

Énergie totale dégagée: - 1164 kJ

Énergie absorbée + Énergie dégagée = Énergie de la réaction

$$(+ 1118 \text{ kJ}) (- 1164 \text{ kJ}) = - 46 \text{ kJ/mol (réaction exothermique)}$$

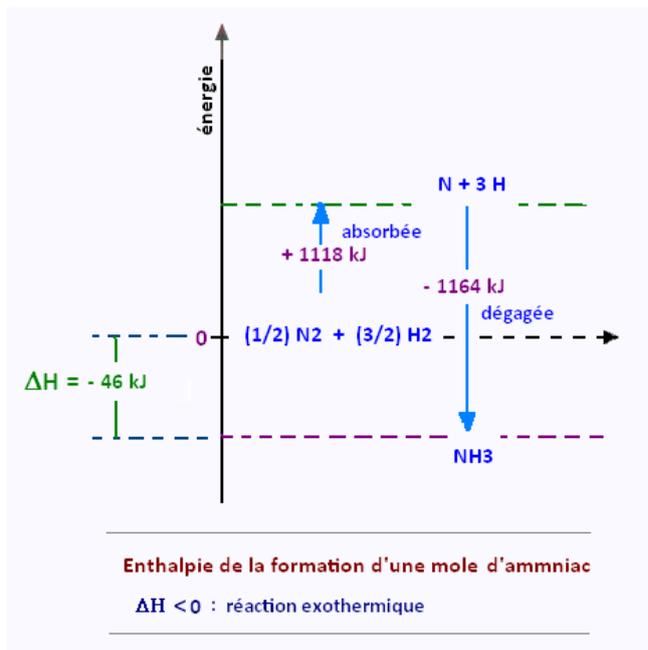
Donc, cette réaction dégage 46 kilojoules par mole d'ammoniac formée.

Cette réaction est exothermique: $\Delta H < 0$. L'enthalpie des produits est plus petite que l'enthalpie des réactifs.

Dans cette réaction de la formation de l'ammoniac, le produit, soit le NH_3 , dégage plus d'énergie qu'il en absorbe.

Tab.II.1. Énergies de liaison (en kJ/mol)

liaison	énergie	liaison	énergie
H—H	432	C—H	410
F—F	155	C—C	348
Cl—Cl	240	C=C	612
Br—Br	190	C—O	356
I—I	150	C=O	795
H—F	565	C=O	708
H—Cl	428	C—Cl	327
H—I	295	N≡N	940
H—O	460	N=O	628
H—N	388	O=O	494



II.6.7. Evaluation des chaleurs de réactions

a) élévation de température d'un corps pur, sans changement d'état

Si la température varie de T_1 à T_2 :

$$Q_p = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n C_p \cdot dT \quad \text{et} \quad Q_v = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} n C_v \cdot dT$$

C_p et C_v dépendent de T et de l'état physique du corps (liquide, gaz, solide).

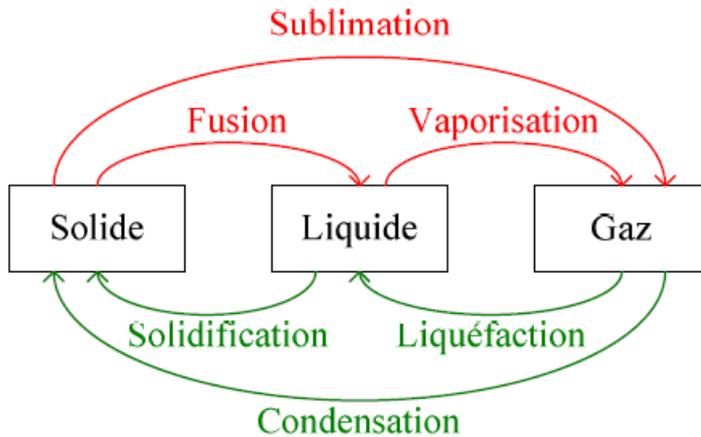
$C_{p(H_2O)_{\text{liquide}}} = 4.18 \text{ J/g.K}$; $C_{p(H_2O)_{\text{glace}}} = 2.1 \text{ J/g.K}$ et $C_{p(H_2O)_{\text{gaz}}} = 1.9 \text{ J/g.K}$.

b) Q_p et Q_v avec changement d'état

$$Q_p = \Delta H = \int_{T_1}^{T_L} n C_{p1} \cdot dT + \Delta H_L + \int_{T_L}^{T_2} n C_{p2} \cdot dT$$

$$Q_v = \Delta U = \int_{T_1}^{T_L} nC_{v1} dT + \Delta U_L + \int_{T_L}^{T_2} nC_{v2} dT$$

c) Les différents changements d'état



$$\left. \begin{array}{l} \Delta_{sub} H_T^0 : \text{enthalpie de sublimation du corps pur} \\ \Delta_{fus} H_T^0 : \text{enthalpie de fusion du corps pur} \\ \Delta_{vap} H_T^0 : \text{enthalpie de vaporisation du corps pur} \end{array} \right\} > 0$$

d) Détermination des chaleurs de réaction à des températures différentes :
Loi de Kirchoff

Si on connaît la chaleur d'une réaction à T_1 et on désire la calculer à T_2 alors :

$$\text{à volume cte : } \Delta U(T_2) = \Delta U(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_v dT$$

$$\text{à pression cte : } \Delta H(T_2) = \Delta H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

$$\Delta C_{v \text{ ou } p} = \sum v_j C_{v \text{ ou } p} (\text{produits}) - \sum v_i C_{v \text{ ou } p} (\text{réactifs})$$

Remarque :

Cette Loi est valable si il n ya pas de changement d'état dans l'intervalle [T1,T2]

exemple :

On connaît $\Delta_f H^\circ_{(CO)}$ à 298K, calculer $\Delta_f H^\circ (CO)$ à 600 K et P = 1 atm

$$\Delta H(600) = \Delta H(298) + \int_{298}^{600} \Delta C_p \cdot dT$$

$$C_p = 1 \cdot C_p(CO(g)) - 1 \cdot C_p(C(s)) - (1/2) C_p(O_2(g))$$

$$\int_{298}^{600} \Delta C_p \cdot dT = \int_{298}^{600} (C_p(CO(g)) - C_p(C(s)) - 1/2 C_p(O_2(g))) \cdot dT$$

Si les C_p est fonction de T alors : C_p sera de la forme $f(T)$ suivante :

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 + \dots$$

Alors il faut calculer les intégrales :

$$\int C_p \cdot dT = a \int dT + b \int T \cdot dT + c \int T^2 \cdot dT + \dots$$