

# CHAPITRE II

## PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

Fonctions  $U$ ,  $H$  et application  
aux réactions chimiques

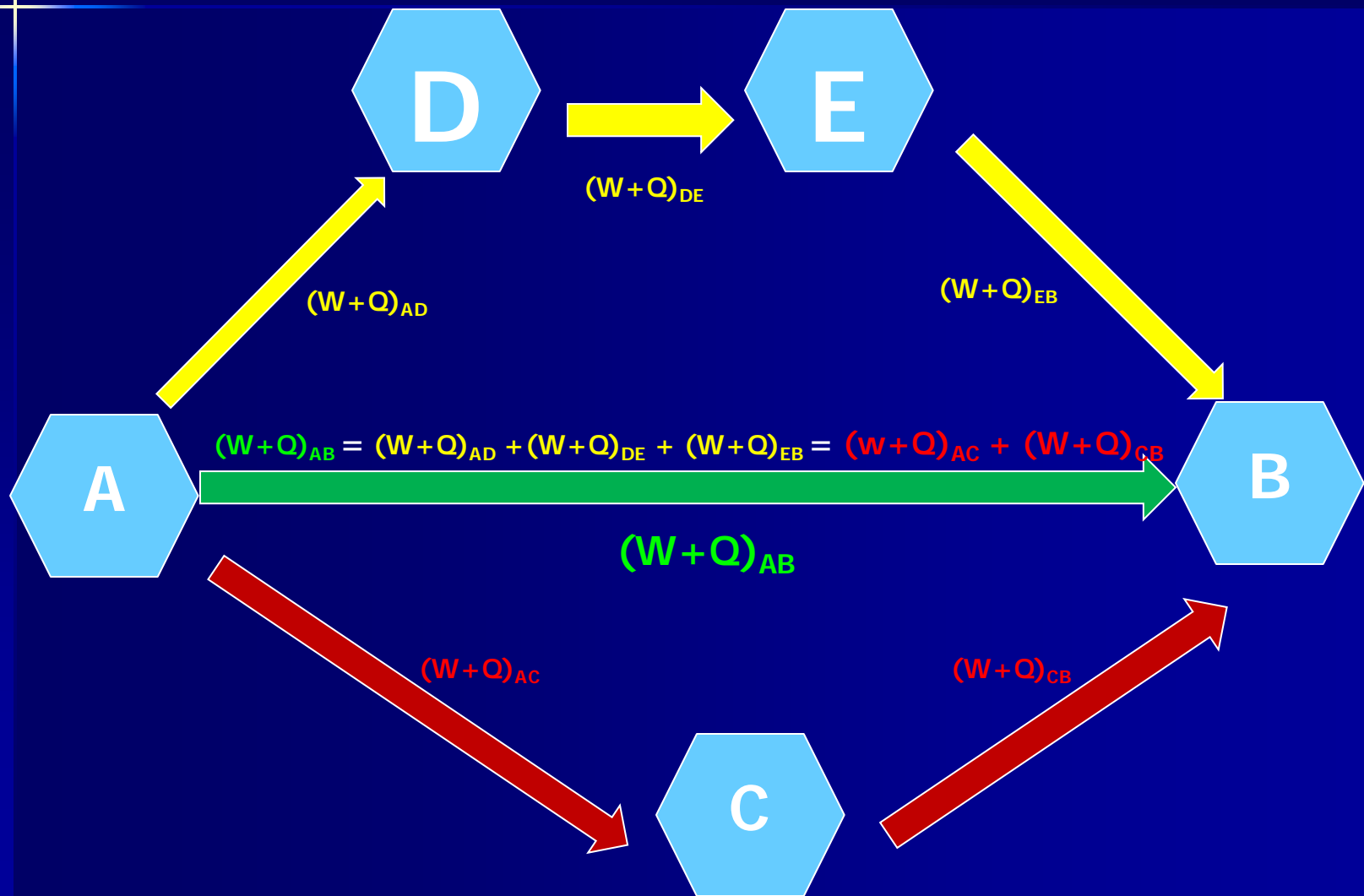
# Enoncé du 1<sup>er</sup> principe de la thermodynamique

□ Lors d'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.

## Le premier principe

Quel que soit le chemin utilisé pour effectuer une transformation, l'énergie totale échangée ( $W+Q$ ) est constante.

# Enoncé du 1<sup>er</sup> principe de la thermodynamique



# Premier Principe de la Thermodynamique

La variation de l'énergie totale  $\Delta U$  du système, est appelée *énergie interne*

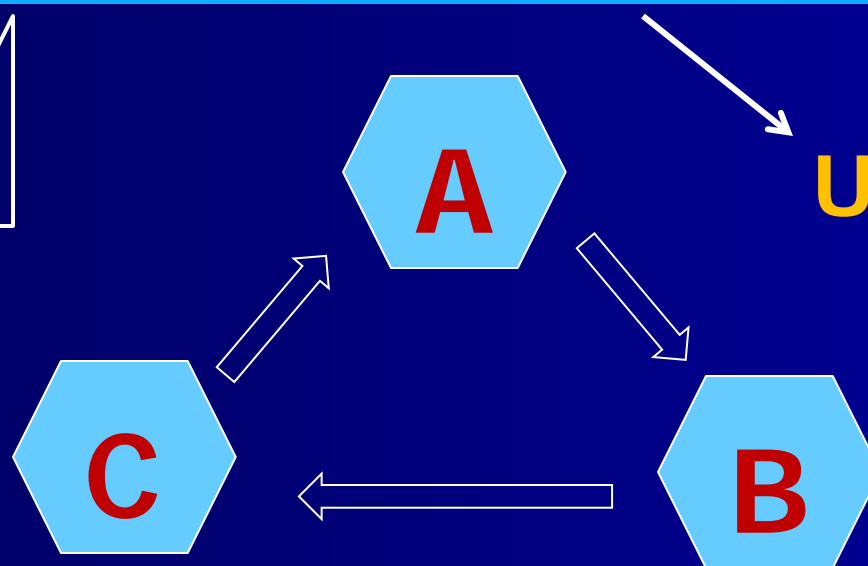
$$\Delta U = \text{travail} + \text{chaleur} = \text{cte}$$

$$\Delta U = U_f - U_i = W + Q = \text{cte}$$

- $\Delta U$  = variation de l'énergie interne
- $W$  = énergie mécanique
- $Q$  = énergie calorifique

■ Cas particulier : État initial = État final

Cycle :



$$\Delta U = U_f - U_i = 0 \Rightarrow W + Q = 0 \Rightarrow W = -Q$$

La variation  $\Delta U$  d'un système lors d'un cycle est nulle

# Application aux Chaleurs de réaction

- La quantité de chaleur mise en jeu au cours d'une réaction est liée à la variation de deux fonctions d'état:

**l'énergie interne  $U$  et l'enthalpie  $H$**

- **Loi de Hess :**

Les variations de ces grandeurs au cours d'une réaction ne dépendent que de l'état initial et de l'état final.

# A volume constant

On a  $\Delta U = W + Q$  donc  $dU = \delta W + \delta Q$

Or  $\delta W = -P_{\text{ext}} dV$  et  $V = \text{cte} \Rightarrow dV = 0$

donc  $\delta W = 0$  d'où  $dU = \delta Q_v$

$$\Rightarrow \Delta U = Q_v$$

$\Delta U$  mesure la chaleur de la réaction à  $V = \text{cte}$

Remarque : à  $v = \text{cte}$ , pour un gaz G.P qui subit une transformation à  $T = \text{cte}$  :  $\Delta U = Q_v = mC_v \Delta T = 0$

# A pression constante

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

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

Si on pose  $U + PV = H$

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

H est une fonction d'état appelée **enthalpie**.

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



# A pression constante

$$\Delta H_T = Q_p$$

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

- Remarque : à  $P = \text{cte}$ , pour un G.P qui subit une transformation à  $T = \text{cte}$

$$\Delta H = Q_p = nC_p \Delta T = 0$$

# Relation entre $Q_v$ et $Q_p$

- Les chaleurs de réaction mesurées à  $V=\text{cte}$  ( $\Delta U$ ) et à  $P=\text{cte}$  ( $\Delta H$ ) au cours d'une même transformation ne sont pas indépendantes :
- $H = U + PV \Rightarrow \Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$   
Or  $\Delta H = Q_p$  et  $\Delta U = Q_v$   
 $\Rightarrow Q_p = Q_v + \Delta(PV)$

# Relation entre $Q_v$ et $Q_p$

Cas des G.P :  $PV=nRT$

$$Q_p = Q_v + \Delta(PV) = Q_v + \Delta(nRT)$$

Si la transformation se fait à la température  $T$  constante :

$$\Rightarrow Q_p = Q_v + RT.\Delta n$$

■  $\Delta n$  : variation du nombre de moles de gaz au cours de la réaction :  $Q_p = Q_v + RT.\Delta n_{\text{gaz}}$

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

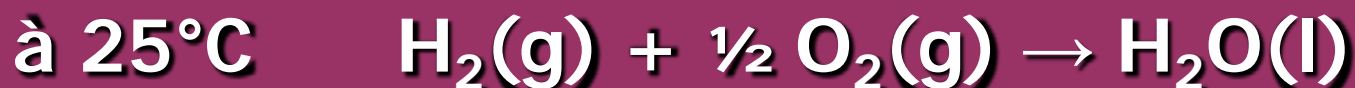
Exemple :



$$\Delta n_{\text{gaz}} = 0 - 1 - \frac{1}{2} = -\frac{3}{2}$$

# Relation entre $Q_v$ et $Q_p$

## ■ Exercice :



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

*Calculer  $\Delta U$  et en déduire  $Q_p$  et  $Q_v$ .*

## Solution:

$$\Delta H = \Delta U + RT.\Delta n_{\text{gaz}} \Rightarrow \Delta U = \Delta H - RT.\Delta n_{\text{gaz}}$$



$$\Delta U = -285,58 - (-\frac{3}{2}).8,32.10^{-3}.298 = -281,86 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

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

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

# Premier Principe de la Thermodynamique

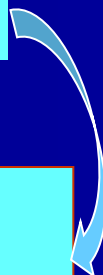
$$\Delta U = W + Q = \text{cte}$$

à volume constant



$\Delta U = Q_v$   
Variation  
D'énergie  
interne

à pression constante



$\Delta H = Q_p$   
Variation  
d'enthalpie

# Relation entre $Q_v$ et $Q_p$

**Si  $T = \text{constante}$**

$$Q_p = Q_v + RT \cdot \Delta n_{\text{gaz}}$$

# Exercice d'application

Pour la réaction de combustion du benzène  
 $2 \text{C}_6\text{H}_6 (?) + 15 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 12 \text{CO}_2(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O} (?)$

on trouve les valeurs suivantes à 25°C :

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

Sous quelle forme (gazeuse ou liquide) se trouvaient le benzène et l'eau ?

Justifier votre réponse.

**Solution** :  $\Delta H = \Delta U + RT \cdot \Delta n_{\text{gaz}}$   
 $\Delta n_{\text{gaz}} = (\Delta H - \Delta U) / RT = -3$   
donc  $\text{C}_6\text{H}_6$  et  $\text{H}_2\text{O}$  sont liquides



# Application du 1<sup>er</sup> principe aux réactions chimiques à pression constante

## Différentes catégories d'enthalpie

- Enthalpie **de réaction**  $\Delta H_r$
- Enthalpie **de formation**  $\Delta H_f$
- Enthalpie **de changement d'état**  $L$
- Enthalpie **de formation de liaison**  $E_L$

# Enthalpie de réaction

## $\Delta H_r$

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

$$\Delta H_r = Q_p$$

Unité : **KJ** ou **Kcal**

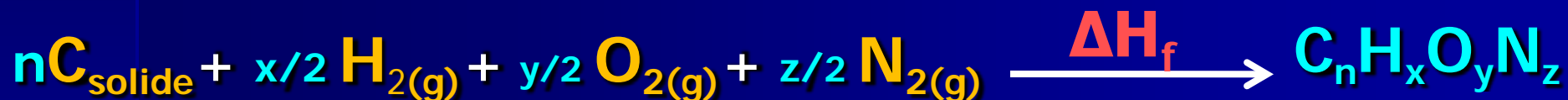
**Exemple**



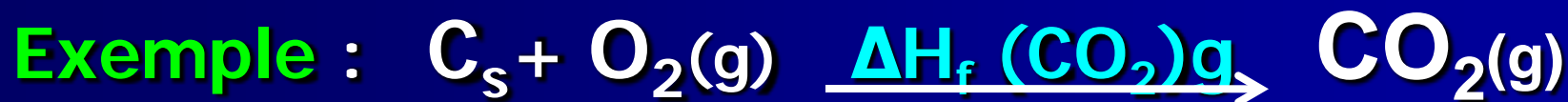
# Enthalpie de formation

## $\Delta H_f$

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



**Unité** : KJ.mol<sup>-1</sup> ou Kcal.mol<sup>-1</sup>

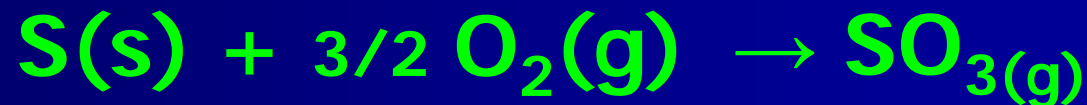


# Remarque

Pour les réactions de formations

$$\Delta H_r = \Delta H_f$$

Exemple :



$$\Delta H_r = \Delta H_f(\text{SO}_3) = -395 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

# Enthalpie standard de formation $\Delta H^\circ_f$

- Dans **les conditions standards** :  
 $P = 1 \text{ atm}$  et  $T = 298\text{K}$   
les réactifs et les produits sont dans leur état le plus stable.
- **Unité** :  $\text{KJ.mol}^{-1}$  ou  $\text{Kcal.mol}^{-1}$

# Enthalpie standard de formation

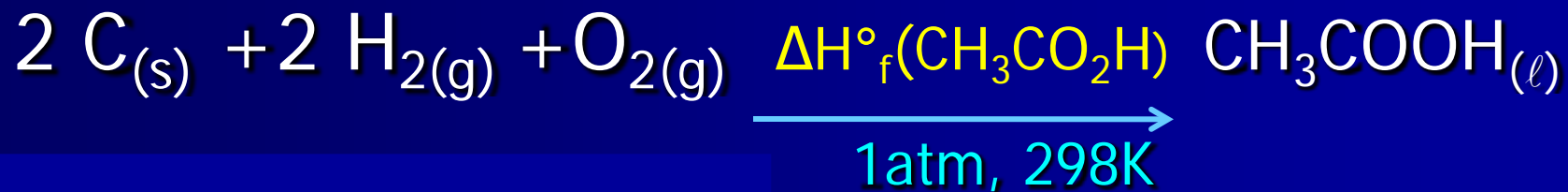
**Rq** : L'enthalpie standard de formation  $\Delta H^\circ_f$  des éléments simples dans l'état le plus stable (X ou  $X_2$ ) est *nulle*.

Exemple :  $O_{2(g)}$ ,  $H_{2(g)}$ ,  $N_{2(g)}$ ,  $C_{(graphite)}$ ,  $S_{(solide)}$ , ...

$$\Delta H^\circ_f(O_{2(g)}) = \Delta H^\circ_f(H_{2(g)}) = \Delta H^\circ_f(C_{(graphite)}) = \dots = 0$$

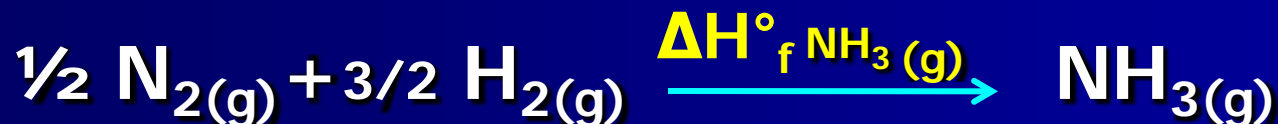
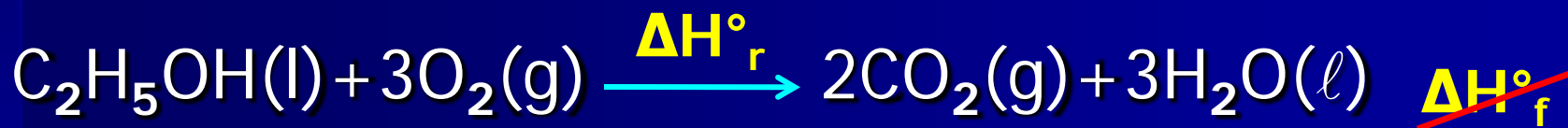
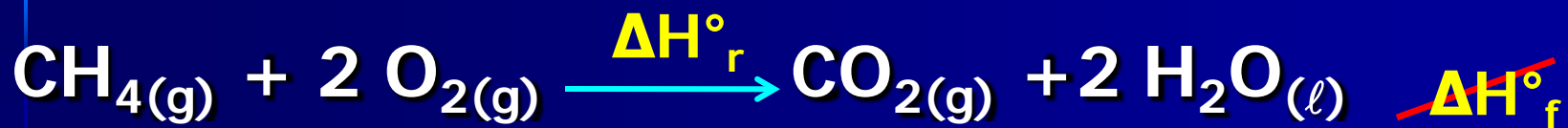
# Exemples

## Enthalpie standard de formation



# Exemples

## Enthalpie standard de formation





# Loi de Hess

- Permet le calcul de  $\Delta H_r$  à partir des  $\Delta H_f$  des différents constituants :

$$\Delta H_r = \sum v_i \Delta H_f(\text{Produits}) - \sum v_j \Delta H_f(\text{réactifs})$$

$v_i$  et  $v_j$  sont les coefficients stœchiométriques des produits et des réactifs.



$$\Delta H_r = 2\Delta H_f(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) + \Delta H_f(\text{CO}_{2(g)}) - \Delta H_f(\text{CH}_{4(g)}) + 2\cancel{\Delta H_f(\text{O}_{2(g)})}$$

$= 0$

**REMARQUE** : Dans les conditions standards

**Loi de HESS**



$$\Delta H^{\circ}_r = \sum v_i \Delta H^{\circ}_f(\text{Produits}) - \sum v_j \Delta H^{\circ}_f(\text{réactifs})$$

# Détermination des chaleurs de réaction

voie indirecte

Construction d'un cycle  
thermochimique

A partir des enthalpies  
de formations (Hess)

A partir des énergies  
de liaison  $E_L$

voie directe



Calorimétrie



# Détermination des chaleurs de réaction

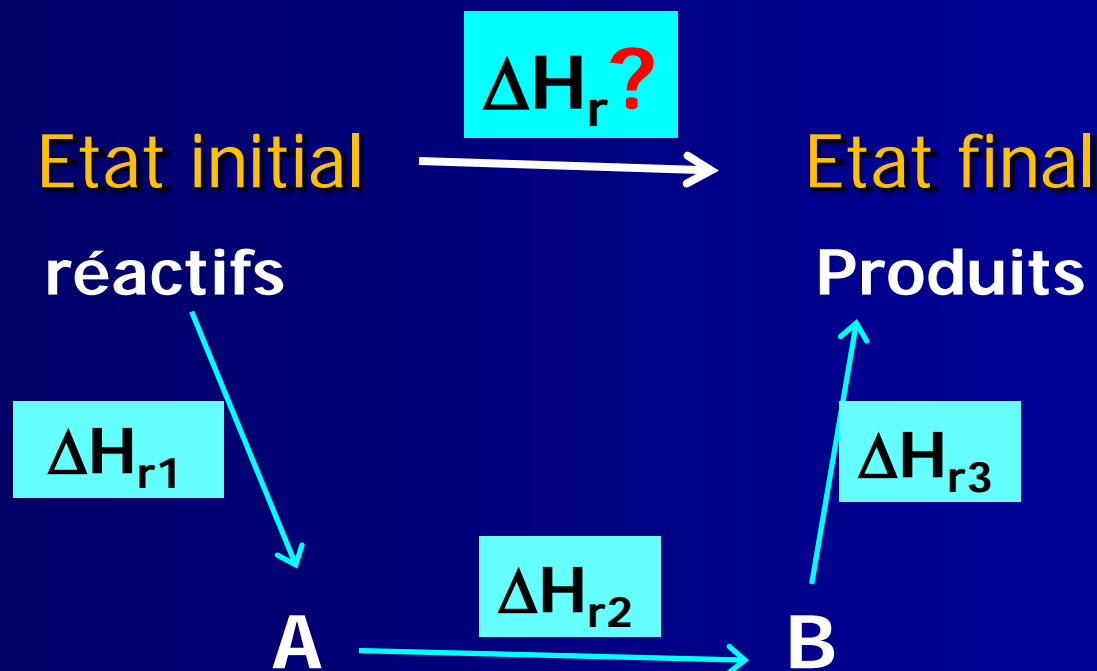
## ■ A) voie indirecte

- Si la chaleur d'une réaction *ne peut être mesurée directement*, on utilise une suite de réactions intermédiaires, dont les chaleurs sont mesurables.

# Voie indirecte

## Cycle thermochimique

- On construit **un cycle thermochimique** :



$$\Delta H_r = \Delta H_{r1} + \Delta H_{r2} + \Delta H_{r3}$$

# EXEMPLE

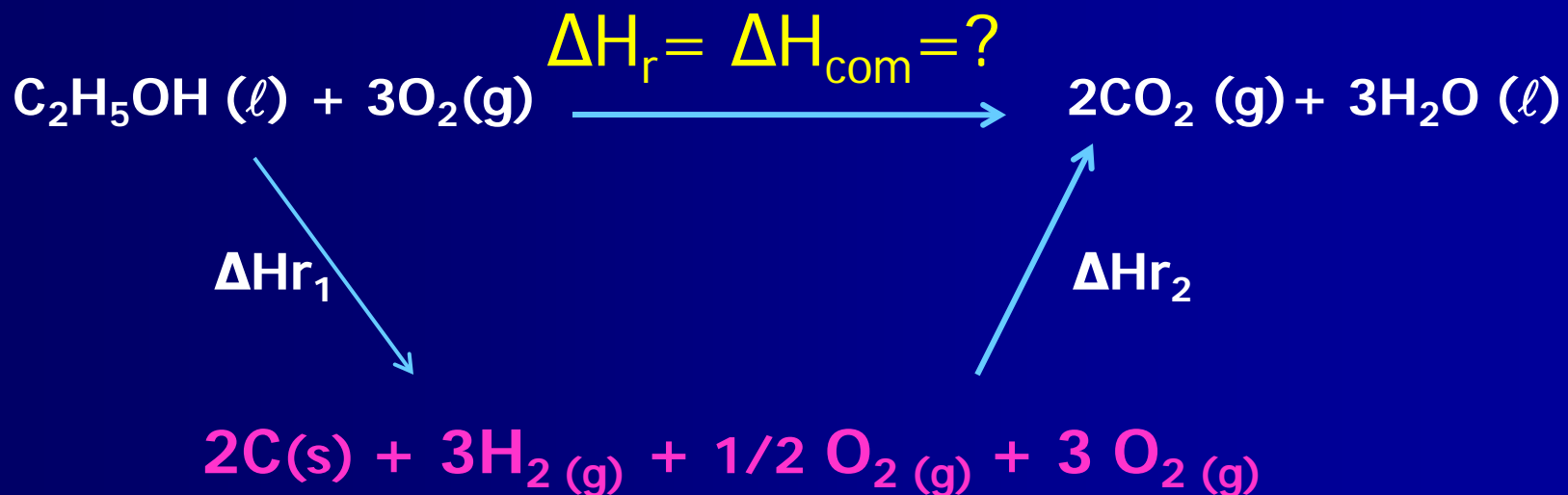
Déterminer  $\Delta H_r$  de la combustion ( $\Delta H_{\text{com}}$ ) de l'éthanol  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\ell)$ .

Données :  $\Delta H_f(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\ell))$

$\Delta H_f(\text{CO}_2)_g$

$\Delta H_f(\text{H}_2\text{O})_\ell$

# REPONSE



$$\Delta H_r = \Delta H_{r_1} + \Delta H_{r_2}$$

$$\Delta H_{r_1} = - [\Delta H_f (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\ell)) + 3 \Delta H_f (\text{O}_2)] \quad \text{avec } \Delta H_f (\text{O}_2) = 0$$

$$\Delta H_{r_2} = 2 \Delta H_f (\text{CO}_2)_g + 3 \Delta H_f (\text{H}_2\text{O})_\ell$$

# Voie indirecte : A 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 covalente entre deux atomes, pris *à l'état gazeux*.



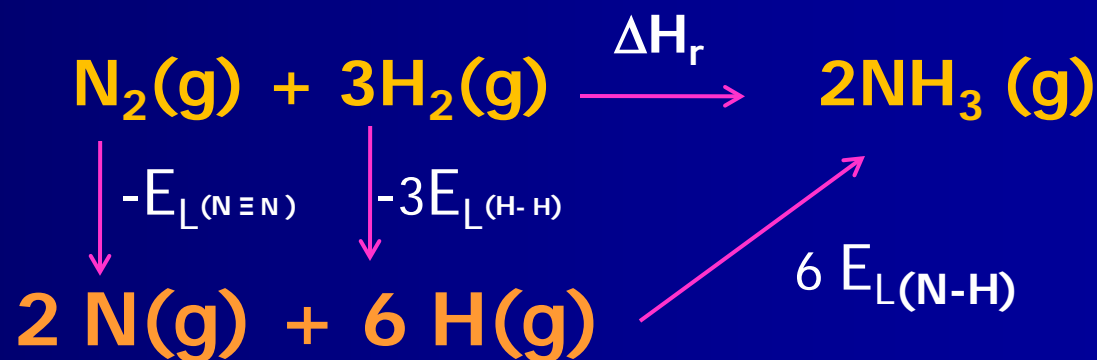
**Remarque :**  $E_L < 0$  et  $E_d = -E_L > 0$



# Exemple

Déterminer l'enthalpie de formation de  $\text{NH}_3$  à partir des énergies de liaison.

On donne :  $\Delta H^\circ_{\text{N}\equiv\text{N}} = E_L(\text{N}\equiv\text{N})$ ,  $\Delta H^\circ_{\text{N-H}} = E_L(\text{N-H})$   
 $\Delta H^\circ_{\text{H-H}} = E_L(\text{H-H})$



$$\Delta H_r = -E_L(\text{N}\equiv\text{N}) - 3E_L(\text{H-H}) + 6E_L(\text{N-H})$$

# Exemples

Exemple 1 : déterminer l'enthalpie de formation de  $\text{NH}_3$  à partir des énergies de liaison.

On donne :  $\Delta H^\circ_{\text{N}\equiv\text{N}} = E_L(\text{N}\equiv\text{N})$ ,  $\Delta H^\circ_{\text{N-H}} = E_L(\text{N-H})$   
 $\Delta H^\circ_{\text{H-H}} = E_L(\text{H-H})$

Exemple 2 :  $\text{CO(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g})$

Calculer l'enthalpie de réaction à partir des énergies de liaison.

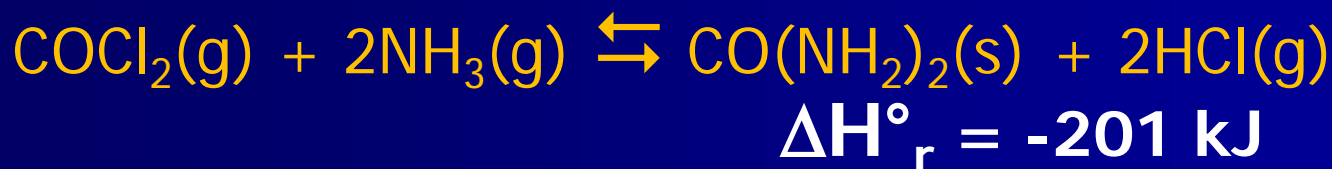
Exemple 3 :



Calculer l'enthalpie de réaction à partir des énergies de liaison.

# Exercice

- On considère la réaction suivante :



- a) Calculer l'enthalpie standard de formation de  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{s})$

	$\text{COCl}_2(\text{g})$	$\text{NH}_3(\text{g})$	$\text{HCl}(\text{g})$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{s})$
$\Delta H^\circ_f(\text{kJ.mole}^{-1})$	-222	-46	-92	??

$$\Delta H^\circ_f(\text{CO}(\text{NH}_2)_2) = -331 \text{ kJ.mole}^{-1}$$

**b)** Calculer l'enthalpie standard de formation de  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{s})$  connaissant les énergies moyennes de formation des liaisons

$$E_L(\text{C-N}) = -293 \text{ KJ} ; E_L(\text{C=O}) = -720 \text{ KJ} ; E_L(\text{N-H}) = -389 \text{ KJ} ; \\ E_L(\text{O=O}) = -402 \text{ KJ} ; E_L(\text{H-H}) = -435 \text{ KJ} ; E_L(\text{N}\equiv\text{N}) = -946 \text{ KJ}$$

Et les enthalpies de sublimation du  $\text{C}(\text{s})$  et de  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{s})$

$$\Delta H_{\text{Sub}} \text{C}(\text{s}) = 720 \text{ kJ.mole}^{-1} ; \Delta H_{\text{Sub}} \text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{s}) = 110 \text{ kJ.mole}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ_f(\text{CO}(\text{NH}_2)_2) = -235 \text{ kJ.mole}^{-1}$$

# Détermination des chaleurs de réaction

## voie indirecte

Construction d'un cycle thermodynamique

A partir des enthalpies de formations (HESS)

A partir des énergies de liaison ( $E_L$ )

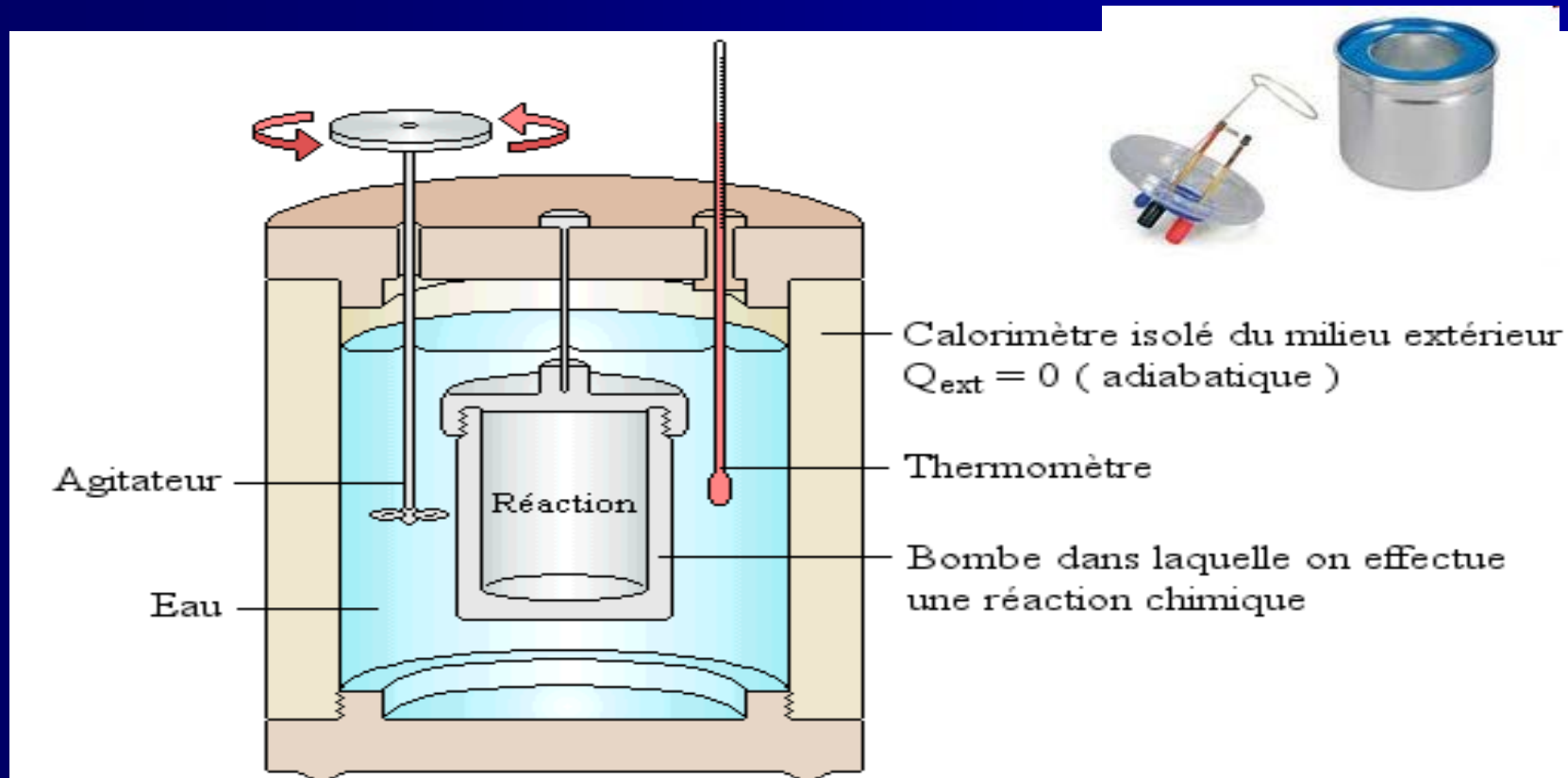
## voie directe

Calorimétrie



# Détermination des chaleurs de réaction

## B) Voie directe : Calorimétrie



# Voie directe : Calorimétrie

- ▶ Système isolé adiabatique ( $Q_{\text{échangée}} = 0$ )
- ▶ On mesure les variations de la température qui accompagnent cette transformation.

De ces variations on peut déduire les chaleurs de réaction :



$$Q_v = \mu C_v \Delta T \quad \text{ou} \quad Q = C_{\text{cal}} \Delta T$$

$$Q_p = \mu C_p \Delta T.$$

- $\mu$  : Valeur en eau du calorimètre

la masse d'eau qui a la même capacité thermique que le calorimètre et ses accessoires)

# Voie directe : Calorimétrie

- **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  $\text{CH}_4$  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  $\Delta H_{\text{combustion}}$  en fonction de  $n$ .

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



# REPONSE

La température a augmenté de  $t_i = 24\text{ °C}$  à  $t_f = 28,5\text{ °C}$   $\longrightarrow$  réaction exothermique

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

$Q_{\text{abs}}$  : 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)

$$\left. \begin{array}{l} Q_1 = 100 \times 4,18 [(28,5 + 273) - (24,0 + 273)] \\ Q_2 = 79 [(28,5 + 273) - (24,0 + 273)] \end{array} \right\} \begin{array}{l} Q_{\text{cédée}} = - Q_{\text{abs}} \\ = -(Q_1 + Q_2) \end{array}$$

$Q_{\text{cédée}}$  : la chaleur de la combustion de  $n$  moles de  $\text{CH}_4$ .

Pour une mole de  $\text{CH}_4$   $\Delta H^\circ_{\text{combustion}}$  est :  $\Delta H^\circ_{\text{com}} = Q_{\text{cédée}} / n$

# Variation des chaleurs de réaction avec la température

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

Si la température varie de  $T_1$  à  $T_2$  :

$$Q_p = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_p \cdot dT$$

$$Q_v = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_v \cdot dT$$

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

**Exemple :**  $C_p(\text{H}_2\text{O})_{\text{liquide}} = 4.18 \text{ J/g.K}$  ;  $C_p(\text{H}_2\text{O})_{\text{glace}} = 2.1 \text{ J/g.K}$   
et  $C_p(\text{H}_2\text{O})_{\text{gaz}} = 1.9 \text{ J/g.K}$

# $Q_p$ et $Q_v$ avec changement d'état

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

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

# Les différents changements d'état

- Un changement d'état ou de phase d'un corps pur A se fait à une température constante  $T_L$  appelée température de changement d'état :  $T_{\text{vap}}$  ;  $T_{\text{liq}}$  ;  $T_{\text{fusion}}$  .....



## c) Détermination des chaleurs de réaction à des températures différentes : Loi de Kirchhoff

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

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

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

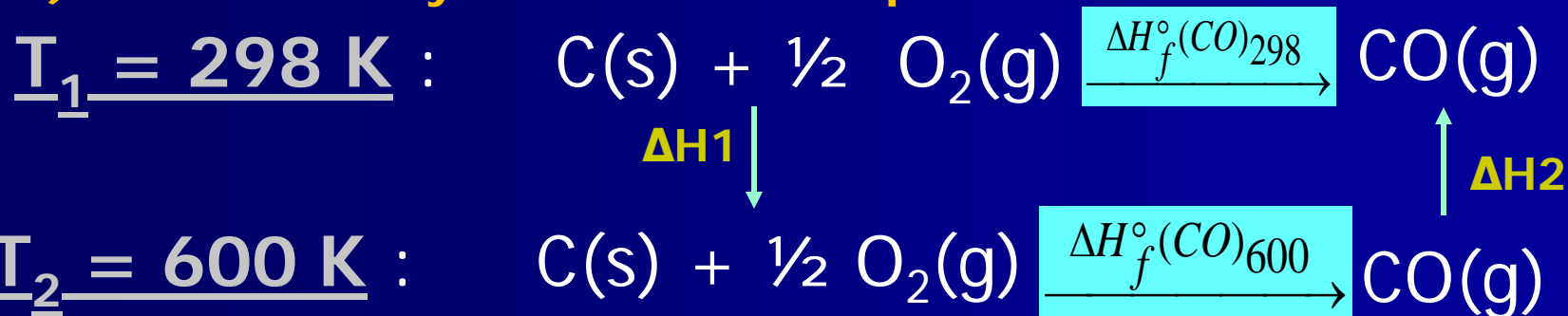
$$\Delta C_{v \text{ ou } p} = \sum \nu_i C_{v \text{ ou } p}(\text{produits}) - \sum \nu_j C_{v \text{ ou } p}(\text{réactifs})$$

**Rq** : Loi valable si pas de changement d'état dans  $[T_1, T_2]$

## c) Détermination des chaleurs de réaction à des températures différentes : Loi de Kirchhoff

- **exemple** : On connaît  $\Delta H_f^\circ(\text{CO})$  à 298K, calculer  $\Delta H_f^\circ(\text{CO})$  à 600 K et P = 1 atm

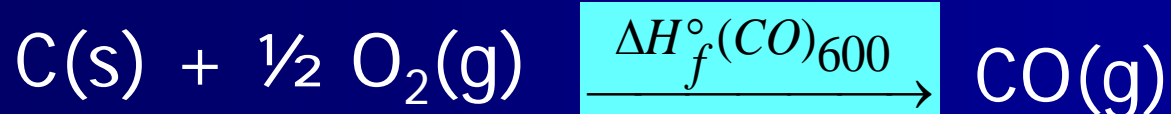
1) Méthode de cycle thermochimique :



$$\Delta H_f^\circ(\text{CO})_{298} = \Delta H_1 + \Delta H_f^\circ(\text{CO})_{600} + \Delta H_2$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{CO})_{600} = \Delta H_f^\circ(\text{CO})_{298} - \Delta H_1 - \Delta H_2$$

## 2) Méthode de la loi de Kirchoff :



$$\Delta H_f^\circ(\text{CO})_{600} = \Delta H_f^\circ(\text{CO})_{298} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p \cdot dT$$

$$\Delta C_p = 1 \cdot C_p(\text{CO}_{(\text{g})}) - 1 \cdot C_p(\text{C}_{(\text{s})}) - (1/2) C_p(\text{O}_{2(\text{g})})$$

$$\int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p \cdot dT = \int_{T_1}^{T_2} C_{p(\text{CO})} \cdot dT - \int_{T_1}^{T_2} C_{p(\text{C(s)})} \cdot dT - 1/2 \int_{T_1}^{T_2} C_{p(\text{O2(g)})} \cdot dT$$

# Remarque

Si les  $C_p$  ne sont pas des constantes alors

$\Delta C_p$  sera de la forme  $f(T)$  suivante :

$$\Delta C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 + \dots \quad \text{Ou} \quad a + b/T + c/T^2 + \dots$$

**Alors** il faut calculer les intégrales suivantes :

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

$$\text{Ou} \quad a \int dT + b \int dT/T + c \int dT/T^2 + \dots$$



# Objectifs à atteindre

- Enoncer le premier principe de la thermodynamique
- Définir  $Q_p$ ,  $Q_v$ ,  $\Delta H$  et  $\Delta U$
- Relation entre  $Q_p$  et  $Q_v$  ou entre  $\Delta H$  et  $\Delta U$  pour une réaction chimique

# Objectifs à atteindre

- **Définir enthalpie de formation et enthalpie de réaction**
- Sous quelle pression l'état standard est-il défini ?
- Quelle est l'enthalpie standard de formation des corps simples :  $\text{O}_2(\text{gaz})$ ,  $\text{C}(\text{graphite})$ ..... ?

# Objectifs à atteindre

- Décrire un calorimètre, Faire des calculs par Calorimétrie
- Ecrire correctement le bilan thermique d'un calorimètre
- Qu'appelle-t-on équivalent en eau d'un calorimètre ?

# Objectifs à atteindre

- Calculer  $\Delta_r H^\circ$  de réaction
  - A partir des  $\Delta H_f^\circ$  des produits et des réactifs (Loi de Hess)
  - A partir des énergies de liaison
  - Par combinaison d'une série de réactions convenables
  - En utilisant un cycle thermodynamique

# Objectifs à atteindre

- Calcul de variation des chaleurs de réaction avec la température sans changement d'état (Loi de kirchoff) et avec changement d'état (Cycle thermodynamique)