



I- Le système thermodynamique

II- État standard

Types de systèmes

III- Premier principe

Description du système

IV- Echanges de chaleur

Transformations

V- Thermochimie

VI- Détermination des enthalpies standards de réaction

VII- Enthalpies standards de formation

VIII- Énergies de liaison

IX- Changements d'états

I- Le système thermodynamique: Types de systèmes

Système ouvert: échange de la matière et de l'énergie avec le milieu extérieur.

Système fermé: échange uniquement de l'énergie avec le milieu extérieur.

Système isolé: n'échange ni matière, ni énergie avec le milieu extérieur.

Un système compte l'énergie de façon positive quand il la reçoit et de façon négative quand il la cède.

I- Le système thermodynamique

Types de systèmes

Description du système

Transformations

I- Le système thermodynamique: Description du système

Les variables d'état: grandeurs thermodynamiques pouvant fluctuer, elles sont mesurables et caractéristiques d'un état du système ; masse m , volume V , température T ...

Variables extensives: proportionnelles à la quantité globale de matière du système (masse m , volume V).

Variables intensives: indépendantes de la quantité globale de matière du système (pression P , température T , masse volumique ρ)

Les équations d'état: Lient entre elles certaines variables d'état, permettent de trouver des variables dont on ne possède pas les valeurs.

Exemple; équation des gaz parfaits:

$$P.V = n.R.T$$

$$R = 8,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Les fonctions d'état: Grandeurs extensives, elles dépendent des variables d'état, leur variation ΔX ne dépend que de l'état initial et l'état final du système :

$$\Delta X = X_{final} - X_{initial}$$

Elles sont indépendantes des transformations qui amènent le système de l'état initial à l'état final, ne dépendent pas du « chemin suivi ».

I- Le système thermodynamique

Types de systèmes

Description du système

Transformations

I- Le système thermodynamique: Transformations

Pour passer d'un état initial à un état final, le système subit une ou plusieurs transformations.

Transformation adiabatique: transformation sans échange de chaleur avec le milieu extérieur ($Q=0$).

Transformation isotherme: transformation à température constante ($T=cste$).

Transformation isobare: transformation à pression constante ($P=cste$).

Transformation isochore: transformation à volume constant ($V=cste$).

I- Le système thermodynamique

II- État standard

III- Premier principe

Pression standard

IV- Echanges de chaleur

États standards

V- Thermochimie

État standard de référence

VI- Détermination des enthalpies standards de réaction

VII- Enthalpies standards de formation

VIII- Énergies de liaison

IX- Changements d'états

II- État standard: Pression standard

On définit la pression standard notée P^0 ,
conventionnellement fixée à:

$$P^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 0,9872 \text{ atm} \sim 1 \text{ atm}$$

II- État standard

Pression standard

États standards

État standard de référence

L'état standard est l'état physique du constituant à P^0 et à la température T considérée en $^{\circ}\text{C}$ ou $^{\circ}\text{K}$.

$$T(^{\circ}\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273.15$$

On peut définir plusieurs états standards pour une température donnée.

Eau à 298°K (25°C):



II- État standard

Pression standard

États standards

État standard de référence

II- État standard: État standard de référence

L'un de ces états standards sera appelé état standard de référence. A 298°K (25°C) l'état standard de référence de l'eau est l'eau liquide

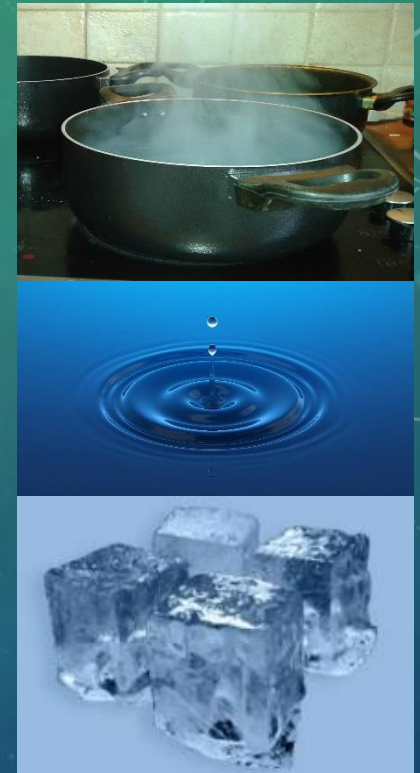
Pour un corps ou un constituant à P^0 et à une température donnée, il est possible de définir plusieurs états standards mais il n'existe qu'un seul état standard de référence !

II- État standard: État standard de référence

A 398°K (125°C), l'état standard de référence de l'eau $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$

A 298°K (25°C), l'état standard de référence de l'eau est $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$

A 268°K (-5°C), l'état standard de référence de l'eau est $\text{H}_2\text{O}_{(s)}$



Pour le carbone, l'état standard de référence est le carbone graphite à toutes les températures $\text{C}_{(s)}$



II- État standard: État standard de référence

Pour les éléments autres que les gaz rares, c'est le gaz parfait diatomique sous 1 bar, quelle que soit la température:

Hydrogène $\text{H}_2(\text{g})$, azote $\text{N}_2(\text{g})$, oxygène $\text{O}_2(\text{g})$, fluor $\text{F}_2(\text{g})$, chlore $\text{Cl}_2(\text{g})$

Pour le brome c'est le dibrome liquide $\text{Br}_2(\text{l})$, pour l'iode le cristal d'iode $\text{I}_2(\text{s})$, à toutes les températures

I- Le système thermodynamique

II- État standard

III- Premier principe

IV- Échanges de chaleur

V- Thermochimie

VI- Détermination des enthalpies standards de réaction

VII- Enthalpies standards de formation

VIII- Énergies de liaison

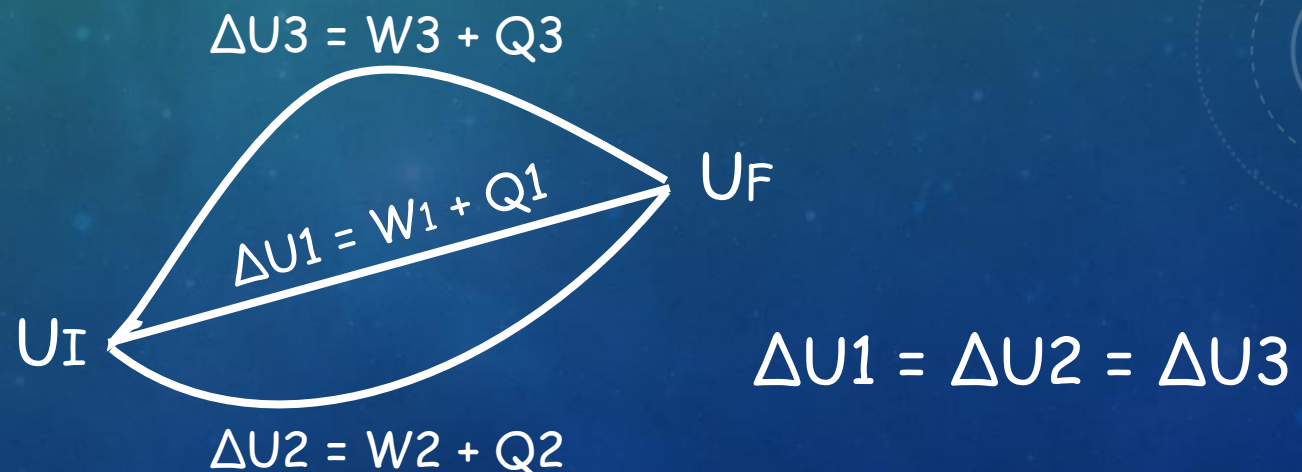
IX- Changements d'états

Premier principe en thermodynamique, la conservation d'énergie

La quantité d'énergie dans l'univers est constante
«L'énergie se conserve, elle ne peut ni être créée ni être détruite»

Soit la grandeur extensive U l'énergie interne en joule,
d'après le premier principe:

$$\Delta U = U_{final} - U_{initial} = W + Q$$



Transformation à Volume constant

A volume constant: $W = -P.dV = 0$

Travail des forces de pression W nul:

$$\Delta U = Q_v$$

L'énergie interne s'exprime en Joule (J), 1 calorie = 4,18J

Transformation à Pression constante

Les plus fréquentes en chimie et biochimie, on utilise une autre grandeur extensive l'enthalpie H , en joule.

$$H = U + PV$$

De plus on remarque qu'à pression constante on aura:

$$\Delta H = Q_p$$

Relation entre énergie interne et enthalpie

$$\Delta H = H_{\text{final}} - H_{\text{initial}}$$

$$\Delta H = \Delta(U + PV)$$

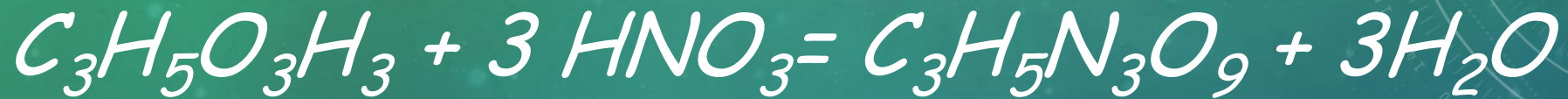
$$\Delta H = \Delta U + \Delta PV_{\text{gaz}} + \Delta PV_{\text{solide}} + \Delta PV_{\text{liquide}}$$

$$\Delta H = \Delta U + R.T.\Delta n_{\text{gaz}}$$

Remarque: Si $\Delta n_{\text{gaz}} = 0$, alors $\Delta H = \Delta U$

III- Premier principe Exercice

Après avoir décidé qu'il y avait beaucoup trop de monde en PACES vous décidez de synthétiser de la nitroglycérine, on considère la réaction suivante:



A 300°K, sous 1 bar la variation d'enthalpie pour une mole de $C_3H_5N_3O_9$ et trois d' H_2O formées vaut $\Delta H = -254 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Donnez la valeur de la variation d'énergie interne pour cette réaction.
Données: $R = 8,3 \text{ J.K.mol}^{-1}$, $T = 300^\circ\text{K}$

$$\Delta n_{\text{gaz}} = 4 - 4 = 0$$

$$\Delta H = \Delta U + R.T.\Delta n_{\text{gaz}}$$

$$\Delta H = \Delta U$$

$$\Delta U = -254 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

I- Le système thermodynamique

II- État standard

III- Premier principe

IV- Échanges de chaleur

V- Thermochimie

VI- Détermination des enthalpies standards de réaction

VII- Enthalpies standards de formation

VIII- Énergies de liaison

IX- Changements d'états

Capacité calorifique molaire (massique):

Quantité de chaleur à apporter à une mole (1kg) d'un corps pur à pression constante ou volume constant pour augmenter sa température de 1 °K.

	$A P = \text{cste}$	$A V = \text{cste}$
Capacité calorifique massique:	$Q_p = m.c_p.\Delta T$	$Q_v = m.c_v.\Delta T$
Capacité calorifique molaire:	$Q_p = n.C_p.\Delta T$	$Q_v = n.C_v.\Delta T$

$$c: \\ J.kg^{-1}.K^{-1}$$

$$C: \\ J.mol^{-1}.K^{-1}$$

IV- Échanges de chaleur

Exercice

Vous disposez de 20L de nitroglycérine dont la température d'explosion est 218°C , on est à 298°K à P^0 , quelle quantité de chaleur faut il apporter pour tout faire exploser...

Données : $M_{\text{nitro}} = 220\text{g.mol}^{-1}$ $C_p(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9) = 95 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
 $\rho(\text{nitro}) = 1,5 \text{ kg.L}^{-1}$

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

$$n = \frac{\rho_{\text{nitro}}.V}{M_{\text{nitro}}} = \frac{1500 \times 20}{220} = 136 \text{ mol}$$

$$Q_p = 136 \times 95 \times 193$$

$$Q_p = 2500\text{kJ}$$

Cas du gaz parfait

U et H d'un gaz parfait ne dépendent que de la température:

$$\Delta H = Q_p = n.C_p.\Delta T$$

$$\Delta U = Q_v = n.C_v.\Delta T$$

Pour les phases condensées

$C_p = C_v$, on a C la capacité calorifique molaire:

$$\Delta H = \Delta U = n.C.\Delta T$$

I- Le système thermodynamique

II- État standard

III- Premier principe

IV- Échanges de chaleur

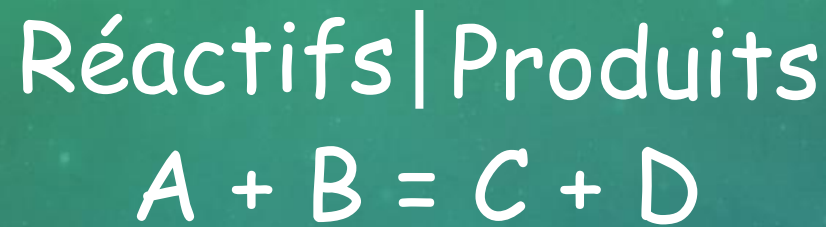
V- Thermochimie

VI- États standards de réaction
enthalpies standards de réaction
chaleur de réaction isotherme

VII- Enthalpies standards de formation

VIII- Énergies de liaison

IX- Changements d'états



Réaction de combustion



En général, hydrocarbure: $\text{C}_n\text{H}_{(2n+2)}$

V- Thermochimie

Grandeur standard de réaction

Chaleur de réaction isotherme

Loi de Kirchhoff

V- Thermochimie:
Grandeur standard de réaction

Pour comparer les données thermodynamiques entre elles on utilise des grandeurs standards de réaction (intensives) notées $\Delta_r Z^0$ exprimées en J.mol^{-1} et à P^0 .

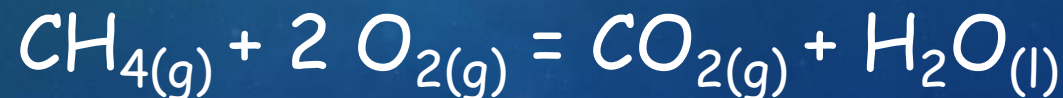
Enthalpie standard de réaction, énergie interne standard de réaction:

$$\Delta_r H^0 = \Delta_r U^0 + R \cdot T \cdot \Sigma v(\text{gaz})$$

$\Sigma v(\text{gaz})$: $v(\text{réactif}) < 0$ et $v(\text{produits}) > 0$

Les grandeurs standards de réaction correspondent à une réaction d'équation donnée où les espèces sont dans un état physique donné.

Ex, à 298 °K :



$$\Delta_r H^0 = -758,23 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

V- Thermochimie

Grandeur standard de réaction

Chaleur de réaction isotherme

Loi de Kirchhoff

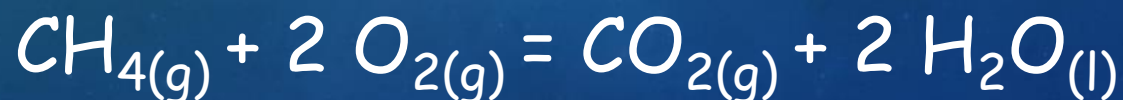
Soit Q_r la chaleur de réaction, avec T et $P = \text{cste}$ on aura:

$$Q_{rp} = \Delta_r H^0$$

Si $\Delta_r H^0 > 0$: réaction **endothermique**, elle absorbe de la chaleur.

Si $\Delta_r H^0 < 0$: réaction **exothermique**, elle cède de la chaleur.

Si $\Delta_r H^0 = 0$: réaction **athermique**, elle n'échange pas de chaleur.



$$\Delta_r H^0 = -758,23 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

V- Thermochimie

Grandeur standard de réaction

Chaleur de réaction isotherme

Loi de Kirchhoff

La loi de Kirchhoff

Permet, à partir de la valeur d'une grandeur standard de réaction, à une certaine température, de déterminer sa valeur à une autre température.

$$\Delta_r H^0(T2) = \Delta_r H^0(T1) + C_p^0 \times (T2 - T1)$$

↑
Enthalpie
standard de
réaction à T2

↑
Enthalpie
standard de
réaction à T1

↑
Capacité calorifique
molaire standard à
pression constante

Afin d'améliorer vos performance pour d'éventuels méfaits vous décidez de synthétiser de l'adrénaline d'après la réaction suivante:



$$\Delta_r H^\circ = -500 \text{ kJ à } 298^\circ \text{K}$$

Quelle est l'enthalpie standard de cette réaction à 498°K ?

Données: C_p° ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$):

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_{2(l)} : 85$$

$$\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_{(l)} : 64$$

$$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}_{3(l)} : 249$$

V- Thermochimie:
Loi de Kirchhoff
Exercice



$$\Delta_r H^0 = -500 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ à } 298^\circ \text{K}$$

$$C_p^0: \quad \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_{2(l)} : 85 \quad \text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_{(l)} : 64 \quad \text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}_{3(l)} : 249$$

$$\Delta_r C_p^0 = C_p^0(\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}_{3(l)}) - C_p^0(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_{2(l)}) - C_p^0(\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_{(l)})$$

$$\Delta_r C_p^0 = 249 - 85 - 64 = 100 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^0(498\text{K}) = \Delta_r H^0(298\text{K}) + \Delta_r C_p^0(498 - 298)$$

$$\Delta_r H^0(498\text{K}) = -500\,000 + 100(498 - 298)$$

$$\Delta_r H^0(498\text{K}) = -500\,000 + 20\,000$$

$$\Delta_r H^0(498\text{K}) = -480\,000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

I- Le système thermodynamique

II- État standard

III- Premier principe

IV- Échanges de chaleur

V- Thermochimie

VI- Détermination des enthalpies standards de réaction

VII- Enthalpies standards de formation

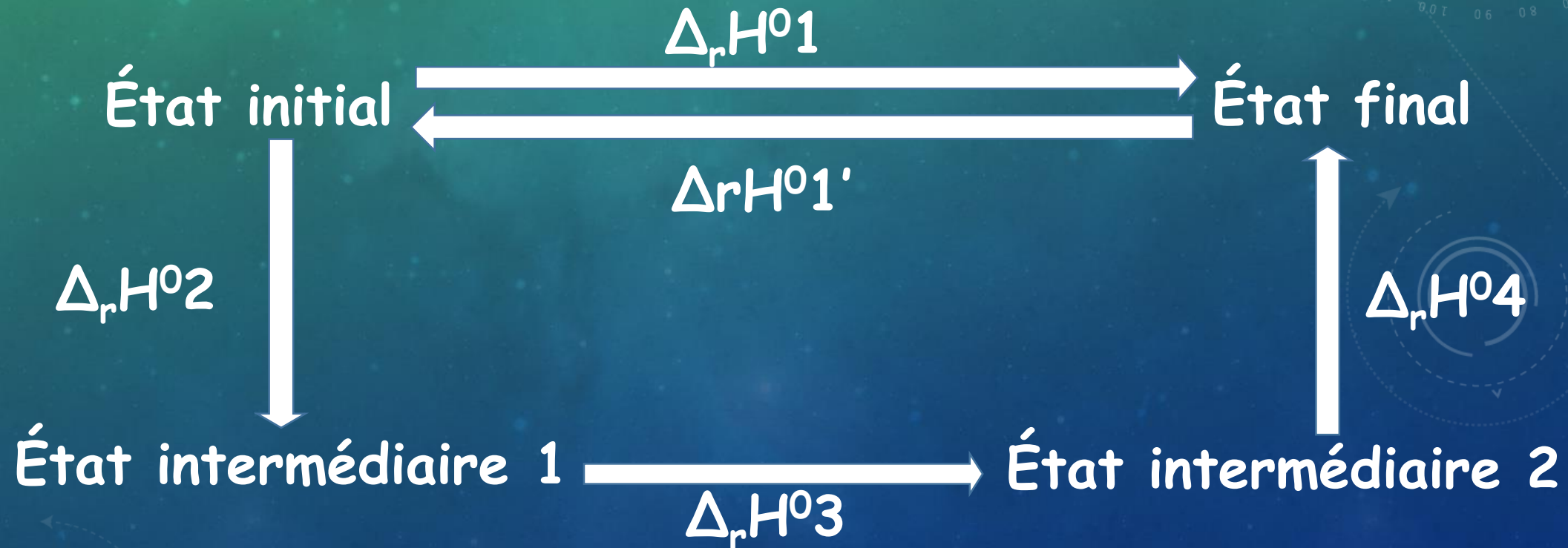
VIII- Énergies de liaison

IX- Changements d'états

Loi de Hess

Permet de déterminer l'enthalpie standard de réactions dans certains cas, $\Delta_r H^0$ est indépendante du chemin suivi, donc pour aller de l'état initial à l'état final on peut établir un **cycle thermodynamique**.

D'après le premier principe $\Delta_r H^0 1 = \Delta_r H^0 2 + \Delta_r H^0 3 + \Delta_r H^0 4$



Le sens des flèches conditionne le signe de ΔH : $\Delta_r H^0 1' = -\Delta_r H^0 1$

VI- Détermination des enthalpies standards de réaction

Exercice

Loi de Hess

Vous avez versé de l'octane, principale constituant de l'essence, sur les cours de votre voisin (voir sur lui si vous êtes sadiques) et pendant sa combustion vous décidez de calculer l'enthalpie de réaction $\Delta_r H^0$ grâce à quelques données:



Données à 298°K:



$$\Delta_r H^0 = -2190 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



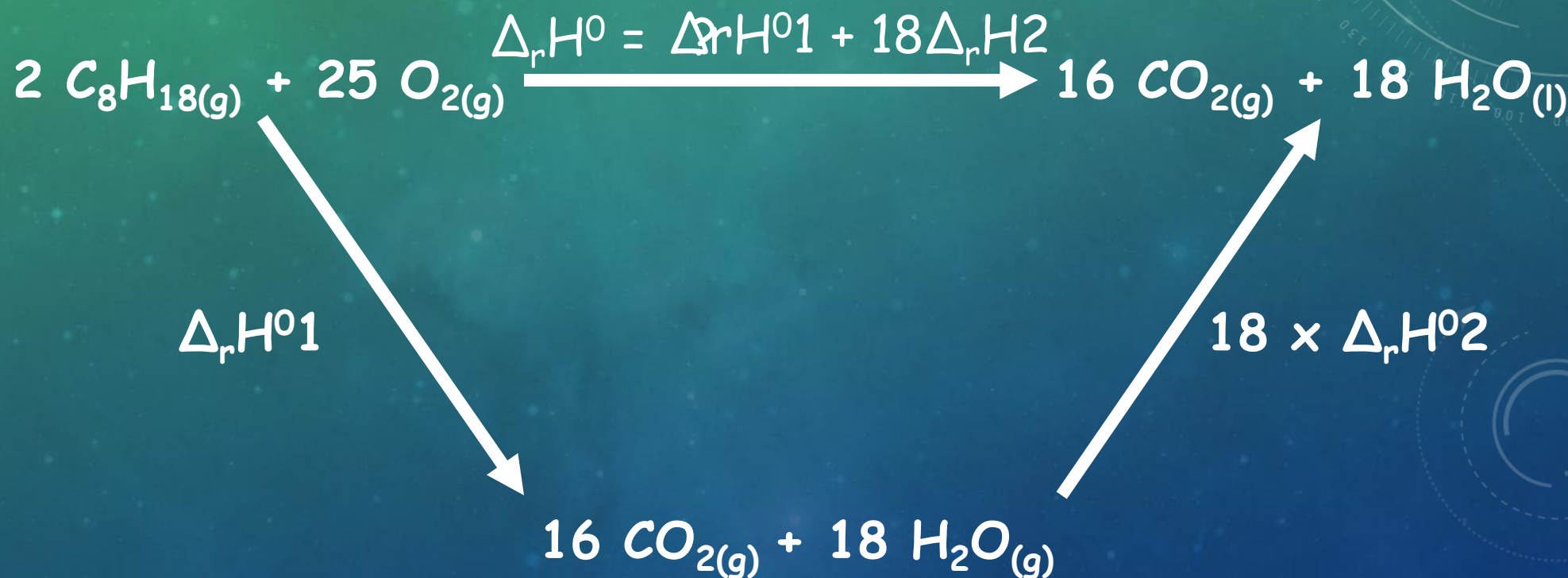
$$\Delta_r H^0 = -45 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

VI- Détermination des enthalpies standards de réaction

Exercice



$$\Delta_r H^{\circ 2} = -45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H^{\circ} = -2190 - 18 \times 45 = -2190 - 810 = -3000 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

I- Le système thermodynamique

II- État standard

III- Premier principe

IV- Échanges de chaleur

V- Thermochimie

VI- Détermination des enthalpies standards de réaction

VII- Enthalpies standards de formation

VIII- Énergies de liaison

IX- Changements d'états

VII- Enthalpies standards de formation

Enthalpie standard de la réaction de formation d'une mole d'une espèce chimique dans son état standard à partir des corps simples correspondants aux éléments la constituant pris dans leurs états standards de référence à la température T

On la note: $\Delta_f H^\circ$

Réaction standard de formation du CO_2



L'enthalpie standard de formation d'un corps simple correspondant à l'état standard de référence de l'élément ($\text{H}_{2(g)}$, $\text{O}_{2(g)}$, $\text{C}_{(s)}$) est nulle

$$\Delta_f H^\circ(\text{O}_2 \text{ gaz}) = 0$$

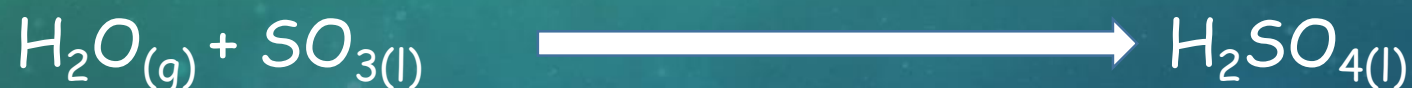
$$\Delta_f H^\circ(\text{C graphite}) = 0$$

VII- Enthalpies standards de formation

Exercice

Afin de faire disparaître tout document/arme/preuve/témoin/tuteur d'histo, vous décidez de synthétiser de l'acide sulfurique:

Calculez l'enthalpie standard de la réaction suivante à 298°K :



Données 298°K:

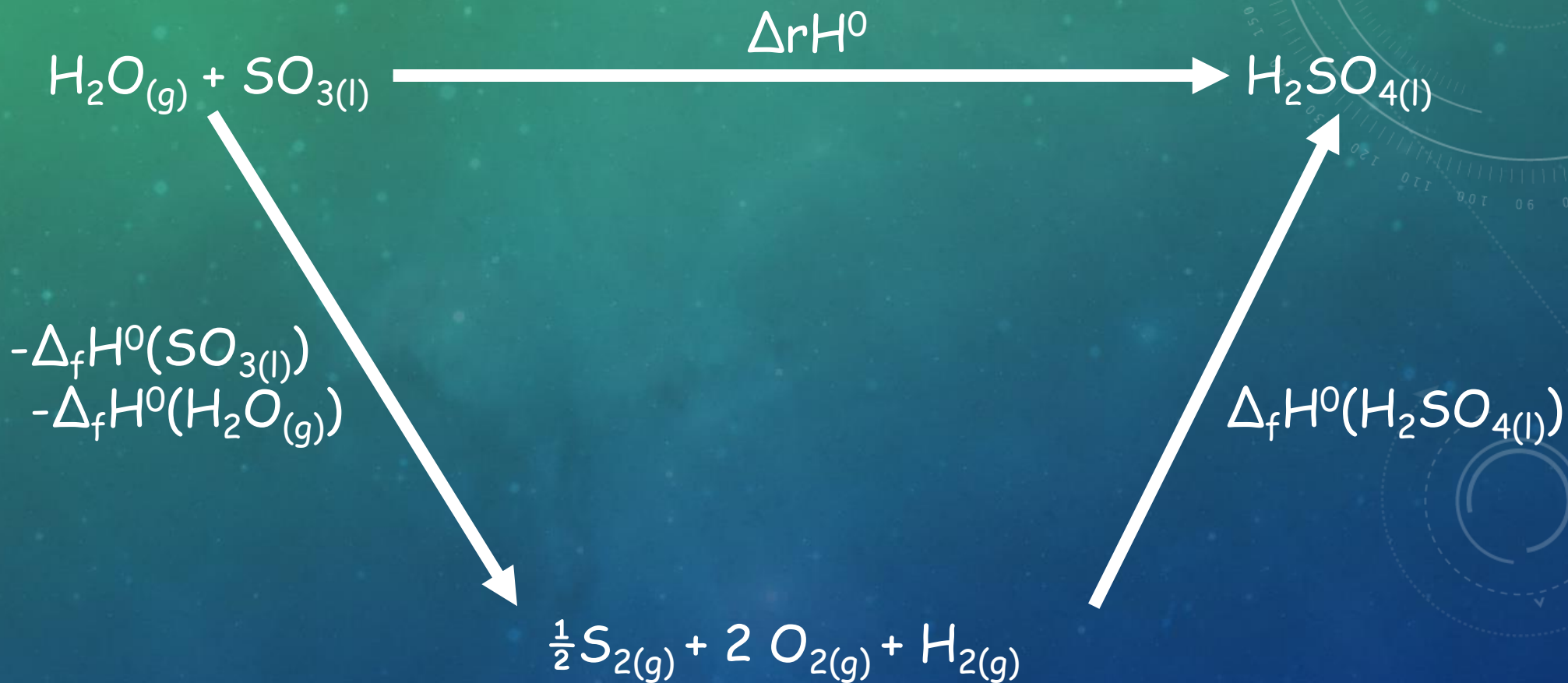
Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^0$ (en kJ.mol⁻¹):



VII- Enthalpies standards de formation

Exercice

$$\Delta_f H^0: \text{H}_2\text{O}_{(g)}: -240 \quad \text{SO}_{3(l)}: -200 \quad \text{H}_2\text{SO}_{4(l)}: -350$$



$$\Delta_r H^0 = 200 + 240 - 350 = 90$$

I- Le système thermodynamique

II- État standard

III- Premier principe

IV- Échanges de chaleur

V- Thermochimie

VI- Détermination des enthalpies standards de réaction

VII- Enthalpies standards de formation

VIII- Énergies de liaison

IX- Changements d'états

L'énergie de liaison d'une molécule diatomique AB, se note D_{a-b} . Elle correspond à la variation d'énergie interne standard de la réaction de dissociation d'une mole de AB gazeux à 0 K en deux radicaux A et B gazeux:



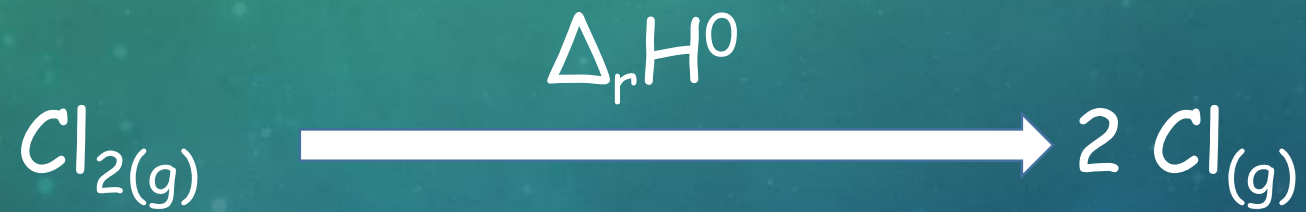
Mais on considère que:

$$D_{a-b} = \Delta_r U^\circ(0 \text{ K}) \sim \Delta_r H^\circ(T)$$

L'énergie de liaison est toujours positive, c'est l'énergie qu'il faut apporter pour casser une liaison, elle s'exprime généralement en kJ.mol^{-1}

VII- Enthalpies standards de formation

$$D_{\text{Cl-Cl}} = 239,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H^0 = D_{\text{Cl-Cl}} = 239,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

VII- Enthalpies standards de formation

Exercice

Afin de faire payer à votre tuteur d'histo de vous avoir infligé un cours si atroce, vous cherchez à synthétiser du cyanure de potassium :

Calculez l'enthalpie standard de cette réaction à 298°K:



Données:

Énergie de liaison (kJ.mol⁻¹):

$D_{\text{C-H}}$: 425 $D_{\text{K-C}}$: 290 $D_{\text{N-O}}$: 470 $D_{\text{C-N}}$: 700 $D_{\text{O-H}}$: 460

VII- Enthalpies standards de formation

Exercice

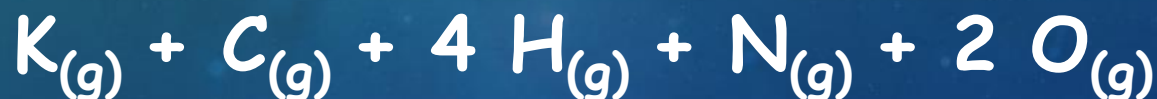
Énergie de liaison ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$):

$D_{\text{C-H}}$: 425 $D_{\text{K-C}}$: 290 $D_{\text{N-O}}$: 470 $D_{\text{C-N}}$: 700 $D_{\text{O-H}}$: 460



$4 D_{\text{C-H}}$
 $+ 2 D_{\text{N-O}}$

$- D_{\text{C-N}}$
 $- D_{\text{K-C}}$
 $- 4 D_{\text{O-H}}$



$$\Delta_r H^0 = 4 D_{\text{C-H}} + 2 D_{\text{N-O}} - D_{\text{C-N}} - D_{\text{K-C}} - 4 D_{\text{O-H}}$$

$$\Delta_r H^0 = 4 \times 425 + 2 \times 470 - 700 - 290 - 4 \times 460$$

$$\Delta_r H^0 = -190 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

I- Le système thermodynamique

II- État standard

III- Premier principe

IV- Échanges de chaleur

V- Thermochimie

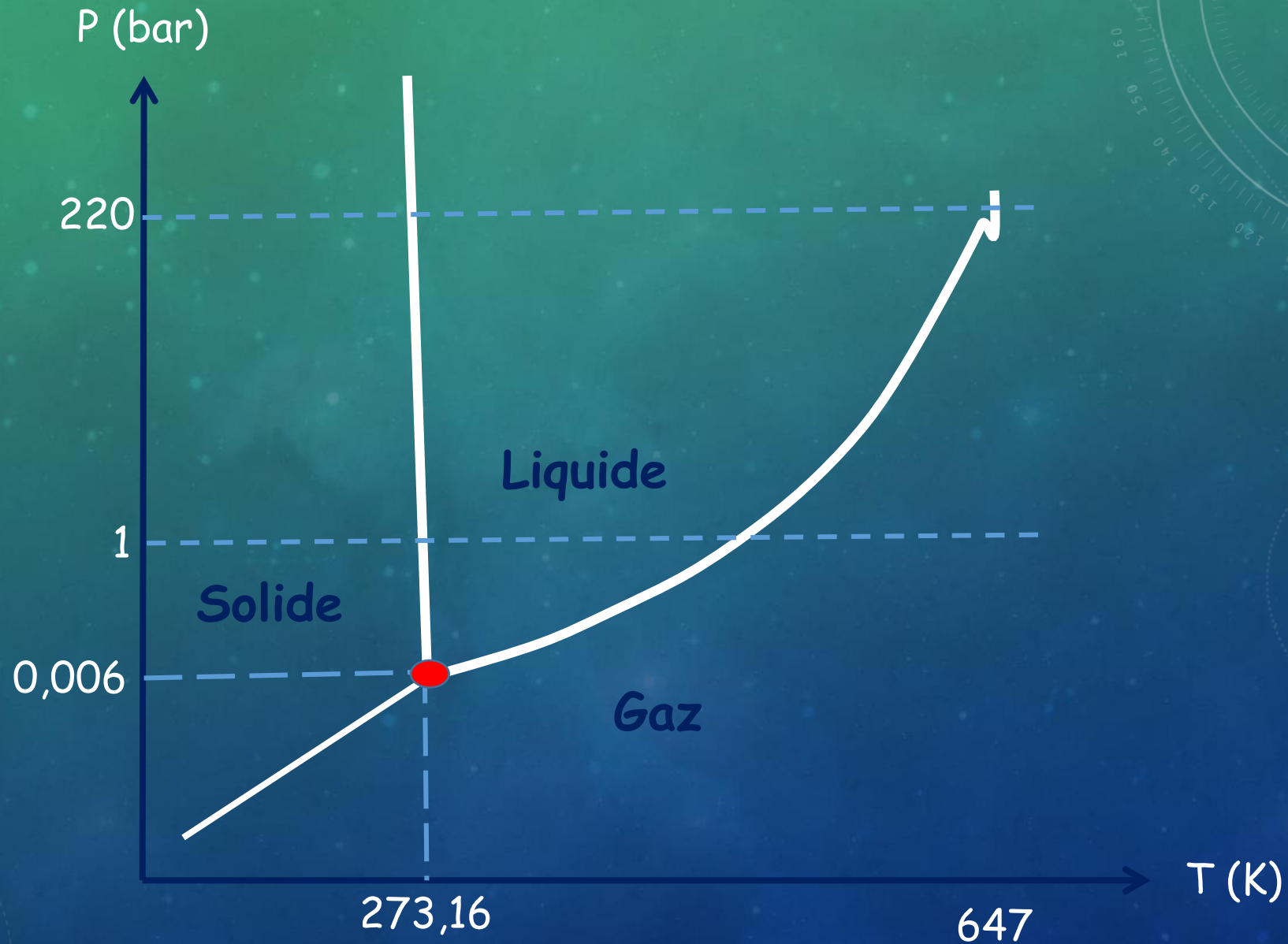
VI- Détermination des enthalpies standards de réaction

VII- Enthalpies standards de formation

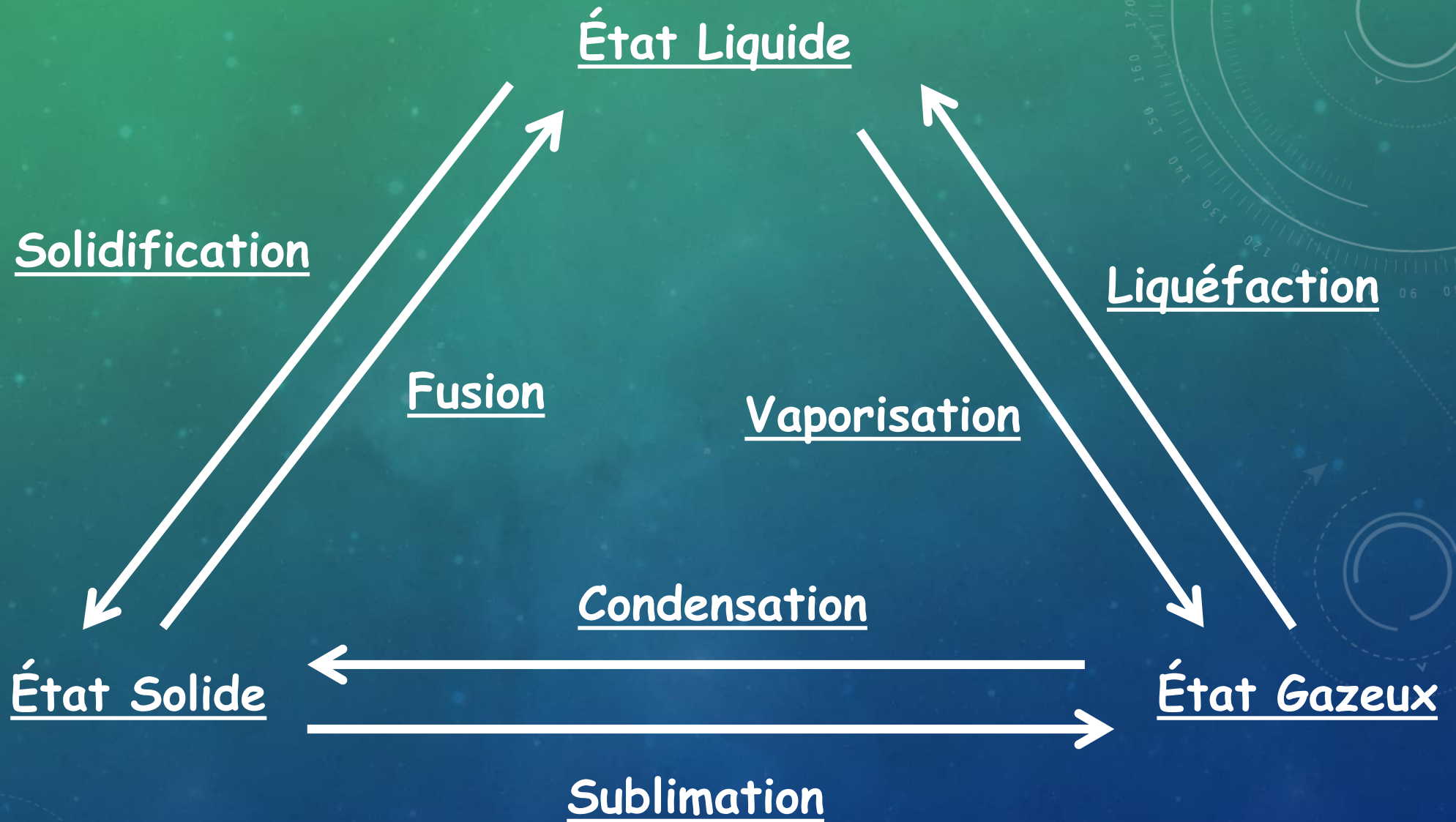
VIII- Énergies de liaison

IX- Changements d'états

Diagramme de phase de l'eau



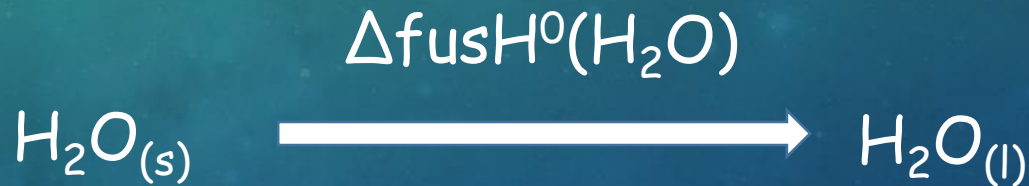
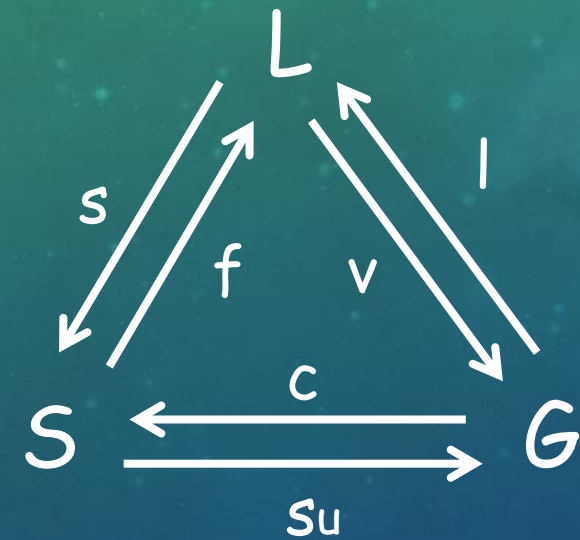
VIII- Changements d'états



VIII- Changements d'états

Enthalpie standard de changement d'état

Les enthalpies standards de changement d'état ne dépendent que de la température.



$$\Delta_{\text{fus}}H^0(\text{H}_2\text{O}) = \Delta_{\text{sub}}H^0(\text{H}_2\text{O}) + \Delta_{\text{liq}}H^0(\text{H}_2\text{O})$$

$$\Delta_{\text{fus}}H^0(\text{H}_2\text{O}) = -\Delta_{\text{cond}}H^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_{\text{vap}}H^0(\text{H}_2\text{O})$$

Exercice:

Après avoir rendu votre poudre de sulfure de carbone gazeuse, vous vous intéressez à l'enthalpie de cette réaction. Entre d'autres termes, quelle est l'enthalpie de sublimation du sulfure de carbone CS_2 :

Donnée en kJ.mol^{-1} à 298°K :

Enthalpie de changement d'état: $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(\text{C}): 450$

Enthalpie standard de formation: $\Delta_f H^\circ(\text{CS}_{2(\text{s})}): -840$

Énergie de liaison: $D_{\text{C-O}}: 635$ $D_{\text{S-S}}: 320$

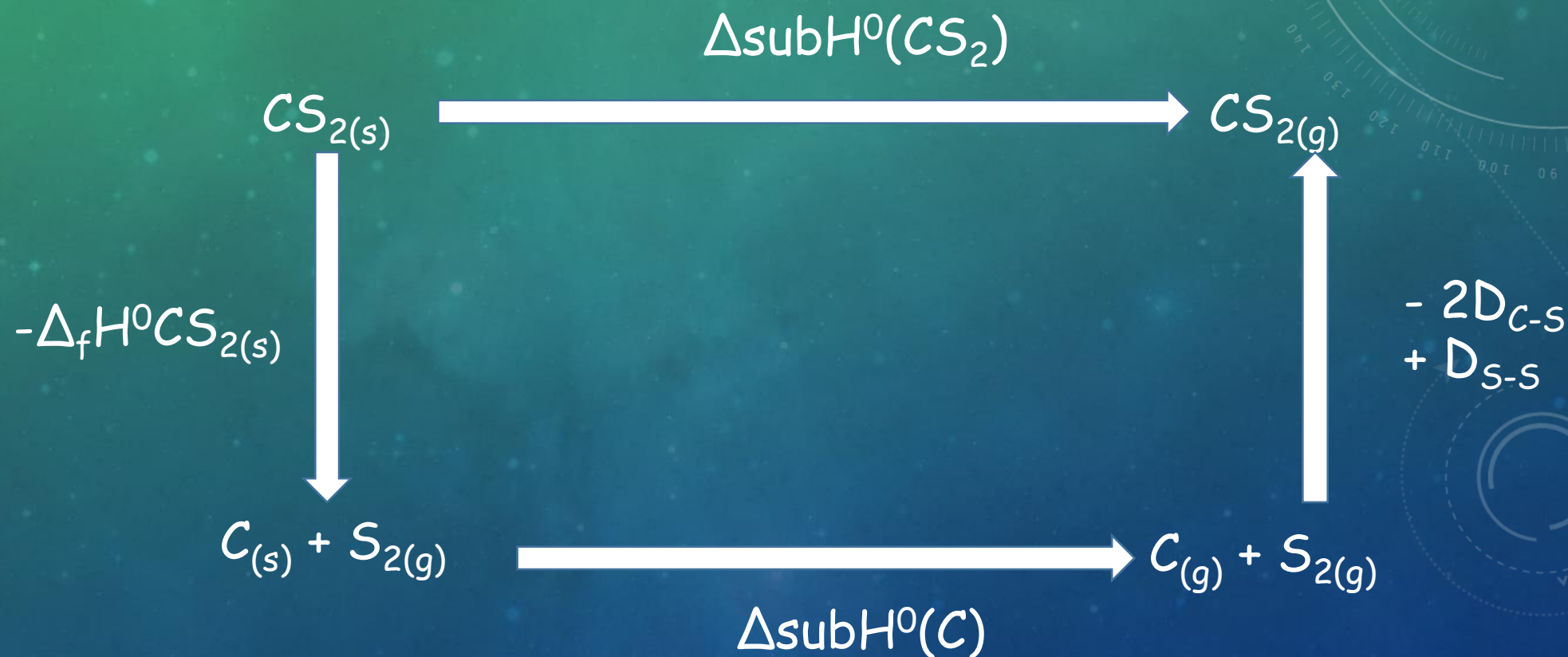


Exercice:

Enthalpie de changement d'état: $\Delta_{\text{sub}}H^0(\text{C}): 450$

Enthalpie standard de formation: $\Delta_f H^0(\text{CS}_2(\text{s})): -840$

Énergie de liaison: $D_{\text{C-S}}: 635$ $D_{\text{S-S}}: 320$



$$\Delta_{\text{sub}}H^0(\text{CS}_2) = -\Delta_f H^0 \text{CS}_{2(\text{s})} + \Delta_{\text{sub}}H^0(\text{C}) - 2D_{\text{C-S}} + D_{\text{S-S}}$$

$$\Delta_{\text{sub}}H^0(\text{CS}_2) = 840 + 450 + 320 - 2 \times 635$$

$$\Delta_{\text{sub}}H^0(\text{CS}_2) = 340 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Bonus:

Exercice de la mort

Ayant malencontreusement fait tomber votre bouteille de nitroglycérine dans l'amphi ou se déroule un cours d'histo vous vous interrogez sur la puissance de l'explosion qui va suivre. Vous décidez donc de calculer l'enthalpie correspondant à l'équation de l'explosion:



Données à 298°K en kJ.mol⁻¹:

Énergies de liaison:

$D_{\text{N-O}}:500$ $D_{\text{C-H}}:450$ $D_{\text{C-O}}:300$ $D_{\text{C-C}}:600$ $D_{\text{N=O}}:700$ $D_{\text{C=O}}:800$
 $D_{\text{N-N}}:100$ $D_{\text{H-H}}:150$ $D_{\text{O=O}}:200$

Enthalpie standard de formation:

$\Delta_f H^\circ: \text{H}_2\text{O}(\text{l}): -2000$ $\Delta_f H^\circ: \text{HNO}_2(\text{g}): -3000$

Enthalpie de changement d'état:

$\Delta_{\text{con}} H^\circ (\text{CO}): -1525$

Données à 298°K en kJ.mol⁻¹:

Énergies de liaison:

$D_{N-O}:500$ $D_{C-H}:450$ $D_{C-O}:300$ $D_{C-C}:600$ $D_{N=O}:700$ $D_{C=O}:800$

$D_{N-N}:100$ $D_{H-H}:150$ $D_{O=O}:200$

Enthalpie standard de formation:

$\Delta_f H^0: H_2O(l):-2000$ $\Delta_f H^0: HNO_2(g):-3000$

Enthalpie de changement d'état:

$\Delta_{con} H^0 (CO):-1525$





merci de

votre attention

bon courage a tous