

Thermodynamique



❖ Généralités

Réaction chimique = transformation avec rupture ou création de liaisons chimiques.

Les états thermodynamiques sont représentés par les fonctions d'état (T, V, P, n...) qui peuvent être soit **intensives** (invariables lors de mélange de composition identique, $\rightarrow T$), soit **extensives** (se cumulent lors du mélange $\rightarrow n$).

La variation d'une des fonctions d'état ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système, quelque soit le chemin emprunté.

Par convention, ce qui entre dans le système est compté positivement.
L'état standard X_0 correspond à des valeurs de variables d'état pour un temps donné.

❖ Premier principe de la thermodynamique :

« l'énergie se conserve, elle n'est ni créée, ni détruite »

L'énergie interne U est une fonction d'état. C'est la somme des quantités de chaleur (Q) et du travail (W) qu'un système peut échanger avec l'extérieur :

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

L'enthalpie H est également une fonction d'état : $H = U + PV$

✓ Pour une transformation à volume constant (bombe calorimétrique), il n'y a pas de travail mécanique ($W=0$). La quantité de chaleur dégagée \Leftrightarrow variation d'énergie interne $Q_v = \Delta U$

✓ Pour une transformation à pression constante (air libre), le travail est inchangé $W = -P \cdot \Delta V$ $\Delta U = Q_p - P \cdot \Delta V$ donc $Q_p = \Delta H$

• Formule des gaz rares : $\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot RT$

Pour les qcms de calculs, Δn correspond à la différence entre les coeff. stoechio. des produits et ceux des réactifs **gazeux**.

[$C_6H_{12}(l) + 9O_2(g) \Leftrightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(l)$ ici Δn gazeux = $6-9 = -3$]
 $R = 8,31 \text{ J/mol} = 8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/mol}$ et T° est exprimée en K ($T^\circ C + 273$)

Combustion : réaction avec de l' O_2 pour donner du CO_2 et de l' H_2O

Hydrogénation : ajout d'atome d'H

Application : la variation d'enthalpie correspondant à la réaction de combustion d'une mole d'hexane solide C_6H_{14} est de -2815 kJ à $37^\circ C$. Quelle est la variation d'énergie interne en kJ correspondant à cette réaction à la même température ?

➤ On sait que $\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot RT$ donc $\Delta U = \Delta H - \Delta n \cdot RT$.

De plus $C_6H_{14}(s) + 9,5 O_2(g) = 7 H_2O(l) + 6 CO_2(g)$ donc $\Delta n = 3,5$ et
 $\Delta U = -2815 + 3,5 \times 8,31 \cdot 10^{-3} \times 310,15 = -2806 \text{ kJ}$.

• Enthalpie de formation ΔH_f°

Elle correspond à l'enthalpie de la réaction par laquelle une mole d'un corps s'est formée à partir de corps simples, chacun dans leur état standard (1atm).

Par définition, ΔH_f° est nulle pour les corps simples (voir exemples cours diapo 15)

$H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$ $\Delta H_f^\circ = -241,8 \text{ kJ/mol}$ (ΔH_f° de l'eau gazeuse)

Application (QCM 2006) : Quelle est la réaction correspondant à l'enthalpie de formation de l'acide éthanóïque CH_3COOH ?

➤ $2 C(s) + 2 H_2(g) + O_2(g) = CH_3COOH(l)$

• Enthalpie de réaction ΔH_R

C'est l'enthalpie qui caractérise la réaction elle-même. C'est la différence entre les ΔH_f° des produits et des réactifs, ceux-ci étant multipliés par leurs coefficients stoechiométriques.

Diagramme de Hess : ΔH ne dépend pas du chemin suivi, on passe par les enthalpies de formation standard.

$C_6H_{12}(l) + 9O_2(g) \Leftrightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(l)$
 $\Delta H_R = -1 \times \Delta H_f^\circ(C_6H_{12}) + 6 \times \Delta H_f^\circ(CO_2) + 6 \times \Delta H_f^\circ(H_2O)$

Si $\Delta H > 0 \rightarrow$ réaction **endothermique** = absorbe de la chaleur

Si $\Delta H < 0 \rightarrow$ réaction **exothermique** = produit de la chaleur

Application : déterminez en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ l'enthalpie de la réaction de synthèse d'une mole d'adénine solide à partir d'acide cyanhydrique gazeux (HCN) à 298 K selon le bilan réactionnel : $5 HCN(g) \rightarrow \text{adénine}(s)$.

On donne : $\Delta H_f^\circ(CH_4, g) = -74,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta H_f^\circ(NH_3, g) = -45,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta H_f^\circ(\text{adénine}, s) = 91,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

➤ $\Delta H_r^\circ[CH_4(g) + NH_3(g) \rightarrow HCN(g) + 3H_2(g)] = +251,2 \text{ kJ}$

ΔH_r° de la synthèse d'adénine = $\Delta H_f^\circ(\text{adénine}, s) - 5 \Delta H_f^\circ(HCN, g)$

Avec le 2^{ème} bilan on sait que $\Delta H_f^\circ(HCN, g) = +251,2 + \Delta H_f^\circ(H_2, g) - \Delta H_f^\circ(CH_4, g) -$

$\Delta H_f^\circ(NH_3, g) = 131 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Or $\Delta H_f^\circ(H_2, g) = 0$ car c'est un corps pur.

Donc ΔH_r° de la synthèse d'adénine = $91,1 - 5 \times 131 = -563,9$.

• Loi de Kirchhoff

Elle sert à calculer le ΔH_R à une température T quelconque depuis le ΔH°_R à 298 K ou autre température.

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + (C_p \cdot \Delta T)$$

Avec T en K et C_p = capacité calorifique de la réaction (différence entre les C_p des produits et ceux des réactifs, multipliés par leurs coefficients stœchiométriques)

Application : quelle est l'enthalpie de combustion de l'éthanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) à 50°C ?

On donne : capacités calorifiques molaires (en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) suivantes : $C_p(\text{O}_2; \text{g}) = 29,4$

$C_p(\text{CO}_2; \text{g}) = 37,1$ $C_p(\text{H}_2\text{O}; \text{l}) = 75,2$ $C_p(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}; \text{g}) = 91,2$.

Enthalpie de combustion de l'éthanol à 25°C : $\Delta_{\text{comb}}H(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}; \text{g}) = -800 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

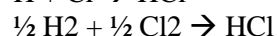
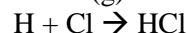
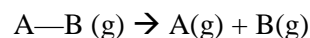
➤ La réaction est la suivante : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) = 3 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{CO}_2$

Il faut utiliser ici la Loi de Kirchhoff : comme T est proche de 298 K, on peut se servir de la formule $\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + C_p \cdot \Delta T$. Ici $C_p = 3 \times 75,2 + 2 \times 37,1 - 91,2 - 3 \times 29,4 = 120,4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Donc $\Delta H_{50^\circ} = -800 + 120,4 \cdot 10^{-3} \times 25 = -797 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

• Calcul d'un ΔH_R à partir des énergies de liaison

Energie de liaison = énergie à fournir pour casser une liaison covalente entre deux atomes à l'état gazeux standard. Elle est souvent différente de ΔH°_f et elle est **positive**.



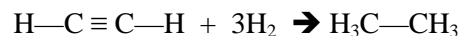
$$\Delta H^\circ_R = E_{\text{liaison}} = E_l$$

$$\Delta H^\circ_R = -431 \text{ kJ/mol} = -E_l$$

$$\Delta H^\circ_f = -92,3 \text{ kJ/mol} \neq E_l$$

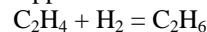
On peut calculer le ΔH_R à partir de ces énergies de liaison, c'est la différence entre les énergies de liaison des réactifs de départ et celles des produits qui se forment, multipliées par le nombre de liaison à chaque fois.

On note – ce qui est à droite, et + ce qui est à gauche !



$$\Delta H^\circ_R = E_l(\text{C} \equiv \text{C}) + 2E_l(\text{C}—\text{H}) + 3E_l(\text{H}—\text{H}) - E_l(\text{C}—\text{C}) - 6E_l(\text{C}—\text{H})$$

Applications : calculer la variation d'enthalpie des réactions suivantes :



On donne en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ les énergie de liaison :

(H-H)	(C-H)	(C-C)	(C=C)	(H-Cl)	(C-Cl)	(C-O)	(C=O)	(O-H)
435	414	347	614,5	430,5	328	351	719	452

$$\Delta H_r^\circ(\text{C}_2\text{H}_6) = (\text{C}=\text{C}) + 4 \times (\text{C}-\text{H}) + (\text{H}-\text{H}) - (\text{C}-\text{C}) - 6 \times (\text{C}-\text{H}) = -125,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_r^\circ(\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}) = (\text{C}=\text{C}) + (\text{C}-\text{C}) + 6 \times (\text{C}-\text{H}) + (\text{H}-\text{Cl}) - 2 \times (\text{C}-\text{C}) - 7 \times (\text{C}-\text{H}) - (\text{C}-\text{Cl}) = -44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

❖ Second principe de la thermodynamique : L'entropie

L'entropie est une grandeur d'état notée S qui augmente avec le nombre d'état microscopique d'un système.

Lors d'une transformation **spontanée** (= **irréversible**), l'entropie de l'univers ne peut qu'**augmenter** !

ΔS se calcule comme ΔH .

C'est pour cela qu'on définit une autre grandeur d'état, appelée **Enthalpie libre** :

$$\Delta G = \Delta H - (T \cdot \Delta S)$$

Si $\Delta G < 0$, la réaction est dite exergonique ou SPONTANEE ! « De gauche à droite »

Si $\Delta G = 0$, la réaction est réversible

Si $\Delta G > 0$, la réaction est dite endergonique ou IMPOSSIBLE ! (Sauf si apport énergétique extérieur)

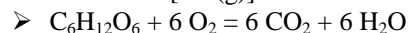
Application : déterminez l'enthalpie libre standard ($T=25^\circ\text{C}$) de combustion du glucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) sachant que $\Delta H_{\text{comb}}^\circ(\text{glucose}) = -2825 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$S^\circ[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})] = 289 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = 70 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] = 213 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S^\circ[\text{O}_2(\text{g})] = 205 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$



$$\Delta G = -2825 - 298,15 \times (6 \times 213 + 6 \times 70 - 6 \times 205 - 289) \cdot 10^{-3} = -2878,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$