

La Thermodynamique-  
Thermochimie  
\* Séance N° 2\*

## 6. PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE.

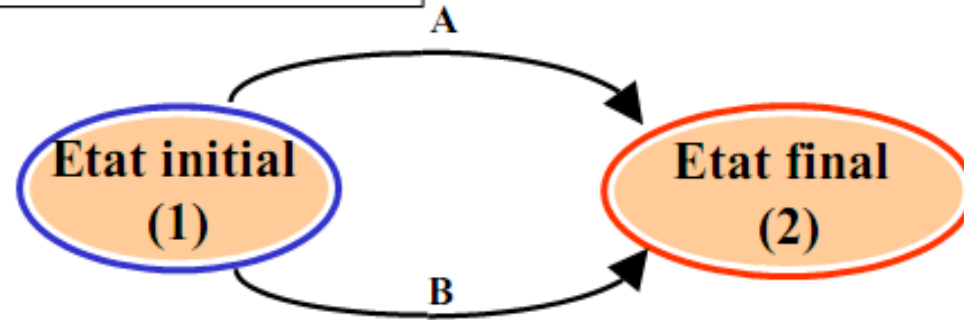
### 6.1. Energie interne U d'un système.

U = somme de toutes les énergies du système (*chaleur, travail, ...*).

En thermodynamique, on ne peut pas calculer U. On peut seulement calculer sa variation  $\Delta U$ .

$$dU = \delta Q + \delta W \quad \Rightarrow \quad \Delta U = Q + W$$

• 1<sup>er</sup> énoncé : U est une fonction d'état



$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_A + W_A = Q_B + W_B$$

Q : Chaleur mise en jeu au cours de la transformation  $1 \rightarrow 2$

W : Travail mis en jeu au cours de la transformation  $1 \rightarrow 2$

$\Delta U$  ne dépend que des états initial et final et non du chemin parcouru.

6.2. 2<sup>ème</sup> énoncé du 1<sup>er</sup> principe : « *principe de conservation de l'énergie* ».

- Pour un système **isolé** qui évolue de l'état 1 à l'état 2 (pas d'échange de chaleur et de travail avec le milieu extérieur) :

$$U_1 = U_2 \quad \Rightarrow \quad \boxed{\Delta U = 0 \Rightarrow Q + W = 0}$$

- Pour une transformation cyclique (qui ramène le système à son état initial :  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 1$ ) :

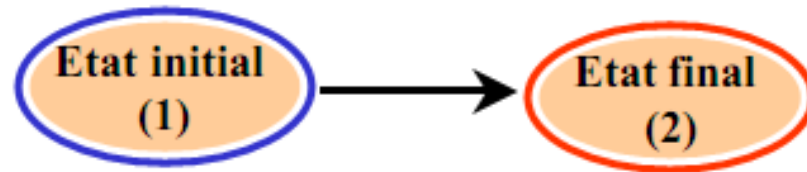
$$\boxed{Q = 0 \text{ et } W = 0 \\ \Rightarrow \Delta U = 0}$$

- L'Univers est un système **isolé** (puisque'il n'existe pas de milieu extérieur) :

$$\boxed{U_{\text{univers}} = \text{constante} \\ \Rightarrow \Delta U_{\text{univers}} = 0}$$

: Enoncé 2 du 1<sup>er</sup> principe

6.4.2. Transformation à  $P = cte$  (c'est le cas dans la plupart des réactions chimiques).



$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_P - \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad (P = cte)$$

$$U_2 - U_1 = Q_P - P[V_2 - V_1]$$

$$\text{D'où : } Q_P = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

On introduit une nouvelle fonction appelée « **Enthalpie** » : **H**

$$H = U + PV \Rightarrow Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H$$

**La chaleur échangée lors d'une transformation à pression constante**  
 **$Q_P = \Delta H =$  variation d'enthalpie**

$$Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H \begin{cases} \Delta H < 0 : \text{exothermique} \\ \Delta H > 0 : \text{endothermique} \end{cases}$$

## Transformation à température constante-Loi de Joule

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} P \, dV$$

Si le gaz est parfait :  $PV = nRT \Rightarrow P = nRT/V$

Il s'ensuit :  $W = -nRT \int dV/V$  d'où  $W = nRT \ln V_1/V_2$

$T = \text{constante} \Rightarrow \Delta U = 0$

$W + Q = 0 \Rightarrow Q = -W = nRT \ln V_2/V_1$

6.5. Relation entre  $\Delta H$  et  $\Delta U$  (ou entre  $Q_p$  et  $Q_v$ ).



$$H_1 = U_1 + P_1 V_1 \quad (1)$$

$$H_2 = U_2 + P_2 V_2 \quad (2)$$

$$(2) - (1) : H_2 - H_1 = (U_2 - U_1) + (P_2 V_2 - P_1 V_1)$$

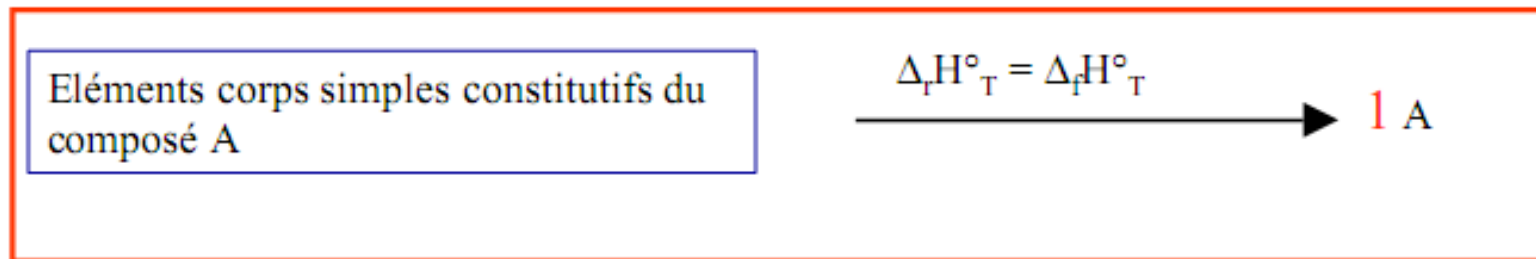
$$\Delta H = \Delta U + \Delta (PV)$$

Pour les réactions chimiques en phases condensées (liquides ou solides), en général :  $\Delta(PV) = P_2 V_2 - P_1 V_1 \sim 0$

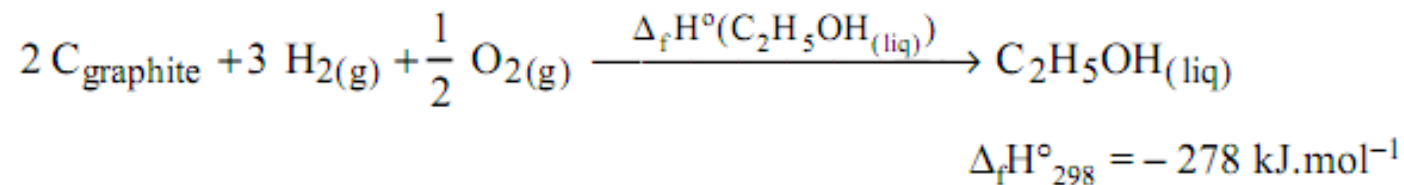
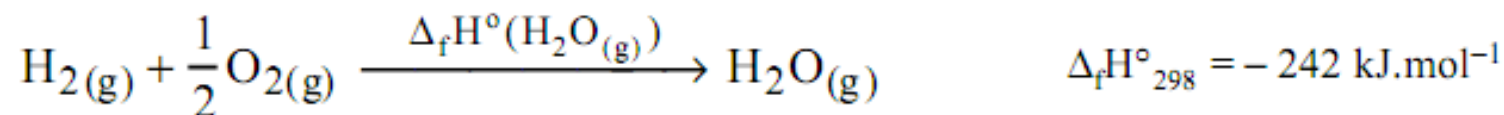
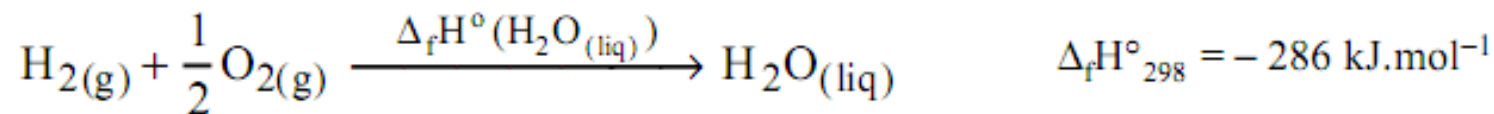
$$\Rightarrow \Delta H = \Delta U \quad \text{ou} \quad Q_p = Q_v$$

#### 7.4. Enthalpie standard de formation : $\Delta_f H^\circ_T$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

- L'enthalpie standard de formation  $\Delta_f H^\circ_T$  d'un composé A est la variation d'enthalpie de la **réaction de formation standard**, à  **$P = 1 \text{ bar}$** , de ce composé à partir de ses éléments corps simples pris dans leur état le plus stable.

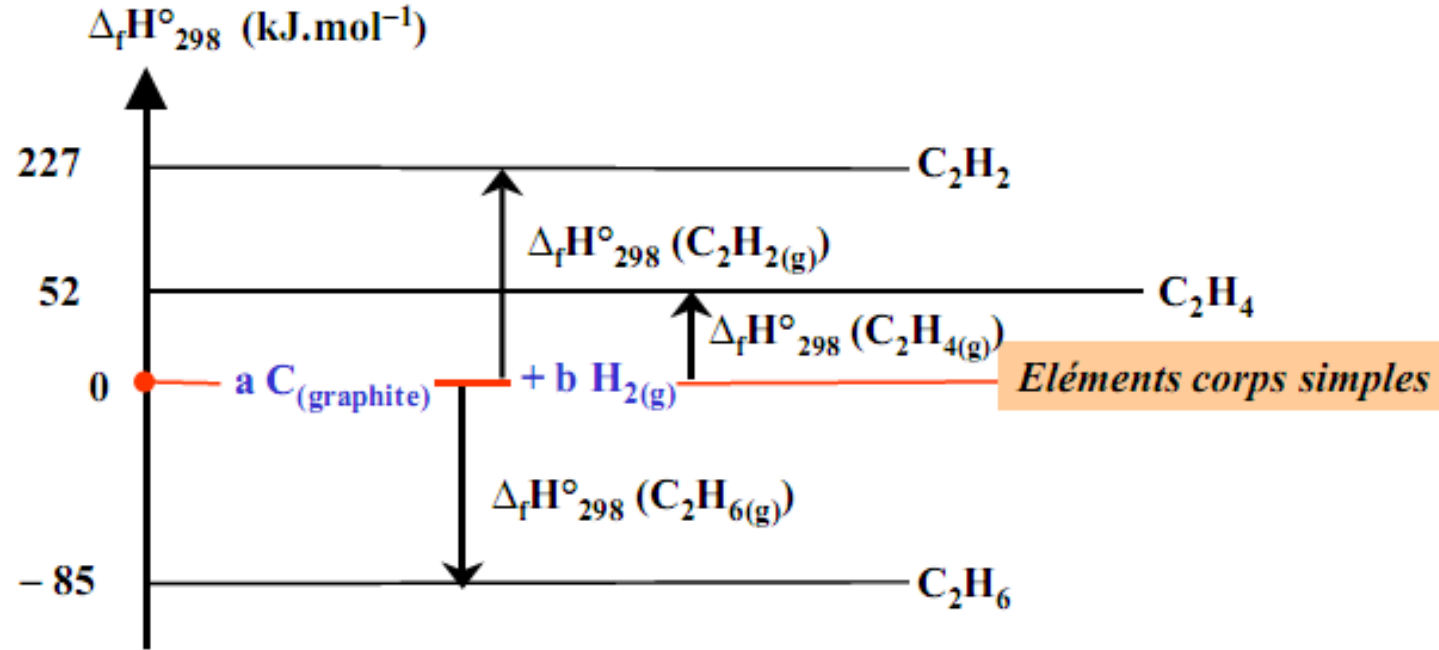


Exemples :



- L'enthalpie standard de formation d'un composé permet de comparer la stabilité de ce composé par rapport à ses éléments corps simples.

Exemple :

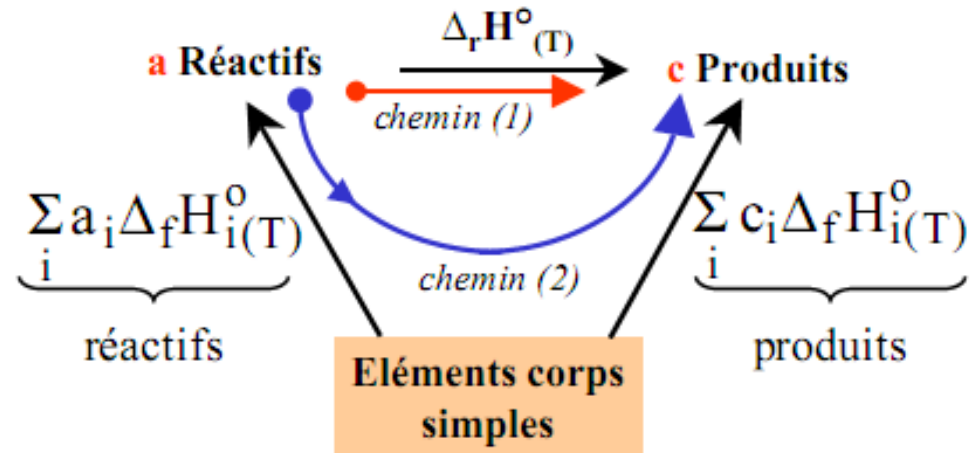


	$\text{C}_2\text{H}_{6(\text{g})}$	$\text{C}_2\text{H}_{4(\text{g})}$	$\text{C}_2\text{H}_{2(\text{g})}$
$\Delta_f H^\circ_{298}$	- 85	52	227

➡ L'éthane  $\text{C}_2\text{H}_6$  est plus stable que  $\text{C}_2\text{H}_4$  et  $\text{C}_2\text{H}_2$



7.5. Calcul des enthalpies standard de réaction  $\Delta_r H^\circ(T)$  à partir des enthalpies standard de formation.

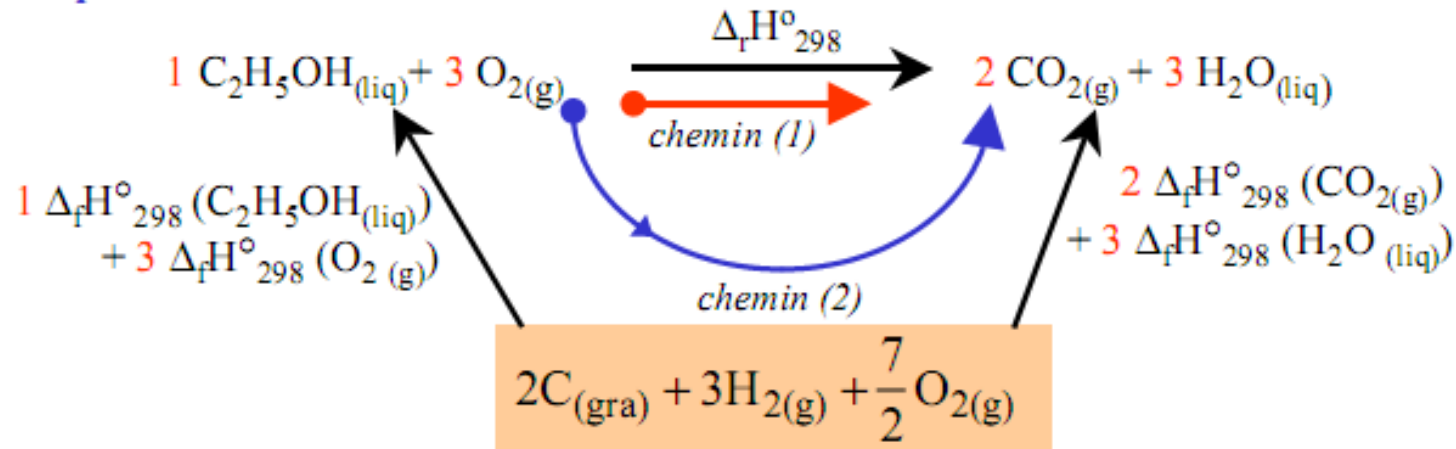


Loi de Hess : L'enthalpie d'une réaction est égale à la somme des enthalpies de formation des produits diminuée de la somme des enthalpies de formation des réactifs.

$$\Delta_r H^\circ(T) = \sum_i c_i \Delta_f H_i^\circ(T) - \sum_i a_i \Delta_f H_i^\circ(T) = \sum_k v_k \Delta_f H_k^\circ(T)$$

**Attention** : a et c : coefficients stœchiométriques (toujours positifs)  
v : nombres stœchiométriques :  
- négatifs pour les réactifs  
- positifs pour les produits

**Exemple** : On considère la réaction suivante réalisée dans les conditions standard à 298 K :



$H$  est une fonction d'état ;  $\Delta_r H^\circ_{298}$  ne dépend pas du chemin suivi

$$\Delta_r H^\circ_{(T) \text{ chemin (1)}} = \Delta_r H^\circ_{(T) \text{ chemin (2)}} \Rightarrow \Delta_r H^\circ_{(T)} = \sum_i c_i \Delta_f H^\circ_{i(T)} - \sum_i a_i \Delta_f H^\circ_{i(T)}$$

$$\Delta_r H^\circ_{298} = [2 \Delta_f H^\circ_{298}(\text{CO}_{2(\text{g})}) + 3 \Delta_f H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})})] - [1 \Delta_f H^\circ_{298}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{liq})}) + 3 \Delta_f H^\circ_{298}(\text{O}_{2(\text{g})})]$$

$$\Delta_r H^\circ_{(T)} = \sum_k \nu_k \Delta_f H^\circ_{k(T)}$$

$$\Delta_r H^\circ_{298} = 2(-394) + 3(-286) - 1(-278) - 3(0) = -1368 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

	$\Delta_f H^\circ_T$
<b>C</b> <sub>(graphite)</sub>	<b>0</b>
<b>H</b> <sub>2(g)</sub>	<b>0</b>
<b>O</b> <sub>2(g)</sub>	<b>0</b>
<b>Cl</b> <sub>2(g)</sub>	<b>0</b>
<b>Cu</b> <sub>(s)</sub>	<b>0</b>