

Chapitre 1

Echange d'énergie : Thermodynamique.

La thermodynamique étudie les phénomènes de transfert d'énergie, de chaleur et de travail au cours des réactions chimiques. Elle permet de prévoir l'énergie échangée au cours d'une réaction chimique ainsi que le sens d'évolution de cette réaction.

Objectifs pour le concours :

En ce qui concerne la thermodynamique, il est important :

- **I.** De bien comprendre la **signification des différentes grandeurs thermodynamiques** (ΔH , ΔS , ΔG) et de savoir la signification de leur **signe**.
- **II.** De savoir **faire un cycle thermodynamique** à partir des valeurs que l'on vous donne dans l'énoncé pour déterminer $\Delta_r H$, $\Delta_r S$ ou $\Delta_r G$.
- **III.** De connaître **toutes les formules de thermodynamique** afin de les appliquer rapidement pour déterminer un ΔG ou une constante d'équilibre par exemple.
- **IV.** De savoir **raisonner sur les conséquences des changements de pH, température et autres dans une réaction chimique en utilisant la loi de « Le Châtelier »**.
- **V.** De comprendre le principe **des réactions couplées thermodynamiquement**.

I. Signification des différentes grandeurs thermodynamiques: ΔH , ΔS , ΔG .

Le tableau suivant résume ce qu'il faut savoir sur ces grandeurs thermodynamiques :

1. La variation d'enthalpie ΔH ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	
Premier principe : conservation de l'énergie d'une réaction	
Définition	C'est l' énergie thermique échangée avec le milieu extérieur à pression constante.
$\Delta_f H^\circ$ et $\Delta_r H^\circ$	<ul style="list-style-type: none"> • L'enthalpie standard de FORMATION ($\Delta_f H^\circ$) : C'est l'enthalpie de la réaction de formation d'une mole d'un composé dans son état standard à partir de corps simples pris dans leur état standard de référence ($P = 1 \text{ atm}$, $T = 298\text{K}$). $\text{C}_{(\text{gr})} + \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{CO}_{2(\text{g})} \quad \Delta_f H^\circ = -393,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ • L'enthalpie standard de REACTION ($\Delta_r H^\circ$) : C'est la variation d'enthalpie d'une réaction quelconque prise dans les conditions standard ($P = \text{Cte}$, T fixée)
	Attention : $\Delta_f H^\circ_{\text{corps simples}} = 0$ par exemple $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2) = 0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}) \neq \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})})$ $\Delta_r H^\circ$ est fonction de la température donc : $\Delta_r H^\circ_{(T=298\text{K})} \neq \Delta_r H^\circ_{(T)}$

Energie échangée avec le milieu extérieur.	$\Delta H < 0$	Réaction EXOTHERMIQUE	Le système cède de l'énergie au milieu extérieur.
	$\Delta H > 0$	Réaction ENDOTHERMIQUE	Le système reçoit de l'énergie du milieu extérieur.
	$\Delta H = 0$	Réaction ATHERMIQUE	Pas d'échange d'énergie.

Pour toute réaction : $A + B \rightleftharpoons C + D$

- Si **$\Delta H < 0$** cela signifie que la réaction est exothermique dans le sens direct (de gauche à droite) mais sera endothermique dans le sens indirect (de droite à gauche).
- Si **$\Delta H > 0$** cela signifie que la réaction est endothermique dans le sens direct mais sera exothermique dans le sens indirect.

2. La variation d'entropie : ΔS ($J.K^{-1}.mol^{-1}$) Deuxième principe : critère de spontanéité d'une réaction	
Définition	<ul style="list-style-type: none"> • L'entropie S (en $J.K^{-1}$) est une fonction d'état qui permet de mesurer l'état d'organisation d'un système. • L'entropie est reliée à la notion d'ordre d'un système. • La variation d'entropie ΔS rend compte de l'évolution d'un système isolé, c'est-à-dire qu'elle permet de dire si une transformation chimique est spontanée ou pas. • Définition du deuxième principe : Pour toute transformation : <ul style="list-style-type: none"> ➢ Si $\Delta S > 0 \Rightarrow$ la transformation est spontanée. ➢ Si $\Delta S = 0 \Rightarrow$ le système est en équilibre (transformation réversible passant par une infinité d'états d'équilibre).
Entropie absolue S Troisième principe	<ul style="list-style-type: none"> • L'entropie d'un corps pur (cristallin) au zéro absolu est nulle. $S_{(T=0K)} = 0 J.K^{-1}$ • D'où possibilité de déterminer les entropies molaires absolues standard ($S^\circ J.K^{-1}.mol^{-1}$) de n'importe quel corps pur à toute température. • On note que : $S^\circ_{solide} < S^\circ_{liquide} < S^\circ_{gaz}$
$\Delta_r S^\circ$ et $\Delta_f S^\circ$	 <div style="background-color: #e0e0e0; padding: 5px; margin-left: 20px;"> $S^\circ_{\text{éléments simples}} \neq 0 \text{ à } T \neq 0 \text{ K}$ $\Delta_f S^\circ_{\text{éléments simples}} = 0 J.K^{-1}.mol^{-1}$ $\Delta_r S^\circ$ peut être positif ou négatif. </div>
Critères de spontanéité	<p>Le désordre $\nearrow \Rightarrow S \nearrow \Rightarrow \Delta_r S^\circ > 0$</p> <ul style="list-style-type: none"> • Si le nombre de moles de produit > au nombre de moles de réactif. • Si le nombre de moles de produit gazeux > au nombre de moles de réactif gazeux. • Si la température augmente • Si la pression augmente

3. La variation d'enthalpie libre ΔG ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) : critère d'évolution d'une réaction		
Définition	<ul style="list-style-type: none"> Elle permet de définir de façon claire le sens de l'évolution spontanée dans un système <u>non isolé</u>, c'est-à-dire qu'elle permet de dire dans quel sens une transformation chimique va évoluer. C'est le signe de ΔG qui nous donnera le sens de la réaction. On définit aussi : <ul style="list-style-type: none"> L'enthalpie libre standard de formation : $\Delta_f G^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ L'enthalpie libre standard de réaction : $\Delta_r G^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ $-\Delta_r G^\circ_{\text{éléments simples}} = 0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 	
Critères d'évolution : pour une réaction : $A + B \rightleftharpoons C + D$		
$\Delta_r G < 0$	Réaction EXERGONIQUE	Evolution spontanée dans le sens gauche à droite (sens direct ou sens 1) jusqu'à équilibre
$\Delta_r G > 0$	Réaction ENDERGONIQUE	Evolution spontanée dans le sens droite à gauche (sens indirect ou sens 2) jusqu'à équilibre
$\Delta_r G = 0$	Réaction à L'EQUILIBRE	Système à l'équilibre

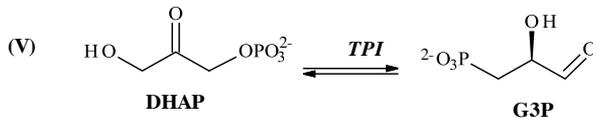
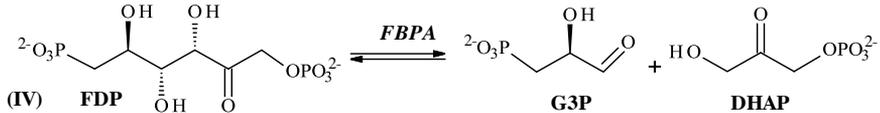


Attention : Dans les questions du concours :

- De ne pas faire de confusion entre : Exergonique et Exothermique, Endergonique et Endothermique.
- Seul un $\Delta_r G$ peut nous dire si la réaction se déplace dans le sens direct ou indirect.

Exemples dans les concours : d'après annales 2014-2015

On considère les deux réactions suivantes (IV) et (V) :



Question 6 :

Des valeurs approximatives pour $\Delta_r H^\circ_{(IV)}$ et $\Delta_r H^\circ_{(V)}$ peuvent être obtenues en utilisant les valeurs moyennes des énergies de liaison notées

$\Delta_f H_{(A-B)}$ pour la liaison A-B. En considérant que les enthalpies standard de changement d'état sont négligeables, quelle est la(ou quelles sont les) proposition(s) exacte(s) ?

- A) Si $\Delta_r H^\circ_{(IV)} > 0$, alors la réaction est spontanée dans le sens indirect dans les conditions standard.
- B) Si $\Delta_r H^\circ_{(IV)} > 0$, alors la réaction libère de l'énergie thermique.

Réponse :

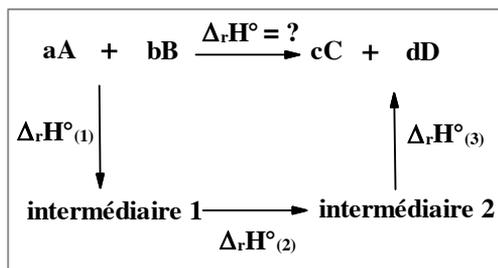
A) **Faux :** $\Delta_r H$ ne rend pas compte du sens d'une réaction mais seulement de la quantité de chaleur échangée.

B) **Faux :** $\Delta_r H^\circ_{(IV)} > 0$ signifie que la réaction est endothermique et que le système reçoit de l'énergie du milieu extérieur.

II Calcul des différentes grandeurs thermodynamiques : ΔH , ΔS , ΔG

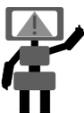
1. Calcul de l'enthalpie standard d'une réaction quelconque: $\Delta_r H^\circ$

Dans certains cas, il est nécessaire de calculer l'enthalpie standard d'une réaction. Pour aller de l'état initial à l'état final, on construit **un cycle thermodynamique** passant par des états intermédiaires et pour lesquels on connaît les valeurs des enthalpies standard de réaction.



Les cycles thermodynamiques les plus courants sont les suivants :

En utilisant les ΔH° de formation	
$ \begin{array}{ccc} aA + bB & \xrightarrow{\Delta_r H^\circ = ?} & cC + dD \\ \swarrow -a\Delta_f H^\circ(A) \quad \Delta H^\circ(1) & & \searrow c\Delta_f H^\circ(C) \\ \downarrow -b\Delta_f H^\circ(B) & & \uparrow d\Delta_f H^\circ(D) \\ \Delta H^\circ(2) & & \Delta H^\circ(3) \\ \text{C(graphite), H}_2(\text{gaz}), \text{O}_2(\text{gaz}), \text{N}_2(\text{gaz}) \dots & & \end{array} $	<p>On veut calculer $\Delta_r H^\circ$ et on connaît les $\Delta_f H^\circ$</p> $ \begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= \Delta H^\circ(1) + \Delta H^\circ(2) \\ \Delta H^\circ(1) &= -a\Delta_f H^\circ(A) - b\Delta_f H^\circ(B) \\ \Delta H^\circ(2) &= c\Delta_f H^\circ(C) + d\Delta_f H^\circ(D) \\ \Delta_r H^\circ &= [c\Delta_f H^\circ(C) + d\Delta_f H^\circ(D)] - [a\Delta_f H^\circ(A) + b\Delta_f H^\circ(B)] \\ \Delta_r H^\circ &= \sum \Delta_f H^\circ_{\text{produits}} - \sum \Delta_f H^\circ_{\text{réactifs}} \end{aligned} $ <p>Loi de HESS</p>
En utilisant les ΔH° de réaction	
$ \begin{array}{ccc} aA + bB & \xrightarrow{\Delta_r H^\circ = ?} & cC + dD \\ \swarrow a\Delta_{\text{comb}} H^\circ(A) \quad \Delta H^\circ(1) & & \searrow -c\Delta_{\text{comb}} H^\circ(C) \\ \downarrow b\Delta_{\text{comb}} H^\circ(B) & & \uparrow \\ \Delta H^\circ(2) & & \\ \text{CO}_2(\text{g}), \text{H}_2\text{O}(\text{l}) & & \end{array} $	<p>On veut calculer $\Delta_r H^\circ$ et on connaît les $\Delta_r H^\circ$ pour un autre chemin qui fait intervenir des composés intermédiaires comme dans le cas des réactions de combustions : $\Delta_{\text{comb}} H^\circ$</p> $ \Delta_r H^\circ = \Delta H^\circ(1) + \Delta H^\circ(2) $ $ \Delta_r H^\circ = a\Delta_{\text{comb}} H^\circ(A) + \Delta_{\text{comb}} H^\circ(B) - \Delta_{\text{comb}} H^\circ(C) $



Attention au sens des réactions, sachant que le $\Delta_r H^\circ$ mis en jeu au cours d'une réaction est égal et de signe inverse à celui mis en jeu lors de la réaction inverse.

Méthode pour établir un cycle thermodynamique :

- Ecrire et équilibrer la réaction qui correspond à la grandeur thermodynamique qu'on vous demande de calculer.
- Etablir le cycle en prenant en compte les données numériques de l'exercice : $\Delta_f H^\circ$, $\Delta_{\text{comb}} H^\circ$ ou autre $\Delta_r H^\circ$.
- Faire attention au sens des réactions et donc **au signe des ΔH°** .
- Ne pas oublier les coefficients stœchiométriques.
- Faire attention aux erreurs de calculs !

2. Calcul des $\Delta_r S^\circ$ et $\Delta_r G^\circ$ d'une réaction quelconque.

Calcul de $\Delta_r H^\circ$	Grâce à la méthode des cycles : Loi de HESS $\Delta_r H^\circ_T = \sum \Delta_f H^\circ_{\text{produits}} - \sum \Delta_f H^\circ_{\text{réactifs}}$ $\Delta_r H^\circ_{\text{corps simple}} = 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$
Calcul de $\Delta_r S^\circ$	Grâce à la méthode des cycles : Loi de HESS $\Delta_r S^\circ_T = \sum S^\circ_{\text{produits}} - \sum S^\circ_{\text{réactifs}}$ $S^\circ_{\text{corps simple}} \neq 0 \text{ à } T \neq 0$ <p style="text-align: center;">OU</p> $\Delta_r S^\circ_T = \sum \Delta_f S^\circ_{\text{produits}} - \sum \Delta_f S^\circ_{\text{réactifs}}$ $\Delta_f S^\circ_{\text{corps simple}} = 0 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
Calcul de $\Delta_r G^\circ$	Grâce à la méthode des cycles : Loi de HESS $\Delta_r G^\circ_T = \sum \Delta_f G^\circ_{\text{produits}} - \sum \Delta_f G^\circ_{\text{réactifs}}$ $\Delta_r G^\circ_{\text{corps simple}} = 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$
La formule : $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ relie les trois constantes thermodynamiques	



Attention : Pour le calcul de $\Delta_r S^\circ_T$, dans l'équation de Hess, doit apparaître les S° des corps purs.

Exemples dans les concours : Annales 2010-2011

1/ L'acide palmitique :

L'acide palmitique de formule $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CO}_2\text{H}$ est le premier acide gras bio synthétisé dans la lipogenèse. C'est un « combustible » cellulaire important dont l'enthalpie standard et l'enthalpie libre standard de combustion ont été déterminées à 300K :

$$\Delta_{\text{comb}} H^\circ(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2, \text{sol}) = -10\,000 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ et } \Delta_{\text{comb}} G^\circ(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2, \text{sol}) = -9700 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Sa température de fusion sous pression atmosphérique est de 63°C.

Question 1 :

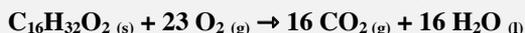
On souhaite déterminer l'enthalpie standard de formation de l'acide palmitique solide à 300K, noté $\Delta_f H^\circ(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2, \text{sol})$.

Sachant que $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{\text{liq}}) = -290 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et que $\Delta_f H^\circ(\text{CO}_{2\text{gaz}}) = -390 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
Cocher la(les) proposition(s) correcte(s) :

- A) La combustion d'une mole d'acide palmitique consomme 23 moles de dioxygène.
- B) La combustion d'une mole d'acide palmitique consomme 24 moles de dioxygène.
- C) $\Delta_f H^\circ(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2, \text{sol}) = -880 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- D) La réaction de combustion de l'acide palmitique produit plus de moles de gaz qu'elle n'en consomme.
- E) $\Delta_f H^\circ(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2, \text{sol}) = -9320 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Réponse :

La première chose à faire est d'écrire la réaction de combustion et de l'équilibrée :



Pour équilibrer la réaction:

-Comptabiliser le nombre d'atomes de carbone, puis d'hydrogène et enfin d'oxygène.

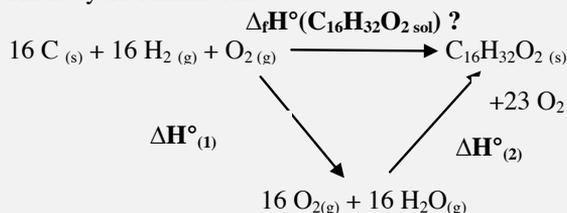
A) Vrai

B) Faux

C) Vrai : Pour déterminer le $\Delta_f H^\circ(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2, \text{sol})$, on écrit la réaction demandée et on équilibre :



Comme données, on a le $\Delta_{\text{comb}} H^\circ(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2, \text{sol})$, les $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{liq})$ et $\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{gaz})$
 Il faut donc établir le cycle comme suit :



$$\Delta H^\circ_{(1)} = 16\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{liq}) + 16\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{gaz})$$

$$\Delta H^\circ_{(2)} = -\Delta_{\text{comb}} H^\circ(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2, \text{sol})$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2, \text{sol}) = \Delta H^\circ_{(1)} + \Delta H^\circ_{(2)} = 16(-390) + 16(-290) + [-(-10000)]$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2, \text{sol}) = \mathbf{-880 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

D) Faux : La réaction de combustion de l'acide palmitique consomme 23 moles de O_2 et produit 16 moles de CO_2 .

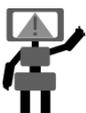
E) Faux : Cf. C)

3 Calcul de $\Delta_f H^\circ$ à partir des énergies de liaisons :

- Les énergies de liaisons (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) correspondent à l'énergie libérée (< 0) lors de la formation d'une liaison covalente à partir de deux atomes à l'état gazeux à $P = 1 \text{ atm.}$: $\text{A}_{(\text{g})} + \text{B}_{(\text{g})} \rightarrow \text{A-B}_{(\text{g})}$
- Les énergies de liaisons sont **toujours négatives** $\Rightarrow \Delta_f H^\circ_{(\text{A-B})} < 0$.
- Les énergies de liaisons ne peuvent s'appliquer que **dans le cas des composés gazeux**.

- Si la réaction chimique comporte des liquides ou des solides, **il faut d'abord transformer les liquides et les solides en composés gazeux grâce aux enthalpies standard de liquéfaction ou sublimation ($\Delta_{\text{liq}}H^\circ$ ou $\Delta_{\text{sub}}H^\circ$)**.
- Expérimentalement ce sont **les énergies de dissociation d'une liaison** qui sont accessibles dans les tables et qui sont égales en valeur absolue mais de signe opposé aux énergies de liaisons :

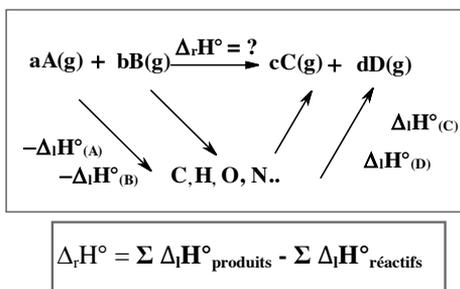
$$A-B_{(g)} \rightarrow A_{(g)} + B_{(g)} \Rightarrow -(-\Delta_f H^\circ_{(A-B)}) > 0$$
- Pour aller plus vite dans le calcul des $\Delta_r H^\circ$ à **partir des $\Delta_f H^\circ$** , il est souhaitable **de comptabiliser les liaisons qui se cassent et celles qui se forment**.



-Dans le cas d'une équation de Hess donnée dans un QCM avec des énergies de liaisons, assurez-vous que les $\Delta_{\text{liq}}H^\circ$ ou $\Delta_{\text{sub}}H^\circ$ apparaissent bien dans l'équation s'il y a des composés solides ou liquides.

-Comparaison : $\Delta_f H^\circ_{(A-B)} \neq \Delta_r H^\circ_{(A-B)}$

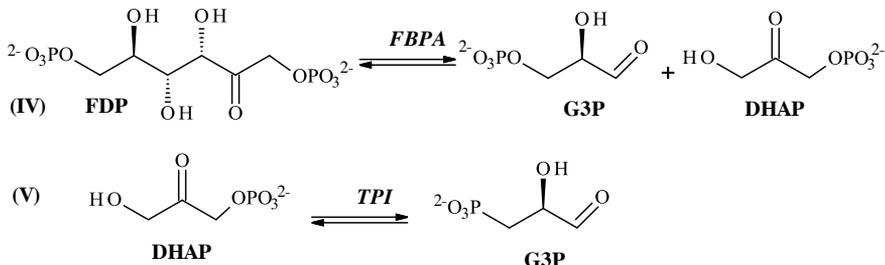
Le cycle thermodynamique fonctionne comme un jeu de construction. Les molécules gazeuses sont dissociées en atomes de C, H, O, N, puis avec ces atomes de nouvelles molécules sont formées.



Exemples dans les concours : Annales 2014-2015

I.B/Transformation de FDP en G3P : étapes (IV) et (V).

Cette transformation nécessite deux étapes. Au cours de l'étape (IV) la *fructose-bisphosphate aldolase (FBPA)* transforme **FDP** en **DHAP** et en **G3P**. Ensuite, la *triose-phosphate-isomérase (TPI)* catalyse l'isomérisation du **DHAP** en **G3P** au cours de l'étape (V).



Question 6 : Des valeurs approximatives pour $\Delta_r H^\circ_{(IV)}$ et $\Delta_r H^\circ_{(V)}$ peuvent être obtenues en utilisant les valeurs moyennes des énergies de liaison notées

$\Delta_f H_{(A-B)}$ pour la liaison A-B.

En considérant que les enthalpies standard de changement d'état sont négligeables, quelle est la(ou quelles sont les) proposition(s) exacte(s) ?

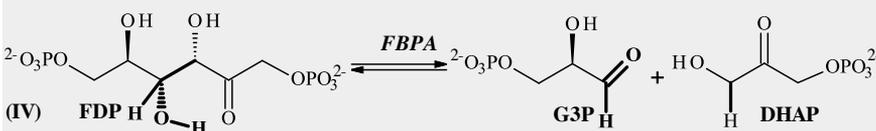
- C) $\Delta_f H^\circ_{(IV)} = \Delta_f H^\circ_{(C=O)} - \Delta_f H^\circ_{(C-C)} - 2\Delta_f H^\circ_{(C-O)} - \Delta_f H^\circ_{(O-H)}$
 D) $\Delta_f H^\circ_{(IV)} = \Delta_f H^\circ_{(C=O)} + \Delta_f H^\circ_{(C-H)} - \Delta_f H^\circ_{(C-C)} - \Delta_f H^\circ_{(C-O)} - \Delta_f H^\circ_{(O-H)}$
 E) $\Delta_f H^\circ_{(V)} = 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Réponse :

Le plus rapide est de comptabiliser les liaisons formées et les liaisons rompues pour la réaction (IV).

-Liaisons formées dans les produits: C=O et 2C-H.

-Liaisons rompues dans les réactifs: C-O, C-C, C-H et O-H.



$$\Delta_f H^\circ_{(IV)} = \Sigma \Delta_f H^\circ_{\text{produits}} - \Sigma \Delta_f H^\circ_{\text{réactifs}} = \Delta_f H^\circ_{(C=O)} + \Delta_f H^\circ_{(C-H)} - \Delta_f H^\circ_{(C-C)} - \Delta_f H^\circ_{(C-O)} - \Delta_f H^\circ_{(O-H)}$$

C) **Faux**

D) **Vrai**

E) **Vrai** : car pour l'équation (V), il y a autant de liaisons rompues que de liaisons formées.

4. Cas de l'enthalpie de changement de phase :

Ce qu'il faut connaître :

- Le passage d'un état **plus** condensé vers un état **moins** condensé est **endothermique** : $\Delta H > 0$
- Le passage d'un état **moins** condensé vers un état **plus** condensé est **exothermique** : $\Delta H < 0$

$$\Delta_{\text{fus}} H^\circ = -\Delta_{\text{sol}} H$$

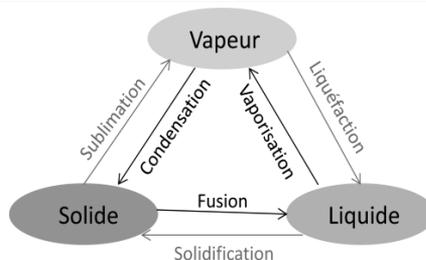
$$\Delta_{\text{sub}} H^\circ = -\Delta_{\text{cond}} H$$

$$\Delta_{\text{vap}} H^\circ = -\Delta_{\text{liq}} H$$

Dans le cas de la sublimation, par exemple, on peut écrire :

$$\Delta_f H_{\text{sub}} = \Delta_f H_{(g)} - \Delta_f H_{(s)}$$

(voir exemple ci-dessous)



Exemples dans les concours : Annales 2010-2011

Question 4

On cherche à évaluer l'enthalpie standard de formation de l'acide palmitique gazeux noté $\Delta_f H^\circ(C_{12}H_{32}O_2, \text{gaz})$ à 300K. L'enthalpie standard de sublimation de l'acide palmitique à 300K est $\Delta_{\text{sub}} H^\circ(C_{12}H_{32}O_2) = 140 \text{ kJ.mol}^{-1}$,