

La réaction chimique et l'énergie

Buts:

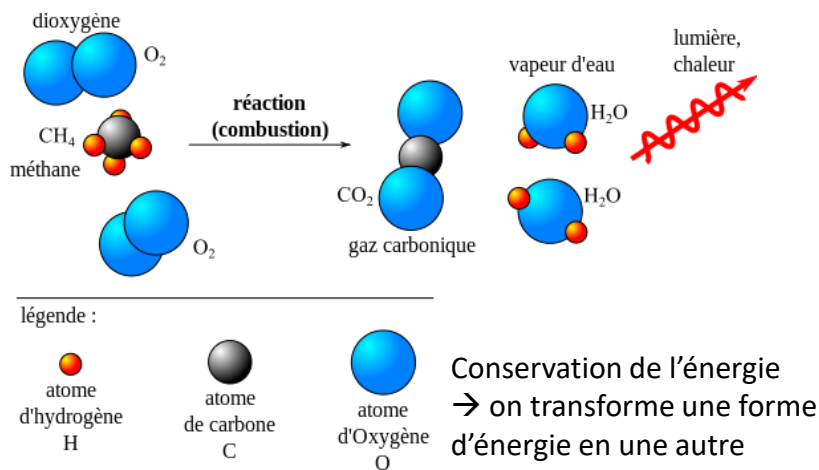
- Connaître énergie interne, enthalpie, entropie, énergie libre de Gibbs
- Connaître et savoir utiliser l'enthalpie de formation
- Connaître et savoir utiliser la lois de Hess
- Déterminer la spontanéité d'une réaction chimique

1

L'énergie interne U

2

La réaction chimique et l'énergie



« Combustion methane » par Christophe Dang Ngoc Chan (Cdang (discussion)) — Travail personnel, from a PNG created by the same author. Sous licence GFDL via Wikimedia Commons - https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Combustion_methane.svg#/media/File:Combustion_methane.svg

3

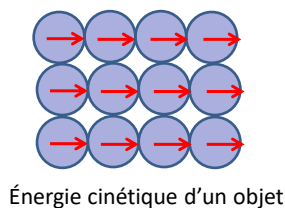
Conservation de l'énergie

L'énergie ne peut pas être créée ni détruite, elle peut être transformée d'une forme à l'autre.

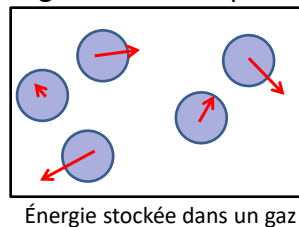
Formes d'énergies «ordonnées»
 énergie potentielle (macroscopique)
 énergie électrique
 énergie cinétique
 «énergie chimique»

Formes d'énergies «non-ordonnées»
 énergie stockée dans les mouvements
 des atomes et molécules
 (translations, rotations, vibrations)
 dépend de la température

Énergie de «haute qualité»

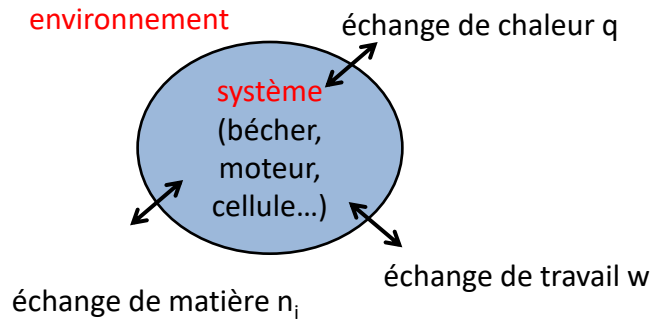


Énergie de «basse qualité»



4

Quelques définitions

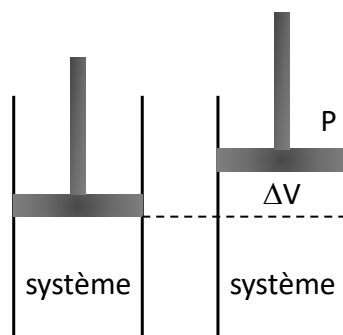


Le système reçoit de la chaleur: $q > 0$
 Le système libère de la chaleur: $q < 0$
 Le système reçoit du travail: $w > 0$
 Le système libère du travail: $w < 0$

w et q : deux formes pour transférer de l'énergie

5

Travail w



$$w = -P\Delta V \text{ (cours de physique)}$$

Le système doit travailler contre une pression externe (diminution de l'énergie du système de w)

cylindre avec piston libre

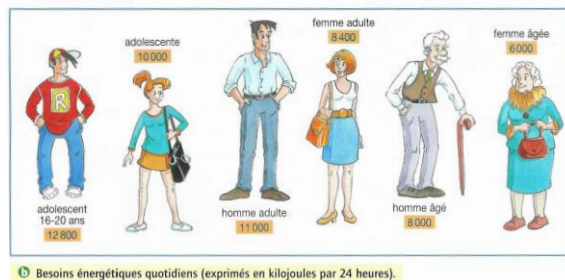
6

La consommation d'énergie chez l'homme

En moyenne, un adulte de 70 kg dépense environ **7000 kJ/jour**, ce qui correspond à une puissance de **80 W** (une ampoule électrique).

En général, 30 à 50% de l'énergie absorbée par la nourriture est convertie en énergie chimique (en grande partie pour le travail des muscles), le solde est libéré sous forme de chaleur.

<http://jeanvilarsciences.free.fr/images/cinquieme/fonctionnement%20organisme/3digestion/depenses%20energetiques.jpg> (8.10.2015)



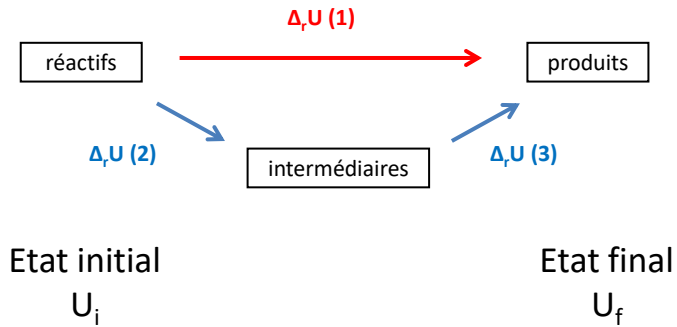
7

Energie interne (notation: **U**)

- Chaque atome, ion, molécule etc. possède une énergie interne. La valeur absolue ne peut pas être connue (peu importe...).
- Lors d'une transformation, cette énergie interne passe d'une **valeur initiale** à une **valeur finale**.
- Le **système** (réactifs et produits) doit alors **échanger de l'énergie** avec l'**environnement**.

8

Energie interne



La variation de l'énergie interne $\Delta_r U$ ne dépend que des états initial et final, mais pas du chemin de réaction. U est une fonction d'état.

$$\Delta_r U (1) = \Delta_r U (2) + \Delta_r U (3)$$

9

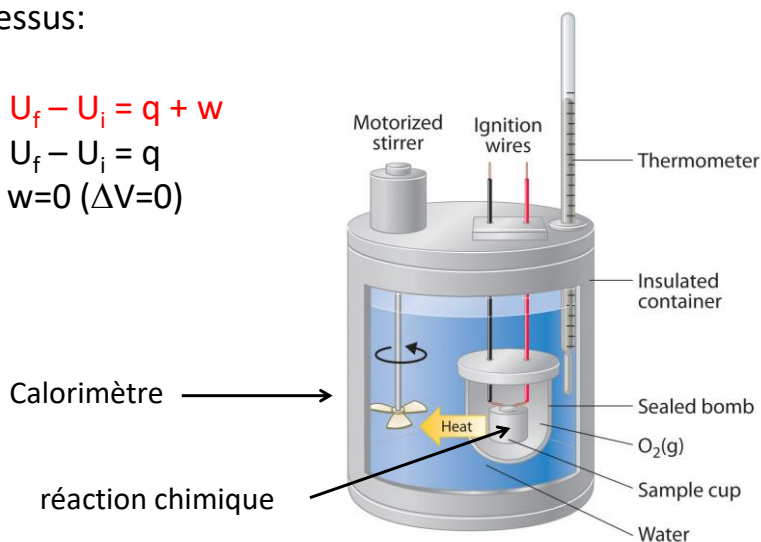
Energie interne

Variation de l'énergie interne du système lors d'un processus:

$$\Delta U = U_f - U_i = q + w$$

$$\Delta U = U_f - U_i = q$$

pour $w=0$ ($\Delta V=0$)



10

L'enthalpie H

11

Réactions à pression constante

- Lors des réactions à **pression constante**, la **chaleur échangée** s'appelle **la variation d'enthalpie** (notée $\Delta_r H$).
- L'indice **r** identifie le type de réaction (réaction chimique, combustion, fusion, évaporation etc.)

$$\Delta H = H_f - H_i$$

$$\Delta H = H_f - H_i = q$$

Pour pression constante ($\Delta P=0$)

$$(H = U + PV)$$

12

Convention de signe

- Dégagement de chaleur :
réaction exothermique ($\Delta_r H < 0$)
- Absorption de chaleur :
réaction endothermique ($\Delta_r H > 0$)

13

Réactions exothermiques

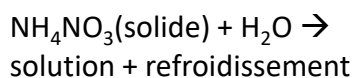


Charbon + Oxygène →
CO₂ + chaleur

<http://www.christinemiege-concept.com/images/stories/articles/feu.jpg>
20.4.2015

14

Réactions endothermique

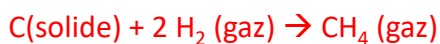


<http://www.prosourcejanitorialsupply.com/wp-content/uploads/2013/02/dynarex-6x9-cold-pack.jpg> (20.4.2015)

15

Réactions chimiques: enthalpies standards de formation

- On peut déterminer expérimentalement les **enthalpies de formation** $\Delta_f H^\circ$ de chaque composé à partir des éléments.
- Par définition, les enthalpies de formation des éléments sont égales à zéro, par exemple: $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2) = 0$



$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4(\text{gaz})) = -74.81 \text{ kJ/mol}$$

16

Enthalpies standards de formation à 298 K

Composé	$\Delta_f H^\circ$ [kJ/mol]
NH ₃ (g)	-46
NO ₂ (g)	34
H ₂ O(l)	-285
CO ₂ (g)	-394
CH ₃ OH (l)	-239
Sucrose C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (s)	-2222
C ₈ H ₁₈ (l)	-269

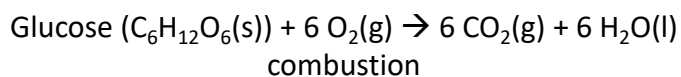
remarques:

- On peut trouver des valeurs tabulées pour beaucoup de composés
- Les enthalpies de formation peuvent être positives ou négatives
- Ordre de grandeur: composés organiques: centaines de kJ/mol**

17

La chaleur de combustion

- Méthode expérimentale pour déterminer les enthalpies de formation (chaleurs de formation).



$$\Delta_r H^\circ = -2815 \text{ kJ/mol}$$

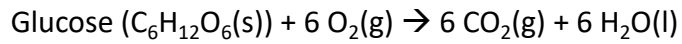
$$\Delta_r H^\circ = \sum v_i \Delta_f H^\circ_i \text{ (produits)} - \sum v_j \Delta_f H^\circ_j \text{ (réactifs)}$$

$$\Delta_r H^\circ = 6 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O(l)}) + 6 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2\text{(g)}) - 6 \Delta_f H^\circ(\text{O}_2\text{(g)}) - \Delta_f H^\circ(\text{glucose(s)})$$

18

La chaleur de combustion

- Méthode expérimentale pour déterminer les enthalpies de formation (chaleurs de formation).



$$\Delta_r H^\circ = -2815 \text{ kJ/mol}$$

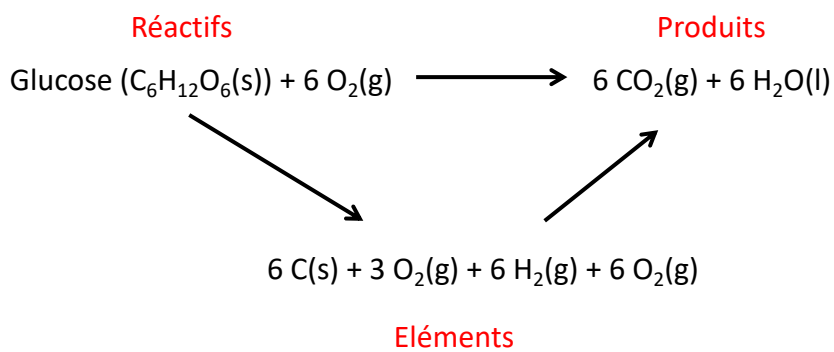
Physiologie: le **quotient respiratoire**:

$$\text{QR} = V(\text{CO}_2) \text{ produit} / V(\text{O}_2) \text{ consommé}$$

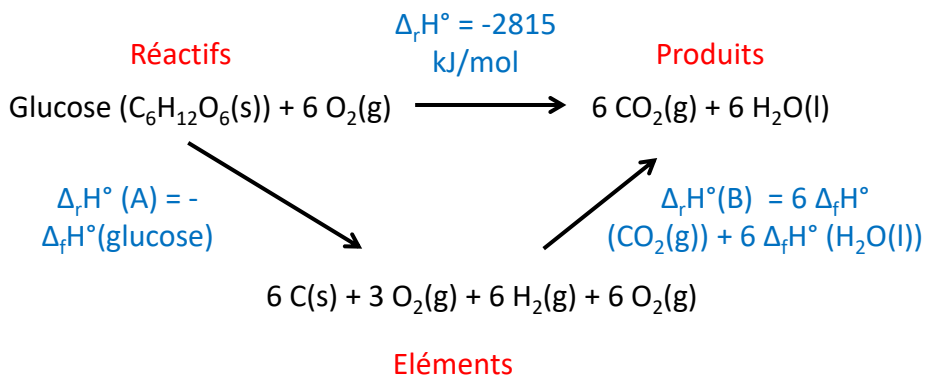
Sucres: QR = 1

Graisses: QR = 0.7

19



20



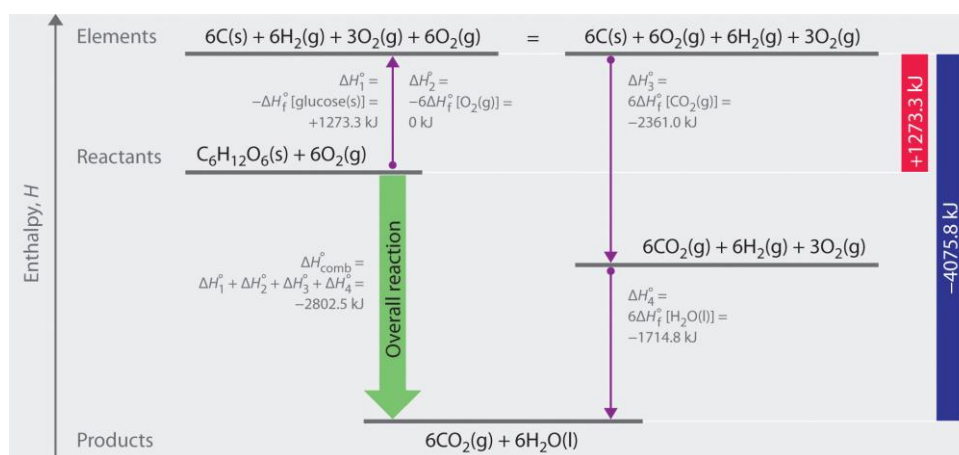
$$\Delta_r H^\circ = 6 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) + 6 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - \Delta_f H^\circ(\text{glucose})$$

$$\Delta_r H^\circ = \sum \nu_i \Delta_f H^\circ_i(\text{produits}) - \sum \nu_j \Delta_f H^\circ_j(\text{réactifs})$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{glucose}) = -\Delta_r H^\circ + 6 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) + 6 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l}))$$

21

L'enthalpie de formation du glucose



<http://chemwiki.ucdavis.edu/@api/deki/files/41888/1c4d89cee98b190213c43d3ee70ddc65.jpg?revision=1>
 Consulté le 8.10.2015

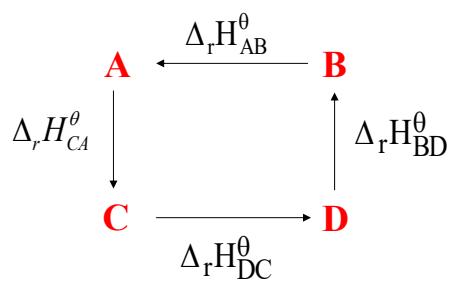
22

Exemple: Combustion du méthane

$$\Delta_r H^\circ = \sum \nu_i \Delta_f H^\circ_i (\text{produits}) - \sum \nu_j \Delta_f H^\circ_j (\text{réactifs})$$

23

La loi de Hess



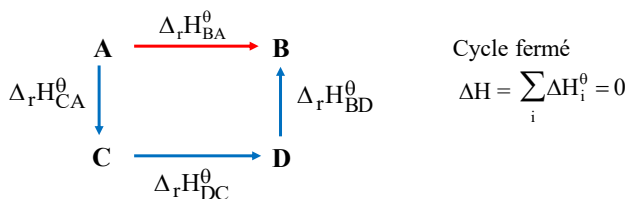
$$\Delta_r H_{AB}^\theta + \Delta_r H_{CA}^\theta + \Delta_r H_{DC}^\theta + \Delta_r H_{BD}^\theta = 0$$

Cycle fermé

$$\Delta H = \sum_i \Delta H_i^\theta = 0$$

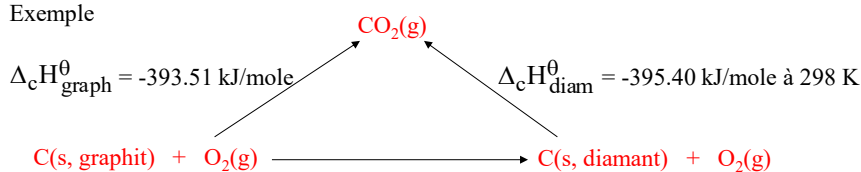
24

La loi de Hess



$$\underline{\Delta_r H_{BA}^\theta} = H_B^\theta - H_A^\theta = \underline{\Delta_r H_{CA}^\theta + \Delta_r H_{DC}^\theta + \Delta_r H_{BD}^\theta}$$

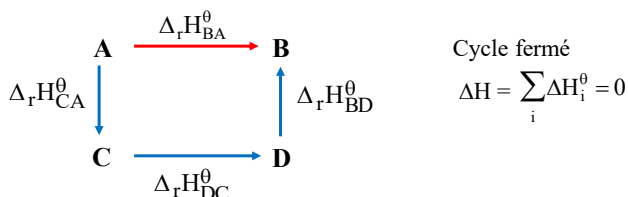
Exemple



$$\Delta_{\text{trs}} H_{\text{diam} \leftarrow \text{graph}}^\theta = \Delta_c H_{\text{graph}}^\theta - \Delta_c H_{\text{diam}}^\theta = 1.90 \text{ kJ/mole à } 298 \text{ K}$$

25

La loi de Hess



$$\underline{\Delta_r H_{BA}^\theta} = H_B^\theta - H_A^\theta = \underline{\Delta_r H_{CA}^\theta + \Delta_r H_{DC}^\theta + \Delta_r H_{BD}^\theta}$$

La loi de Hess permet de formellement décomposer toutes les réactions chimiques en réactions de formation. Par conséquent

$$\Delta_r H^\theta = \sum_i \nu_i H_i^\theta = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\theta$$

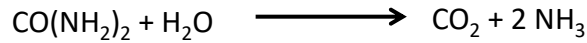
$$\Delta_r H^\theta = \sum \nu_i \Delta_f H_i^\theta (\text{produits}) - \sum \nu_j \Delta_f H_j^\theta (\text{réactifs})$$

Les enthalpies standard de formation, déterminées expérimentalement pour un grand nombre de composés, se trouvent dans des tables, ce qui permet de calculer l'enthalpie standard de réaction pour toute une série de réactions.

26

Exemple: Uréase

L'uréase est une enzyme qui catalyse l'hydrolyse de l'urée en dioxyde de carbone et en ammoniac selon:



Calculer la variation d'enthalpie de cette réaction.

$$\Delta_f H^\circ_{\text{urée}} = -333.5 \text{ kJ/mole}$$

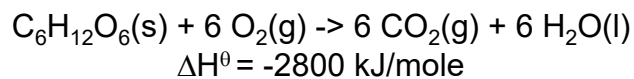
$$\Delta_f H^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = -285.8 \text{ kJ/mole}$$

$$\Delta_f H^\circ_{\text{CO}_2} = -393.5 \text{ kJ/mole}$$

$$\Delta_f H^\circ_{\text{NH}_3} = -46.1 \text{ kJ/mole}$$

27

L'enthalpie des aliments



1 g de **glucose** produit donc 16 kJ. Les nutritionnistes utilisent la grande calorie : 1 Cal = 4.184 kJ, donc 1 g de glucose produit 4 Calories.

D'autres sources d'énergies physiologiques existent comme les **acides gras** qui produisent 20 Cal/g.

Les **protéines** peuvent être brûlées pour donner 4 Cal/g.

28

La spontanéité d'une réaction

29

La spontanéité d'une réaction

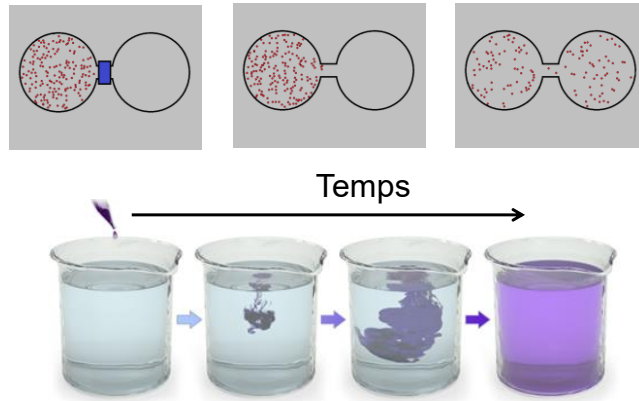
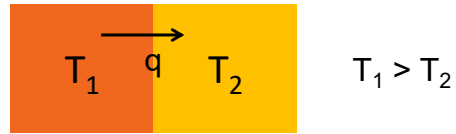
- Que faut-il pour qu'une réaction soit spontanée?
- Faut-il qu'elle soit exothermique ($\Delta_r H < 0$)?
- **Non, pas nécessairement (cold pack!)**

Un processus spontané se déroule sans influence externe (ne concerne pas la vitesse)



30

Processus spontanés



31

Processus spontanés



Pour une réaction spontanée la réaction inverse n'est pas spontanée.

spontané \updownarrow pas spontanée



spontané



pas spontanée

32

L'entropie S

- L'entropie est une grandeur qui caractérise le «degré d'ordre» (de «désordre»).
- Entropie: mesure pour la dispersion de matière et d'énergie.
- L'entropie est une fonction d'état.
- Lors d'une transformation spontanée, l'entropie globale augmente.
- L'entropie S d'une espèce est toujours positive ou égale à zéro (seulement à 0 K).
- La variation de l'entropie $\Delta_r S$ d'un système au cours d'une réaction peut être positive ou négative.

33

L'entropie



<http://www.newyorker.com/magazine/2012/05/07/cabinet-of-wonders>
(23.9.2015)

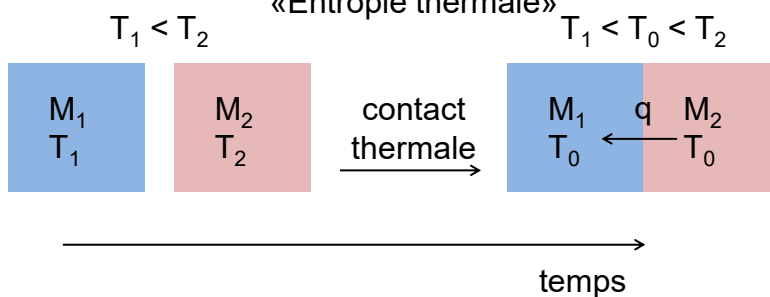
34

L'entropie

«Entropie spatiale»

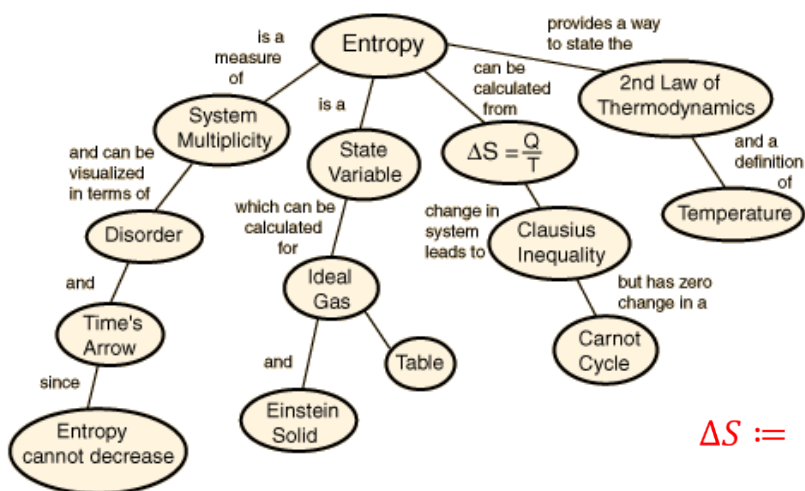


«Entropie thermique»



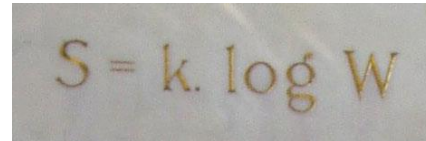
35

L'entropie



<http://hydrogen.physik.uni-wuppertal.de/hyperphysics/hyperphysics/hbase/therm/entropcon.html> (23.9.2015)
http://genesismission.4t.com/Physics/Statistical_Thermodynamics/statistical_entropy.html (23.9.2015)

36

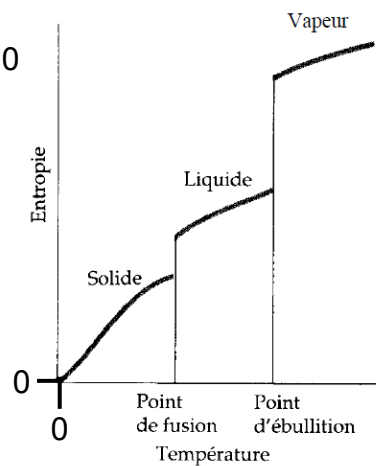


37

L'entropie

- Un crystal parfait à 0 K possède $S = 0$
- Lors de la transformation d'un solide en liquide, puis du liquide en vapeur, l'entropie augmente.
- Un système uniforme et homogène possède une entropie plus grande qu'un système séparé en plusieurs phases.

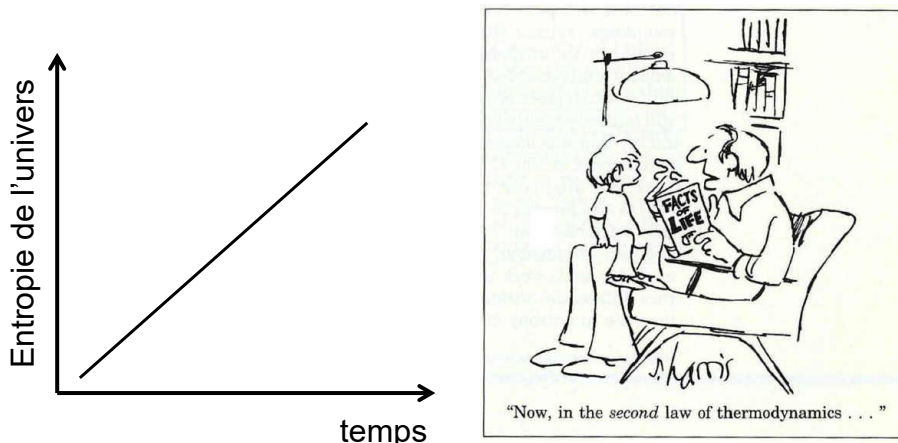
$$\Delta S := \frac{q}{T} \quad [\text{J/K/mole}]$$



38

Le second principe de la thermodynamique

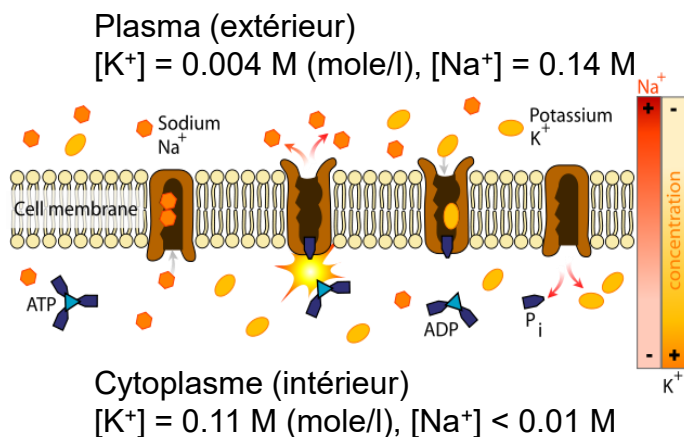
Une transformation spontanée s'accompagne d'une augmentation de l'entropie totale de l'univers.



39

Lutte contre l'entropie

La maintenance de gradients de concentrations entre l'intérieur et l'extérieur de la cellule réclame 25% de l'énergie « produite » (ATP) par l'organisme (lutte contre l'entropie).



40

Le second principe de la thermodynamique

Le second principe considère la variation **totale** d'entropie de l'univers:

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{env}$$

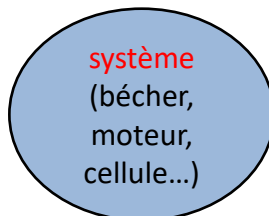
environnement

$$\Delta S_{env} = \frac{q_{env}}{T} = -\frac{\Delta H_{sys}}{T}$$

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_{sys} - \frac{\Delta H_{sys}}{T}$$

$$T\Delta S_{tot} = T\Delta S_{sys} - \Delta H_{sys}$$

$$-T\Delta S_{tot} = \Delta H_{sys} - T\Delta S_{sys} = \Delta G$$



$$\Delta S_{tot} > 0 \rightarrow \Delta G < 0$$

Critère pour la spontanéité
(P, T const.)

41

L'énergie libre de Gibbs

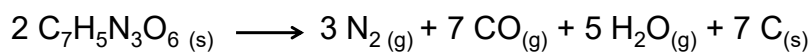
- Si la variation de l'énergie libre est négative, alors la réaction est spontanée (l'entropie globale augmente).

$\Delta_r G < 0 \rightarrow$ la réaction est spontanée

Critère pour la spontanéité!

42

L'énergie libre (de Gibbs)



Une mole de gaz a une entropie supérieure à une mole de solide

43

L'énergie libre de Gibbs

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S$$

La variation de l'énergie libre dépend de la variation de l'enthalpie ($\Delta_r H$, qui est lié à la variation de l'entropie de l'environnement!) et de la variation de l'entropie du système ($\Delta_r S$)

La variation de l'entropie reflète le degré d'ordre du système.
P.ex. Une mole de gaz a une entropie supérieure à une mole de liquide.

Une augmentation de l'entropie est favorable pour la spontanéité de la réaction (contribution négative pour l'énergie libre)

Important:

à l'équilibre, la variation d'énergie libre est nulle: $\Delta_r G=0$

44

Tables de grandeurs thermodynamiques

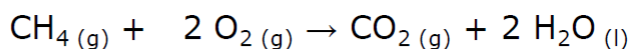
Tables des enthalpie de formation standard $\Delta_f H^\circ$ (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),
enthalpie libre de formation standard, $\Delta_f G^\circ$ (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),
entropie standard, S° (en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$), des corps purs à 298,15 K.

Nom	Formule Etat physique	$\Delta_f H^\circ$	$\Delta_f G^\circ$	S°
A				
acétone	$\text{CH}_3\text{COCH}_3(\text{g})$	-216,7	-152,7	304,2
acétone	$\text{CH}_3\text{COCH}_3(\text{l})$	-248,2	-155,7	
acétylène	$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$	226,7	209,2	202,8
acide benzoïque	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}(\text{s})$	-390	-251,5	
acide perchlorique	$\text{HClO}_4(\text{l})$	-46,4		
acide perchlorique	$\text{HClO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	-385,3		
acide chloroacétique	$\text{ClCH}_2\text{COOH}(\text{s})$	-519,2		
acide trichloroacétique	$\text{CCl}_3\text{COOH}(\text{s})$	-513,8		
acide éthanique (acétique)	$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l})$	-407	-392,5	155,8
acide éthanique (acétique)	$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{g})$	-436,4	-381,6	293,3
acide méthanoïque (formique)	$\text{HCOOH}(\text{l})$	-409,2	-346	128,9
acide nitrique	$\text{HNO}_3(\text{l})$	-173,2	-79,9	155,6
acide oxalique	$(\text{COOH})_2(\text{s})$	-826,8	-697,9	120,1
acide sulfurique	$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l})$	-811,3	-687	156,8
aluminium	$\text{Al}(\text{s})$	0	0	28,3
ammoniac	$\text{NH}_3(\text{g})$	-46,2	-16,6	192,5
aniline	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2(\text{l})$	30,7	148	
argent	$\text{Ag}(\text{s})$	0	0	42,7
azote	$\text{N}_2(\text{g})$	0	0	191,5

http://ressources.univ-lemans.fr/AccessLibre/UM/Pedago/chimie/03/CHIM310B/pdf/chim310b_table1.pdf 8.11.2016

45

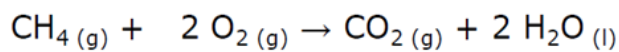
L'énergie libre de Gibbs



$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)	-74.87	0	-393.509	-285.83
S° (J/mol K)	186.26	205.07	213.74	69.95
$\Delta_f G^\circ$ (kJ/mol)	-50.8	0	-394.359	-237.15

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{\text{rxn}} &= -890.30 \text{ kJ} && \text{exothermique} \\ \Delta S^\circ_{\text{rxn}} &= -242.76 \text{ J/K} && \text{«ordre» augmente} \\ \Delta G^\circ_{\text{rxn}} &= \Delta H^\circ_{\text{rxn}} - T\Delta S^\circ_{\text{rxn}} = -817.92 \text{ kJ} && \text{spontanée} \end{aligned}$$

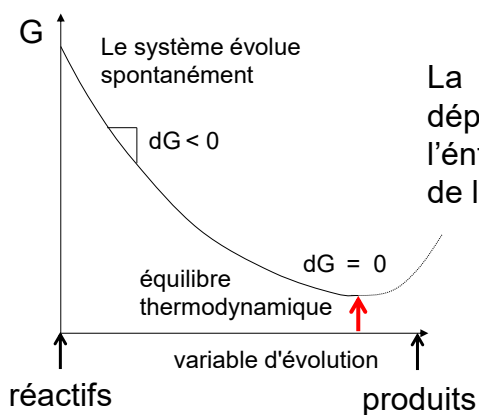
46



47

L'évolution d'un système et la variation de l'énergie libre de Gibbs

$\Delta_r G < 0 \rightarrow$ la réaction est spontanée



$$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S$$

La variation de l'énergie libre dépend de la variation de l'enthalpie ($\Delta_r H$) et de la variation de l'entropie ($\Delta_r S$)

A l'équilibre, la variation d'énergie libre est nulle:
 $\Delta_r G = 0$

48

Effet de $\Delta_r H$, $\Delta_r S$ et T sur $\Delta_r G$

$\Delta_r H$	$\Delta_r S$	$\Delta_r G$
+	+	La réaction devient spontanée à haute température
+	-	
-	+	
-	-	

49

Effet de $\Delta_r H$, $\Delta_r S$ et T sur $\Delta_r G$

$\Delta_r H$	$\Delta_r S$	$\Delta_r G$
+	+	La réaction devient spontanée à haute température
+	-	$\Delta_r G$ est toujours positif. La réaction est spontanée dans le sens opposé.
-	+	
-	-	

50

Effet de $\Delta_r H$, $\Delta_r S$ et T sur $\Delta_r G$

$\Delta_r H$	$\Delta_r S$	$\Delta_r G$
+	+	La réaction devient spontanée à haute température
+	-	$\Delta_r G$ est toujours positif. La réaction est spontanée dans le sens opposé.
-	+	$\Delta_r G$ est toujours négatif. La réaction est spontanée à toutes les températures.
-	-	

51

Effet de $\Delta_r H$, $\Delta_r S$ et T sur $\Delta_r G$

$\Delta_r H$	$\Delta_r S$	$\Delta_r G$
+	+	La réaction devient spontanée à haute température
+	-	$\Delta_r G$ est toujours positif. La réaction est spontanée dans le sens opposé.
-	+	$\Delta_r G$ est toujours négatif. La réaction est spontanée à toutes les températures.
-	-	La réaction est spontanée à basse température. A haute température, le sens de la réaction est inversé.

52