

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE MUSTAPHA STAMBOULI DE MASCARA
FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Polycopié de Cours

THERMODYNAMIQUE

Cours et exercices d'application corrigés

Présenté par :

Dr. BOUDLELAL Mokhtar

Ce cours est destiné aux étudiants de première année licence/ST et SM

Algérie
2020

Contenus pédagogiques

Première Année

Semestre 2

Unité d'Enseignement Fondamentale 2

Thermodynamique

Programme de Thermodynamique (2 cours + 1TD) / semaine :

Chapitre 1 : Généralités sur la thermodynamique

(3 Semaines)

- 1-Propriétés fondamentales des fonctions d'état.
- 2- Définitions des systèmes thermodynamiques et le milieu extérieur.
- 3- Description d'un système thermodynamique.
- 4- Evolution et états d'équilibre thermodynamique d'un système.
- 5- Transferts possibles entre le système et le milieu extérieur.
- 6- Transformations de l'état d'un système (opération, évolution). 7- Rappels des lois des gaz parfaits.

Chapitre 2 : Le 1er principe de la thermodynamique

(3 semaines)

1. Le travail, la chaleur, L'énergie interne, Notion de conservation de l'énergie.
2. Le 1er principe de la thermodynamique : énoncé, notion d'énergie interne d'un système, application au gaz parfait, la fonction enthalpie, capacité calorifique, transformations réversibles (isochore, isobare, isotherme, adiabatique).

Chapitre 3 : Applications du premier principe de la thermodynamique à la thermochimie

(3 semaines)

Chaleurs de réaction, l'état standard, l'enthalpie standard de formation, l'enthalpie de dissociation, l'enthalpie de changement d'état physique, l'enthalpie d'une réaction chimique, loi de Hess, loi de Kirchhoff.

Chapitre 4 : Le 2ème principe de la thermodynamique

(3 semaines)

- 1- Le 2ème principe pour un système fermé.
2. Enoncé, du 2ème principe : Entropie d'un système isolé fermé.
3. calcul de la variation d'entropie : transformation isotherme réversible, transformation isochore réversible, transformation isobare réversible, transformation adiabatique, au cours d'un changement d'état, au cours d'une réaction chimique.

Chapitre 5 : Le 3ème Principe et entropie absolue

(1 semaine)

Chapitre 6 : Energie et enthalpie libres – Critères d'évolution d'un système

(2 semaines)

- 1- Introduction.
- 2- Energie et enthalpie libre.
- 3- Les équilibres chimiques

Table des matières

Avant-propos	i
Chapitre I : Notions fondamentales de la thermodynamique	01
I. 1. Introduction	01
I-2. Définitions de base	01
I-2.1. Un system	01
I-2.2. Milieu extérieur	01
I.3. Classification des systèmes	01
I.4. État d'un système et grandeur d'état	03
I.4.1. Etat d'un système	03
I.4.2. Grandeurs d'état	05
I.5. Transformation du système par échange d'énergie (Q ou W) avec le milieu extérieur	06
I.5.1. Transformations ouvertes	06
I.5.2. Transformations fermées	06
I.5.3. Notion de cycle thermodynamique	07
I.5.4. Transformations réversibles ou (idéales)	07
I.5.6. Transformation renversible	07
I.5.3. Notion de cycle thermodynamique	07
I.6. Etat de la matière	07

I.7. Echange d'énergie d'un système thermomécanique entre le système et le milieu extérieur	08
I.8. La réaction chimique	09
I.9. Aspet énergétique des réactions chimiques	10
I.9.1. Chaleur échangée par un système	10
I.9.2. Echange d'énergie d'un système thermomécanique (Le travail mécanique de la pression extérieure)	12
I.10. la calorimétrie : Mesure de quantité de chaleur	14
I.11. Représentations graphiques des évolutions du système	16
I.12. Principe zéro (équilibre thermique)	17
I.13. Model du gaz parfait	18
I.13.1. Loi de Boyle Mariote	18
I.13.2. Loi de Gay – Lussac et Charles	18
Chapitre II. Premier Principe de la thermodynamique	20
II.1. Le 1^{er} principe de la thermodynamique	20
II.1.1. Enoncé du 1er principe de la thermodynamique	20
II.1.2. Expression mathématique du 1ère Principe	21
II.2. Application du premier principe aux réactions chimiques	22
II.2.1. Réaction à volume constant	22
II.2.2. Réaction à pression constante « Enthalpie de réaction »	22
II.2.3. Relation entre Q_V et Q_p	23

II.2.4. Relation entre C_p et C_v (relation de MAYER)	24
II.3. Application du 1er principe aux gaz parfaits.	25
II.3.1. Application aux transformations de base	25
II.4. Transformations isobare, isochore, isotherme et adiabatique Représentation dans un diagramme de CLAPEYRON (P, V) et calcul de W , Q , ΔU et ΔH .	26
II.4.1. Transformation isobare ($P = \text{cste}$)	26
II.4.2. Transformation isotherme ($T = \text{cste}$)	27
II.4.3. Transformation isochore ($V = \text{cste}$)	28
II.4.4. Transformation adiabatique réversible ($dQ = 0$)	29
Exercice d'application	32
Chapitre III : Thermochimie Application du 1er principe à la chimie	35
III.1. Introduction	35
III.2. Définition thermodynamique d'une réaction chimique	36
III.3. Calcul de l'enthalpie de réaction	37
III.3.1. Etat standard –Enthalpie standard de formation	37
III.3.1.1. Etat standard ou état de référence	37
III.3.1.2. Enthalpie standard de formation $\Delta H_f^0 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	37
III.4. Détermination des enthalpies molaires standard de réaction : loi de HESS (1802-1850)	38
III.4.1. Utilisation des enthalpies de réaction	38
III.4. 2.Utilisation des enthalpies de formation	39

III.5. Enthalpie standard de changement d'état	41
III.5.1. Changement d'état	41
III.5.2. Notation de enthalpies de changement d'état	41
III.6. Energie (ou enthalpie) de liaison	41
III.6.1 Calcul d'une enthalpie de réaction à partir des énergies de liaison	42
III.7. Influence de la température sur les chaleurs de réaction - Loi de KIRCHHOFF (1824-1887)	43
Chapitre IV : Deuxième principe de la thermodynamique	45
IV.1. Introduction	45
IV.2. Nécessité d'un deuxième principe	46
IV.3. Enoncés du second principe	46
IV.3.1. Enoncé de CLAUSIUS	46
IV.3.2. Enoncé de KELVIN	46
IV.3.3. Enoncé mathématique	47
IV.4. Notion d'entropie	47
IV.5. Expressions différentielles de l'entropie	49
IV.5.1. Transformation reversible isotherms	49
IV.5.2. Transformation reversible isobar	50
IV.5.3. Transformation reversible isochore	50
IV.5.4. Transformation reversible adiabatique	50
IV.5.5. Au cours d'un changement d'état	50

IV.6. Nouvelles expressions de l'entropie.	51
	53
IV.7. Entropie et réaction	54
IV.7.1 La variation d'entropie lors d'une réaction chimique	54
IV.7.2. Evolution des reactions	55
Chapitre V : Energie et enthalpie libres – Critères d'évolution d'un système	56
V.1. Energie libre de Gibbs	56
V.2. Enthalpie Libre et Equilibre Chimique	57
V. 3. Enthalpie libre d'un mélange ou d'une réaction chimique	58
V.4. Variation de la constante d'équilibre et évolution de l'équilibre avec la température (Relation de Van't Hoff)	59
V.5. Principe de le Chatelier	60
V.6. Coefficient de dissociation en phase homogènes	61
Références	63

Avant-propos

Conforme aux programmes LMD (Licence-Master-Doctorat) défini par arrêté ministériel du ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique, ce fascicule s'adresse aux étudiants licence de première année de l'université dans le domaine des Sciences de la Matière (SM) et des Sciences et Techniques (ST). Il est conçu de façon à aplanir au mieux les difficultés inhérentes au discours scientifique tout en conservant la rigueur nécessaire.

Cet ouvrage présente l'ensemble des notions fondamentales en thermodynamique, Ainsi également, des exercices d'application corrigés sont proposés en fin de chaque chapitre permettent à l'étudiant de tester ses connaissances.

Le polycopié est réparti en quatre chapitres

- Le premier chapitre comporte des généralités sur la thermodynamique avec un rappel mathématique, et quelque définition sur la quantité de chaleur et le travail, ainsi que l'énoncé du principe zéro.
- Le deuxième chapitre développe les différentes formes d'énergie, leurs transferts et l'énoncé du premier principe de la thermodynamique.
- Le troisième chapitre est consacré à la thermochimie et montre les applications du premier principe en thermochimie.
- Le quatrième et dernier chapitre illustre les bases fondamentales du second principe de la thermodynamique, les notions et les différentes expressions de l'entropie.

Le cours présenté dans ce polycopié de cours est le fruit de plusieurs années d'enseignement dispensé aux étudiants de première année Licence Sciences et Techniques (ST) à l'université Mustapha Stambouli de Mascara. Il s'agit d'un cours de " thermodynamique 2".

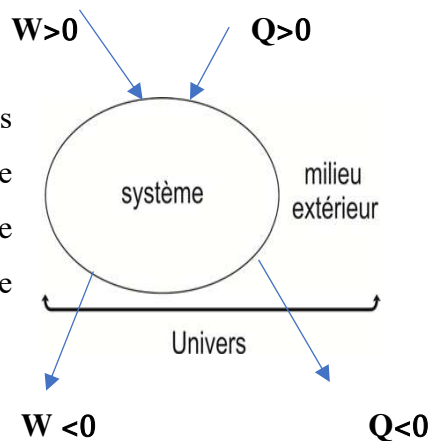
CHAPITRE I : Notions fondamentales de la thermodynamique

I.1. Introduction

La thermodynamique est la science qui étudie les échanges d'énergie entre le système et le milieu extérieur. Pour compléter les notions vues au lycée à propos des chaleurs de combustion, de dissolution ou de changement d'états, il est nécessaire de définir un certain nombre de termes. La thermodynamique intervient dans de nombreux domaines : chimie, génie chimique, biologie...etc. elle peut être abordée sous deux aspects : l'un macroscopique et l'autre microscopique. La thermodynamique classique (ou microscopique), faisant l'objet de ce cours, ne fait intervenir que des grandeurs macroscopiques, mesurables expérimentalement comme la Température, la Pression, le Volume, la Composition, ...etc.

I.2. Définitions de base

I-2.1. Un système : C'est est un objet ou un ensemble d'objets dont on fait l'étude, qui appartiennent à un domaine de l'espace .et se transformer soit par un phénomène physique soit par une réaction chimique. Tout ce qui entoure le système s'appelle milieu extérieur



I-2.1.1. Convention

Les énergies échangées avec le milieu extérieur seront affublées d'un signe positif lorsqu'elles seront reçues par le système est négatif dans le cas contraire.

L'ensemble du système et du milieu extérieur constitue l'univers.

I-2.2. Milieu extérieur

C'est le reste de l'univers (univers= système + milieu extérieur).

I.3. Classification des systèmes

On retrouve deux types de classification des systèmes :

I.3.1. De point de vue de la matière contenue dans le système

On distingue deux types de système ;

- **Système homogène** contient une seule phase (gaz, liquides miscibles, solide)



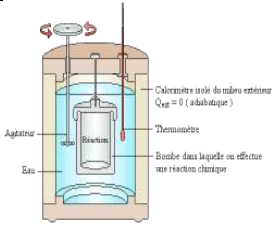
- **Système hétérogène** contient plusieurs phases (liquides non miscibles, plusieurs solides)



I.3.2. De point de vue des échanges entre système et milieu extérieur

Selon la nature de la frontière entre le système et le milieu extérieur, on distingue différents systèmes :

- **Système ouvert** : il échange de la matière et de l'énergie avec l'extérieur ; exemple : une cellule vivante.
- **Système fermé** : il n'échange pas de matière avec l'extérieur ; exemple : réacteur clos.
- **Système isolé** : aucun échange avec l'extérieur (ni d'énergie sous forme de travail ou de chaleur, ni de matière), l'univers est un exemple de système isolé.
- **Système adiabatique** : pas de transfert thermique avec l'extérieur ; exemple : système dans un vase Dewar.

Système	Echange de matière	Echange d'énergie	Exemple
Ouvert	Oui	Oui	
Fermé	Non	Oui	
Isolé	Non	Non	
Adiabatique	Non	Non	 Calorimètre

I.4. État d'un système et grandeur d'état

L'état thermodynamique d'un système est représenté par des grandeurs macroscopiques relative à l'état microscopique de la matière constituant le système. Toutes les grandeurs macroscopiques, directement mesurable ou non, susceptibles de d'écrire l'état d'un système sont appelées grandeurs d'état. Exp : le volume (V), la pression (P), la température (T), masse (m)...etc.

I.4.1. Etat d'un système :

L'état d'un système est défini à un instant donné ; on peut imaginer que cet état puisse être fixé par une photographie instantanée. On le décrit macroscopiquement au moyen de grandeurs physiques telles que : T, P, n quantités de matière, V... Toutes ces grandeurs sont des variables d'état. Certaines ne sont pas indépendantes les unes des autres mais peuvent être reliées par une ou plusieurs équations d'état.

Exemple : l'équation d'état des gaz parfaits : $PV = n RT$ avec

R : Cste des gaz parfaits = $8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$.

P : Pression à l'intérieur du système en Pascal (Pa).

V : Volume du système en m.

T : Température du système en Kelvin (K).

n : nombre de moles de gaz du système en (moles).

Dans cette équation dite équation d'état des gaz parfaits, chaque variable d'état (pression, volume ou température) dépend des deux autres variables.

D'où : $p = f(V.T)$ ou $V = f(P.T)$ ou $T = f(P.V)$

Application : Sachant qu'une mole de gaz occupe un volume de 22,4 l dans les conditions normales ($T = 0^\circ\text{C}$ et $P = 1\text{atm}$), calculer la valeur de la constante des gaz parfaits R :

- 1) Lorsque la pression est mesurée en (atm) et le volume en (l).
- 2) Lorsque la pression est mesurée en (cm Hg) et le volume en (l).
- 3) Lorsque la pression est mesurée en (atm) et le volume en (cm^3).
- 4) Lorsque la pression est mesurée en (dyne/cm^2) et le volume en (cm^3).
- 5) En système international.

Solution :

- 1) La pression est mesurée en (atm) et le volume en (l) :

$$PV = nRT. (n=1) \Rightarrow R = PV/T = 1 \times 22.4 / 273 = 0.082 \text{ l.atm/K.mole.}$$

- 2) La pression est mesurée en (cm Hg) et le volume en (l) :

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg} = 76 \text{ cm Hg.} \Rightarrow R = PV/T = 22 \times 10^3 / 273 = 82 \text{ atm.cm}^3 / \text{K.mole}$$

- 3) La pression est mesurée en (atm) et le volume en (cm^3) :

$$R = PV/T = 10^3 \times 22.4 / 273 = 82 \text{ atm.cm}^3 / \text{K.mole}$$

- 4) La pression est mesurée en (dyne/cm^2) et le volume en (cm^3) :

$$\begin{aligned} 1 \text{ atm} &= 760 \text{ mmHg} = 1.013 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2 \Rightarrow R = 1.013 \times 10^6 \times 22.4 \times 10^3 / 273 \\ &= 8.314 \times 10^7 \text{ dyne.cm/K.mole} \end{aligned}$$

- 5) En système international : $1 \text{ dyne.cm} = \text{erg}$; $R = 8,314 \times 10^7 \text{ erg/K.mole}$

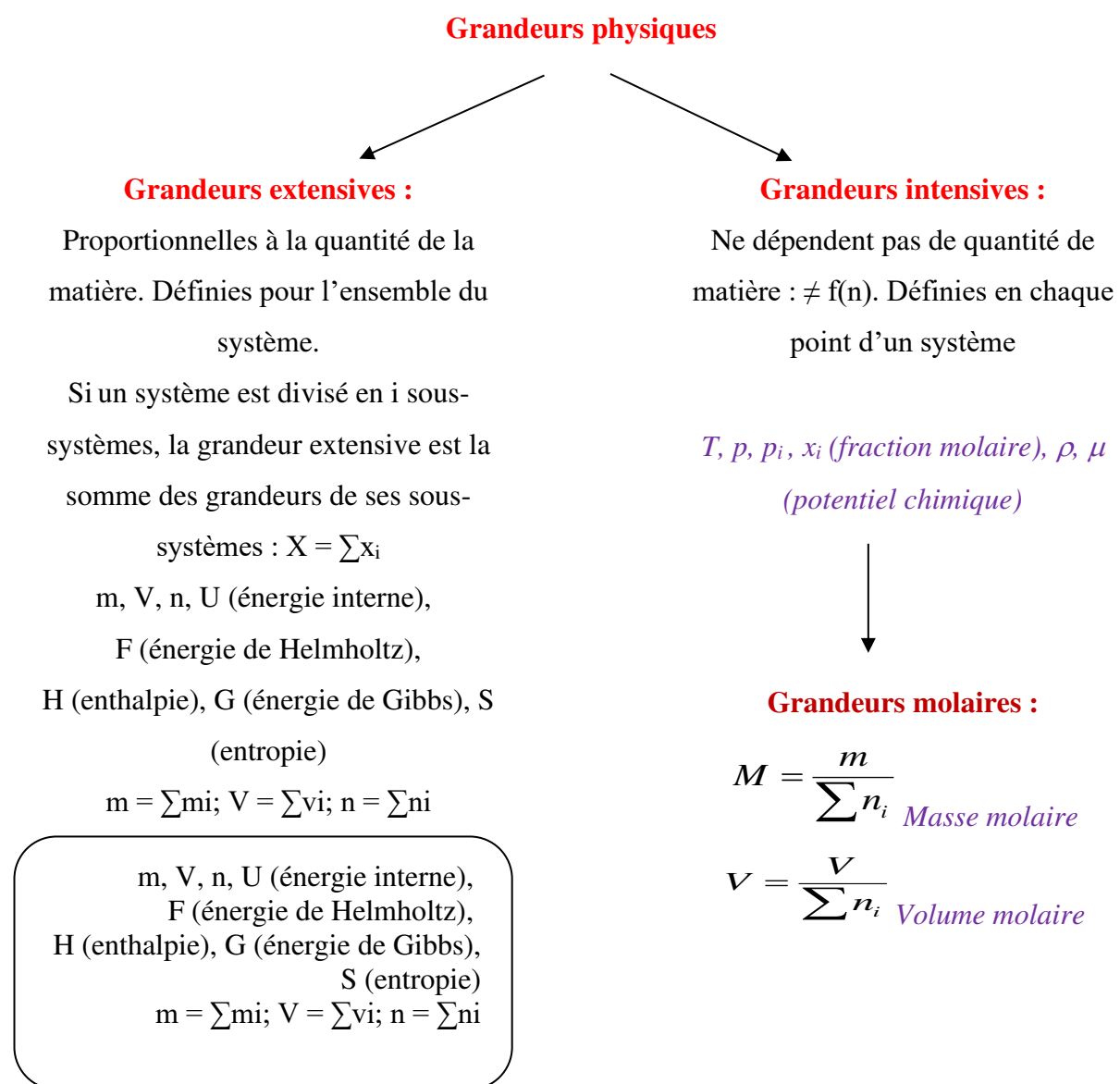
$$1 \text{ Joule} = 10^7 \text{ erg} ; \quad 1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J donc} ; \quad R = 8.14 / 4.18 = 1.92 \approx 2 \text{ K/mole.K}$$

I.4.2. Grandeurs d'état :

Sont des variables d'état, tels que la température (T), la pression (p), la quantité de matière (n(B)), le volume (V), la masse (m). Certaines ne sont pas indépendantes les unes des autres mais peuvent être réalisées par une ou plusieurs équations d'état.

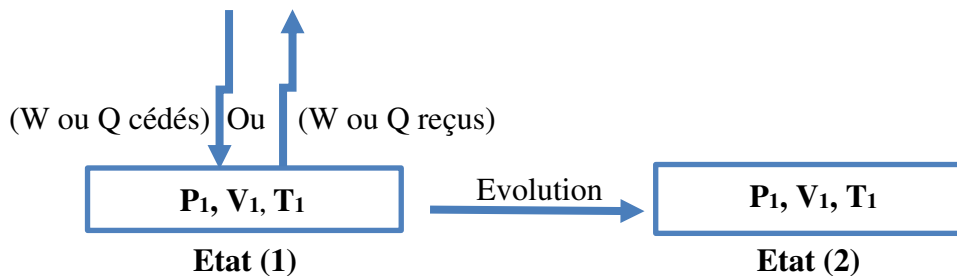
$pV = nRT$ équation du gaz parfait

P (Pa), V (m³), T (K), n (mol), R = 8.31441±0.00026 JK⁻¹mol⁻¹ constante du gaz parfait. Chaque système est caractérisé par les propriétés exactement déterminées qui se divisent en deux groupes, propriétés intensives et extensives.



I.5. Transformation du système par échange d'énergie (Q ou W) avec le milieu extérieur

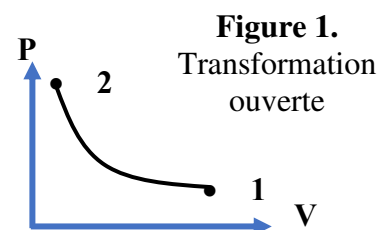
Sous l'influence d'échanges ou transfert d'énergie entre le système et le milieu extérieur, le système évolue et les variables d'état du système sont modifiées. On dit que le système se transforme ou change d'état en passant d'un état d'équilibre initial (1) à un autre état d'équilibre final (2). Toute transformation finie peut être obtenue en sommant une infinité de transformations infinitésimales (intégration), on distingue :



- **Transformations isochores** : $V = \text{constante}$, $\Delta V = 0$; transformation à volume constant tout au long du chemin suivi.
- **Transformations isobares** : $P = \text{constante}$, $\Delta P = 0$; transformation à pression constante tout au long du chemin suivi.
- **Transformations isothermes** : $T = \text{constante}$, $\Delta T = 0$; transformations au cours desquelles la température reste constante.
- **Transformations adiabatiques** : $Q = 0$, transformations au cours desquelles il n'y a pas d'échange de chaleur avec le milieu extérieur.

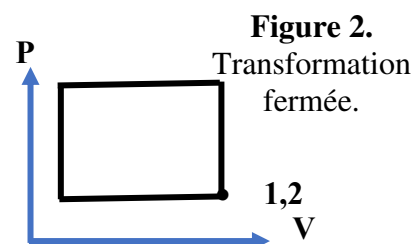
I.5.1. Transformations ouvertes

Une transformation ouverte est une transformation où l'état final du système est différent de l'état initial (figure 1).



I.5.2. Transformations fermées

Une transformation fermée est une transformation où l'état final du système est identique à l'état initial (figure 2).



I.5.3. Notion de cycle thermodynamique

Un cycle thermodynamique est suite de transformations ouvertes. Ou bien le système subit, une série de transformations, qui le ramène à son état initial (figure 3).

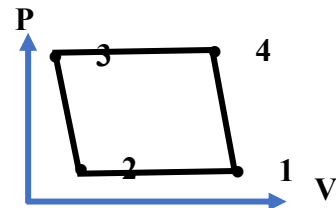


Figure 3. Cycle thermodynamique

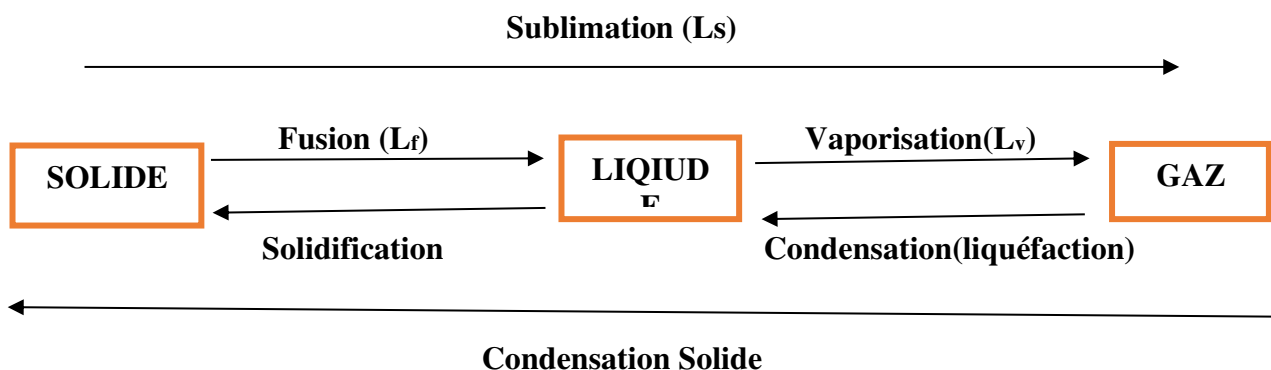
I.5.4. Transformations réversibles ou (idéales) : ce sont les transformations infiniment lentes d'une succession d'états d'équilibres.

I.5.5. Transformations irréversibles (réelles) : ce sont des transformations rapides et brutales hors équilibre.

I.5.6. Transformation renversible : On fait subir à un système une transformation entre l'état initial et un état final, et on peut réaliser la transformation inverse en inversant le sens des variations des contraintes.

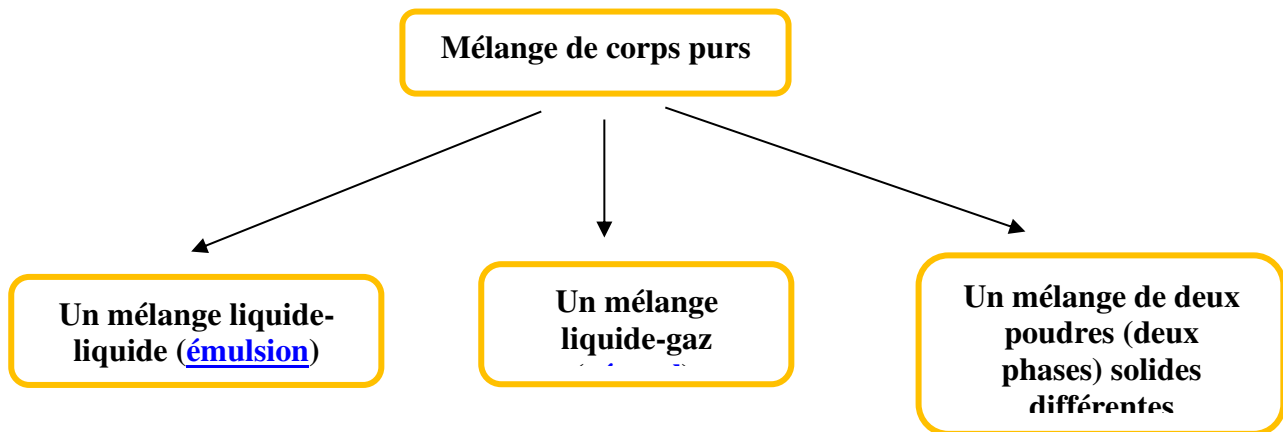
I.6. Etat de la matière

Tous les corps peuvent se présenter, selon les conditions de température et de pression sous l'une des trois états suivants : solide, liquide ou gaz. Le passage d'un état à un autre constitue un changement d'état physique ou changement de phase.



Différents types de transformations d'états physiques de matière

À l'équilibre, un corps pur ne peut être que dans une phase donnée.



Une « carte » des phases, c'est-à-dire la phase dans laquelle est le système pour des conditions données (pression, température, composition).

I.7. Echange d'énergie d'un système thermomécanique entre le système et le milieu extérieur

- **Différents types de transferts :** Un système qui subit des transformations thermomécaniques il peut y avoir **transfert d'énergie** sous forme de chaleur notée **Q** ou sous forme de travail mécanique noté **W** ou de travail électrique noté **W'**. **Q**, **W** et **W'** sont des grandeurs d'échange. Elles s'expriment en joule (**J**). Il peut y avoir aussi **transfert de matière**.
- **Convention**
 - Les quantités (énergie, matière) **reçues par le système** sont comptées **positivement**.
 - Les quantités **cédées au milieu extérieur** sont comptées **négativement**.

La figure I-2. montre le sens conventionnel de l'énergie reçue ou cédée par un système donné.

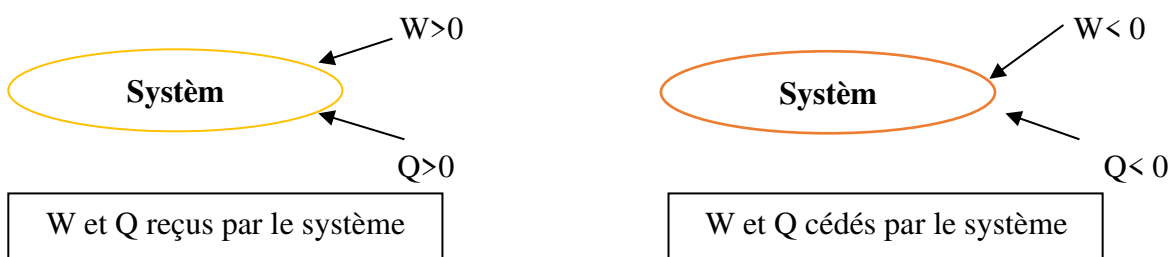


Figure I-2 : Sens conventionnels de l'énergie échangée avec un système.

I.8. Définition d'une réaction chimique :

La réaction chimique est une transformation chimique au cours de laquelle un certain nombre de constituants initiaux appelés réactifs donnent dans l'état final des produits. Des liaisons interatomiques sont rompues au niveau des réactifs pendant que de nouvelles liaisons apparaissent au sein des produits. Si une transformation s'effectue sans échange de chaleur avec le milieu extérieur, elle est adiabatique (par exemple si le système est un calorimètre parfaitement isolé).

Si la transformation a lieu à

- $T = \text{constante}$, elle est **isotherme**.
- $V = \text{constant}$, elle est **isochore**.
- $P = \text{constante}$, elle est **isobare**.

Une succession de transformations à l'issue desquelles l'état final est identique à l'état initial est **un cycle**.

B. Equation – bilan.



Une équation bilan traduit la conservation qualitative et quantitative des éléments chimiques.

Les nombres ν_i et ν_k sont les coefficients stœchiométriques. Si les proportions des réactifs correspondent aux coefficients ν_i , on dit que la réaction est dans les proportions stœchiométriques.

Il est souhaitable de préciser l'état physique des espèces mises en jeu: Solide (s), liquide (l), gaz (g), solution aqueuse (aq).

C. Taux d'avancement de la réaction.

Il est calculé par rapport au réactif limitant. Par définition, le taux d'avancement noté τ , est égal au rapport de la quantité du réactif limitant ayant réagi à sa quantité initiale

$$\tau = n(\xi)/n(0)$$

$\tau = 0$ au début de la réaction

$\tau = 1$ à la fin d'une réaction totale

$\tau < 1$ à la fin d'une réaction limitée

I.9. Aspet énergétique des réactions chimiques

Au cours d'une réaction chimique il peut y avoir dégagement ou absorption de chaleur, création d'énergie électrique...etc. la thermodynamique étudie cet aspect énergétique des réactions. Cette science permet de prévoir l'évolution des systèmes chimiques, elle est basée sur trois principes fondamentaux. Un principe ne se démontre pas mais l'expérience montre que ces conséquences sont toujours vérifiées. L'énergie ne peut être ni créée ni détruite. L'énergie ne peut que se transformer d'une sorte en autre. **Le travail et la chaleur** sont les formes les plus courantes de l'énergie.

I.9.1. Chaleur échangée par un système

La chaleur traduit la variation de l'énergie cinétique des molécules. Un échange de chaleur entre le système et le milieu extérieur est caractérisé soit par :

- Un apport de chaleur se traduit par un échauffement (élévation de température) ou un changement d'état physique : fusion, vaporisation, sublimation.
- Une soustraction de chaleur se traduit par un refroidissement (abaissement de température) ou changement d'état physique : solidification, liquéfaction, condensation

I.9.1.1. Variation de la température

La chaleur est une forme spéciale de l'énergie :

- C'est une énergie exprimée en [J] ou en [k cal].
- Elle est échangée à l'échelle microscopique sous forme désordonnée par agitation moléculaire (c'est-à-dire par choc entre les molécules en mouvement).
- Elle s'écoule toujours d'une source chaude vers une source froide.
- La chaleur n'est pas une fonction d'état, c'est-à-dire dépend du chemin suivi.

On peut définir deux types de chaleurs distinctes : **Chaleur sensible et Chaleur latente**

A. Chaleur sensible

Pour une petite transformation δQ quantité de chaleur reçue par le système, que ce soit un échauffement ou un refroidissement. Elle est proportionnelle à la quantité de la matière (masse ou nombre de moles) et à la différence de température (ΔT).

- Pour une transformation infinitésimale :

$$\delta Q = C.dT$$

Où :

$$dQ = n.c.dT \quad \text{ou} \quad dQ = m.c.dT \quad (\text{I.1})$$

Q : quantité de chaleur reçue par le système - chaleur élémentaire.

C : capacité calorifique, JK^{-1} .

m : La masse de la matière du système.

n : Le nombre de moles du système.

c : La capacité calorifique massique ou molaire de la matière exprimée respectivement en $[\text{J. Kg}^{-1}. \text{K}^{-1}]$ ou $[\text{J. mol}^{-1}. \text{K}^{-1}]$. Elle peut être à pression constante (C_p) ou à volume constant (C_v)

dT : l'accroissement de température.

Signe de Q

$\delta Q < 0$ le système libère de la chaleur ; la réaction est **exothermique** (ex NaOH dans l'eau).

$\delta Q > 0$ le système gagne de la chaleur ; la réaction est **endothermique** (ex : 3 KNO dans l'eau).

$\delta Q = 0$ pas d'échange avec l'extérieur ; la réaction est **athermique** (équilibre d'estérification).

I.9.1.2. Changement d'état de la matière

B. Chaleur latente

On définit dans ce cas **la chaleur latente** de changement d'état qui représente La quantité de chaleur nécessaire pour qu'une quantité de matière puisse changer son état physique à une température constante. Elle est proportionnelle à la quantité de matière (masse ou nombre de moles) et la valeur de la chaleur latente liée à ce changement d'état physique.

$$Q = nL \quad \text{ou} \quad Q = mL \quad (\text{I.2})$$

Où L représente la chaleur de changement d'état en J.mol^{-1} et n le nombre de moles transformées.

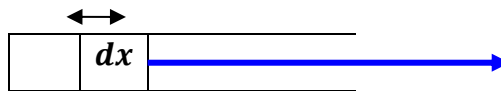
Pour chaque type de matière, il existe trois types de chaleurs latentes liées aux six changements d'état physiques (**Ls, Lv et Lf**). Où Ls, Lv ou Lf : est la chaleur massique ou molaire associée respectivement à une sublimation, vaporisation ou fusion.

I.9.2. Echange d'énergie d'un système thermomécanique (Le travail mécanique de la pression extérieure)

Un système qui subit des transformations thermomécaniques échange avec le milieu extérieur des énergies de type calorifique (chaleur) et mécanique (travail des forces de pression).

Le travail est une autre forme d'énergie (énergie mécanique) :

- C'est une énergie exprimée en [J] ou en [cal].
- A l'échelle microscopique ; c'est une énergie échangée de façon ordonnée (grâce au déplacement par exemple d'un piston qui imprime une certaine direction aux atomes.
- Ce n'est pas une fonction d'état



Un travail résultant d'un déplacement de piston

On définit la pression exercée par une force (F) sur la surface (S) du piston par :

$$P = F/S$$

Donc le travail exercé sur ce piston est la force (F) par un déplacement (dx) :

$$W = Fdx = PSdx = PdV \quad (I.3)$$

D'où le travail élémentaire est défini par la relation :

$$\delta W = -P_{\text{ext}} dv \text{ en Joule, si } P_{\text{ext}} \text{ est en Pa et } dv \text{ en m}^3, \delta W \text{ est appelé travail élémentaire}$$

Remarque :

- Le signe (-) est imposé par la convention de signe d'énergie.

- Si le piston se déplace vers la droite ($dV > 0$) et le travail est cédé ou fourni par le système au milieu extérieur donc le travail ($dV < 0$) (négatif). Si le piston se déplace vers la gauche ($dV < 0$) et le travail est reçu par le système du milieu extérieur donc le travail > 0 (positif).

Pour une transformation finie entre l'état initial (1) et l'état final ;(2) est la variation du travail

est

$$W_{12} = - \int_1^2 P dV \quad (\text{I.4})$$

Exemples de calculs

On calcule le travail reçu par un système entre un état initial (P_i, V_i) et un état final (P_f, V_f) états d'équilibres où $P_{\text{syst}} = P_{\text{ext}} = \text{Cst}$.

On parle de transformation isobare si à chaque instant, $P = P_{\text{ext}} = \text{Cst}$

On parle de transformation monobare si pression finale = pression initiale = pression extérieure.

Si une transformation se fait à pression extérieure constante, le travail s'exprime par :

$$W = -P_{\text{ext}} (V_f - V_i) \quad (\text{I.5})$$

Cas général d'une transformation quelconque : $W = - \int_1^2 P dV$ Le résultat dépend de la variation de la pression.

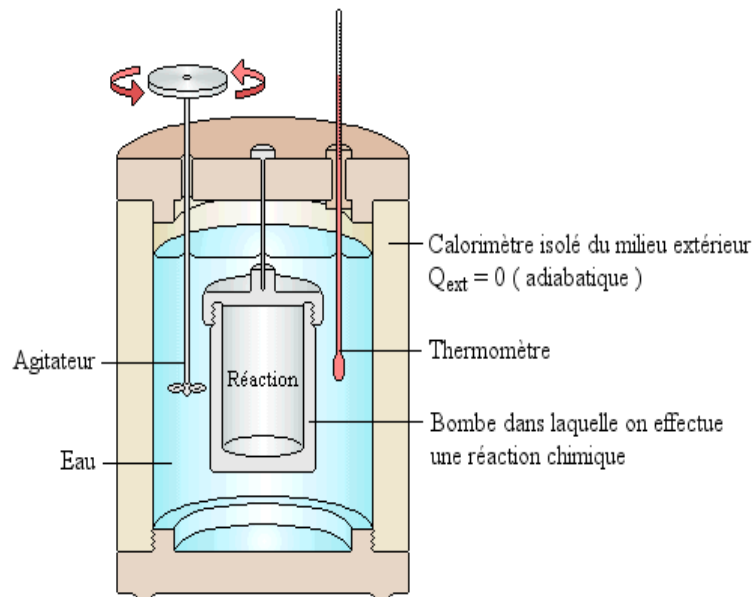
δW – travail élémentaire, Joule

dV – changement du volume du système, m^3

P – pression extérieure, Pa

I.10.1a calorimétrie : Mesure de quantité de chaleur

I.10.1. Dispositif



I.10.2. Principe de calorimétrie

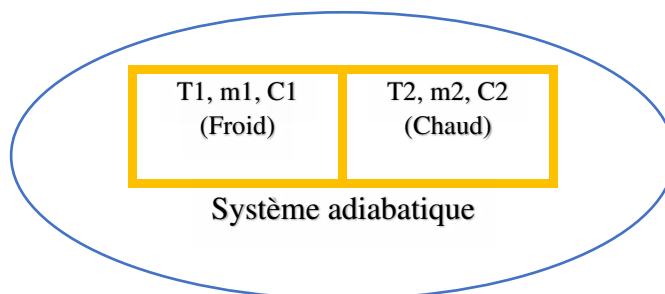
Mettre en contact avec l'eau du calorimètre le système à étudier (corps, réaction).

- On met un réactif dans le calorimètre ; on attend l'équilibre thermique ; on note T_1
- On met le deuxième réactif à la température T_2 ; on attend l'équilibre thermique et on note T_3

peut-être une chaleur absorbée ou cédée selon que le système étudié dégage de la chaleur ou en absorbe. On aura toujours : $Q_{\text{Cédée}} = -Q_{\text{Absorbée}} \Rightarrow Q_{\text{Cédée}} + Q_{\text{Absorbée}} = 0$

Les conditions adiabatiques : $\sum$ quantités de chaleur échangées = 0. On en déduit après calcul la capacité calorifique du calorimètre ou sa masse équivalente en eau.

Exemple : Si le système est adiabatiquement isolé du milieu extérieur on aura :



Un système isolé adiabatiquement du milieu extérieur : $\Sigma Q = 0$

$$\Rightarrow Q_1 + Q_2 = 0$$

$$\Rightarrow m_1 C_1 \int_{T_1}^{T_f} dT + m_2 C_2 \int_{T_2}^{T_f} dT = 0$$

$$\Rightarrow m_1 C_1 (T_f - T_1) + m_2 C_2 (T_f - T_2)$$

$$T_f = T_{eq} = \frac{m_1 C_1 T_1 + m_2 C_2 T_2}{m_1 C_1 + m_2 C_2}$$

$$T_f = T_{eq} = \frac{m_1 C_1 T_1 + m_2 C_2 T_2}{m_1 C_1 + m_2 C_2} \quad (\text{I.6})$$

I.10.3. Objectifs

Les enthalpies de réaction sont parfois mesurables directement par calorimétrie en effectuant la réaction dans un dispositif isolé thermiquement de l'extérieur appelé calorimètre. On utilise aussi le calorimètre pour déterminer la capacité calorifique d'un corps.

I.10.4. Définition de la capacité calorifique

La capacité calorifique est la quantité de chaleur qu'il faut fournir pour élever de un (01) degré la température d'une substance.

Application : On mélange 20 g d'eau à 20°C et 40 g d'eau à 60°C. Calculer la température d'équilibre si on considère que le mélange est un système adiabatique.

$$T_f = T_{eq} = \frac{m_1 C_1 T_1 + m_2 C_2 T_2}{m_1 C_1 + m_2 C_2}$$

$$C_1 = C_2$$

$$T_f = T_{eq} = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2}$$

$$T_f = T_{eq} = \frac{20 \times 20 + 40 \times 40}{20 + 40}$$

I.11. Représentations graphiques des évolutions du système

Les variations d'état du système à la suite d'une transformation sont représentées dans divers diagrammes permettant ainsi de suivre l'évolution du système. On utilise ainsi les diagrammes suivants : diagramme de Clapeyron (P, V).

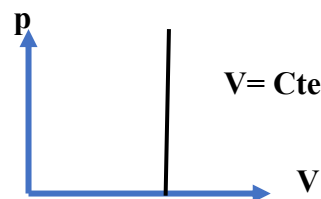
Dans les figures ci-dessous, on représente le diagramme le plus utilisé Clapeyron

On distingue différents types de transformations ou évolutions suite à un échange d'énergie du système avec le milieu extérieur. Ces évolutions sont facilement représentées dans ces diagrammes par des droites verticales ou horizontales, à savoir :

- Une transformation isochore ($V = \text{constante}$)
- Une transformation isobare ($P = \text{constante}$)
- Une transformation isotherme ($T = \text{constante}$)
- Une transformation isentropique (adiabatique) ($S = \text{constante}$) ou ($Q = \text{constante}$)

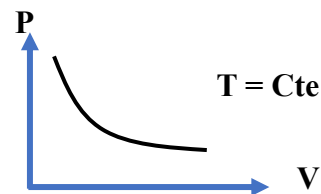
1) $V = \text{Cte}$, processus isochore

$$W_{12} = 0$$



2) $P = \text{Cte}$, processus isobare

$$W_{12} = - \int_1^2 P dV = P(V_1 - V_2)$$



3) $T = \text{Cte}$: processus isotherme

$$W_{12} = - \int_1^2 P dV$$

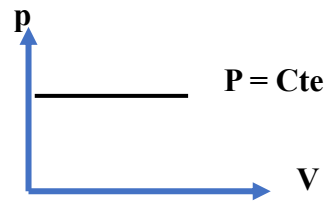
$P \neq \text{constante}$; gaz parfait

$$PV = \frac{nRT}{V} \Rightarrow W_{12} = -nRT \int_1^2 \frac{dV}{V}$$

$$W_{12} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\text{On a: } P_1 V_1 = nRT_1 ; P_2 V_2 = nRT_2$$

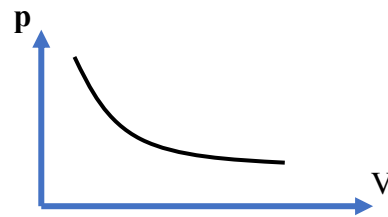
$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1} \Rightarrow W_{12} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$



4) $dQ = 0$: processus adiabatique

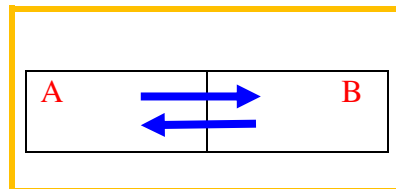
$$\Delta U = C_v(T_1 - T_2)$$

$$Q = 0$$



I.12. Principe zéro (équilibre thermique)

Soit deux systèmes A et B séparés par une paroi diathermique. L'ensemble A+B étant adiabatiquement isolé du milieu extérieur.



Si les états initiaux des deux systèmes mis en contact étaient différents, il se produirait un échange de chaleur entre eux. Au bout d'un certain temps, on n'observe plus d'échange de chaleur entre ces deux systèmes : on dit qu'ils sont en équilibre thermique. Ceci nous permet de postuler l'existence d'un paramètre intensif d'état appelé température. Cette dernière prend la même valeur pour les deux systèmes lorsque l'équilibre thermique est atteint.

Donc, le principe zéro peut s'énoncer comme suit :

« Deux systèmes en équilibre thermique avec un troisième, sont en équilibre entre eux ».

I.13. Model du gaz parfait

Le gaz parfait est un modèle théorique basé sur les hypothèses suivantes :

- Il n'existe pas d'interaction entre les molécules (molécules éloignées).
- Les molécules sont assimilées à des masses ponctuelles.
- Les chocs entre les molécules ou contre les parois du récipient sont parfaitement élastiques.

Le comportement du gaz parfait est décrit par la relation : $PV = nRT$; P : pression du gaz ;

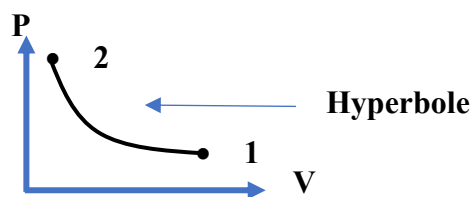
V : volume occupé par le gaz ; n : nombre de mole de gaz ; T : température en Kelvin ;

R : constante = $0.082 \text{ l.atm.mol}^{-1}\text{K}^{-1} = 8.314 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1} = 1.987 \text{ cal.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

I.13.1. Loi de Boyle Mariote

En 1662, Robert Boyle et Edme Mariotte ont montré que le produit de la pression P d'un gaz par son volume V ne dépend que de la température. Elle a été énoncée comme suit ;

A température constante ($T=\text{constante}$) la pression (P) et le volume (V) sont inversement proportionnels : $P = A(\text{const}) \frac{1}{V}$

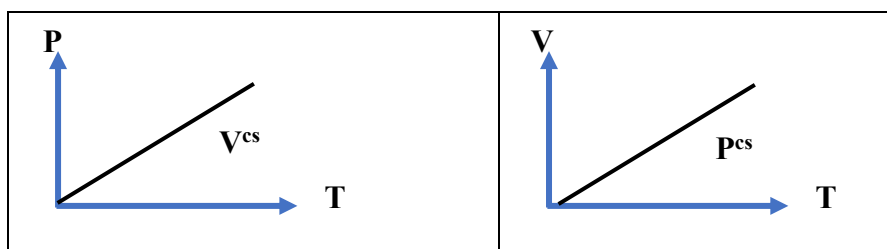


Pour une masse d'un gaz et pour différentes pressions (P_1 et P_2) et de volumes (V_1 et V_2) et à température constante, on aura :

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 = K_1 \quad (\text{I.7})$$

I.13.2. Loi de Gay – Lussac et Charles

En 1800, Louis Joseph Gay-Lussac et Charle ont prouvé que ; A volume constant ($V=\text{constante}$), la pression d'un gaz est proportionnelle à la température et à pression constante ($P=\text{constante}$) le volume d'un gaz est proportionnel à la température.



Pour une masse d'un gaz à différentes températures (T_1 et T_2) et de volumes (V_1 et V_2),

on aura :

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = K_2 \text{ à } P \text{ et } n \text{ constant} \quad (\text{I.8})$$

Une conséquence de la loi de Gay-Lussac-Charles est pour une masse donnée de gaz à volume constant, la pression P du gaz est directement proportionnelle à sa température absolue T on aura :

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} = K_3 \text{ à } V \text{ et } n \text{ constant} \quad (\text{I.9})$$

CHAPITRE 2 : Premier Principe de la thermodynamique

II.1. Le 1^{er} principe de la thermodynamique

Le premier principe de la thermodynamique dit aussi principe de conservation d'énergie stipule que :

- L'énergie du système se conserve en cours des transformations du système (c'est-à dire, ne se dégrade pas).
- L'énergie du système est seulement transformée d'une forme d'énergie en une autre forme (équivalence des formes d'énergie).
- La variation d'énergie interne du système en cours d'une transformation est égale à la somme algébrique des énergies échangées $\Delta U = W + Q$.
- L'énergie interne du système varie donc pendant la transformation entre l'état (1) et l'état (2) : $\Delta U = (U_2 - U_1)$
- L'énergie d'un système isolé reste constante $\Delta U = (0)$

Si la transformation est élémentaire (infinitésimale) : $dU = (\delta w + \delta Q)$

dU : est une différentielle totale **exacte** alors que δw et δQ ne le sont pas en général (en utilise alors δ au lieu de d)

II.1.1. Enoncé du 1er principe de la thermodynamique

« La variation de l'énergie interne d'un système fermé lors d'une transformation est égale à la somme algébrique du travail W et de la quantité de chaleur échangée Q avec le milieu extérieur ».

- La variation ΔU de cette fonction pour passer d'un état A à l'état B ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système et pas du chemin parcouru (figure 1).
- Le premier principe de la thermodynamique exprime la conservation de l'énergie du système.
- En d'autres termes, l'énergie interne est une fonction d'état, sa variation ne dépend pas du chemin suivi par la transformation.

II.1.2. Expression mathématique du 1^{er} Principe

$\Delta U = (U_2 - U_1) = W + Q$ U : est fonction d'état, alors que W et Q ne le sont pas en général. L'énoncé du premier principe, indique que la somme : $[W(\text{travail}) + Q(\text{chaleur})]$ ne dépend que des états initial et final. W et Q sont des fonctions de passage (ou de transfert) entre les états 1 et 2. Soient : W_{12} et Q_{12} .

Le premier principe traduit une conservation d'énergie au cours d'une transformation. Ainsi, la somme $(W+Q)$ est constante quel que soit la nature de la transformation :

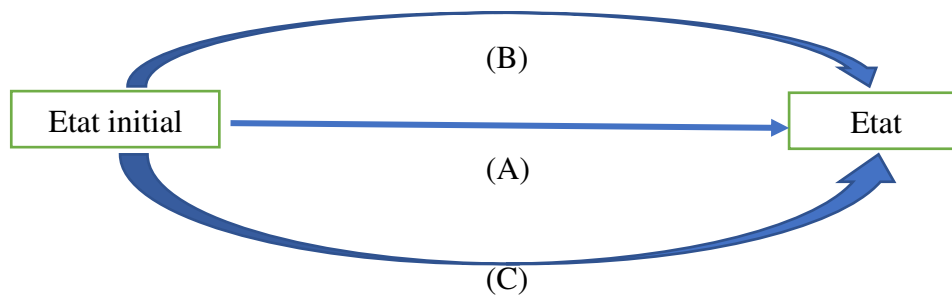


Figure 1. Chemin type parcouru lors d'une transformation.

On a: $W_A + Q_A = W_B + Q_B = W_C + Q_C = \text{Cst} = U_2 - U_1 = \Delta U$

Convention du signe :

Si $\Delta U > 0$: le système reçoit de l'énergie, et si $\Delta U < 0$ le système cède de l'énergie. De même pour W et Q .

Cas particuliers :

- **Système isolé** : le système n'échange pas de travail et chaleur avec le milieu extérieur d'où : $Q = 0$ et $W = 0$, en conséquence $\Delta U = W + Q = 0$. L'énergie interne d'un système isolé est constante (principe de conservation) et W et Q sont deux grandeurs de même nature en d'autres termes elle ont la même unité ; le joule ou la calorie.

- **Transformation cyclique** : le système subit une série de transformations qui le ramène à son état initial : $U_2 = U_1$ donc $\Delta U = U_1 - U_1 = 0$

$\Rightarrow \Delta U = W + Q$ et $W = -Q$ (principe de l'équivalence)

II.2. Application du premier principe aux réactions chimiques

II. 2. 1. Réaction à volume constant

Une réaction a lieu à volume constant si :

- Elle est réalisée dans une enceinte fermée (réacteur clos) ;
- Le volume des produits, est le même que celui des réactifs (réactions entre solide et/ou liquide).

Si de plus la transformation est réversible, on a à tout moment : $P_{ext} = P_{int} = P$ (P_{int} : pression intérieure c-à-d celle du gaz), ainsi $\delta w = -PdV$

Dans le cas d'une transformation isochore ($dV = 0$) :

$$\delta w = -PdV = 0 \text{ et } dU = \delta Q \quad (\text{II. 1})$$

Il en résulte que, la variation d'énergie interne du système : $\Delta U = U_2 - U_1 = Q$; dans ce cas Q est une fonction d'état, elle ne dépend que de l'état initial et de l'état final

Convention de signe :

- $Q < 0$: réaction exothermique (le système dégage de la chaleur).
- $Q > 0$: réaction endothermique (le système absorbe de la chaleur).
- $Q = 0$: réaction athermique (pas d'absorption ou dégagement de chaleur).

Remarque : Dans ce cas, la chaleur échangée est une chaleur à volume constant (Q_V), égale à la variation de l'énergie interne du système : $\Delta U = Q_V$.

II.2.2. Réaction à pression constante « Enthalpie de réaction »

Une réaction a lieu à pression constante si

- Elle est réalisée sous une pression extérieure constante (exemple : sous la pression atmosphérique à l'air libre). Dans ce cas, la chaleur échangée est une chaleur à pression constante Q_P .

Pour une transformation isobare, d'un état 1 à un état 2, le travail total :

$$W_{12} = - \int_1^2 PdV = P(V_2 - V_1)$$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q = -P(V_2 - V_1) + Q_p$$

$$Q_p = \Delta U + P(V_2 - V_1) = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1) = U_2 - U_1 + PV_2 - PV_1$$

$$\Rightarrow Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) \dots\dots\dots (1)$$

Dans ce cas Q_p ne dépend que de l'état initial et de l'état final. Q_p est égale à la somme d'une fonction d'état. $H = U + PV$; appelée Enthalpie soit :

$$(1) \Rightarrow Q_p = (H_2 - H_1) = \Delta H \text{ (avec } \Delta H \text{ enthalpie de réaction)} \quad (\text{II. 2})$$

- C'est une énergie exprimée en [Joules] ou en [calories]
- C'est aussi une fonction d'état, comme l'énergie interne.

Convention de signe :

- $Q < 0$: réaction exothermique (le système dégage de la chaleur) ;
- $Q > 0$: réaction endothermique (le système absorbe de la chaleur) ;
- $Q = 0$: réaction athermique (pas d'absorption ou dégagement de chaleur).

II.2.3. Relation entre Q_v et Q_p

Considérons une réaction chimique entre gaz parfait, supposée totale, effectuée à la température T et symbolisée par $(aA + bB)_{\text{Reactifs}} \rightarrow (cC + dD)_{\text{Produits}}$

Avec (a, b, c, d) sont les coefficients stœchiométriques (A, B, C, D) les constitutions gazeuses

Etat initial : a Nombre de mole de **A**

Etat final : c Nombre de mole de **C**

b Nombre de mole de **B**

d Nombre de mole de **D**

- **Réaction à volume constant :** $\Delta U = Q_v = mC_v\Delta T$
- **Réaction à pression constante :** $\Delta U = -P(V_2 - V_1) + Q_p$ ou bien $\Rightarrow Q_p = \Delta H$

D'après la loi de Joule, l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température et par conséquent :

$$Q_v = -P\Delta V + Q_p \quad (\text{II. 2})$$

et pour un gaz parfait $PV = nRT$ d'où $P\Delta V = RT\Delta n$

$$\Delta n = \sum(a + b) - \sum(c + d)$$

$$\Rightarrow Q_v = -RT\Delta n + Q_p \quad (\text{II. 3})$$

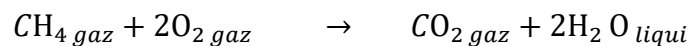
$$\Rightarrow \Delta H = \Delta U + RT\Delta n \quad (\text{II. 4})$$

R: constante des gaz parfaits égale à $8.34 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} = 1.987 \text{ Cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} = 0.082 \text{ l.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Remarque : Dans le cas où des constituants solides et liquides, interviennent dans la réaction

$$\Delta n = \Delta V_{\text{gaz}}$$

Exemple : La combustion du méthane dégage, à volume constant, 2000 Kj à 25°C . Déduire l'enthalpie de réaction. On a :



$$= -RT\Delta n + Q_p \Rightarrow Q_p = RT\Delta n + Q_v = \Delta H$$

$$Q_v = -2000 \text{ Kj} ; \Delta n = 1 - 3 = -2$$

$$Q_p = -2 \times 106 + (-2) \times 8.314 \times 298 = -1995044,856 \text{ joule}$$

Convention du signe :

- Si la réaction produit de la chaleur, elle est **exothermique** : $Q_v < 0$
- Si la réaction absorbe de la chaleur, elle est **endothermique** : $Q_v > 0$

II.2.4. Relation entre Cp et Cv (relation de MAYER) :

Sachant que : $H = U + PV \Rightarrow dH = dU + d(PV)$ et $PV = nRT$

Donc on aura : $dH = dU + nRTdT$

D'où : $nc_p dT = nc_v dT + nRdT$ Donc : On aura la relation de MAYER :

$$c_p - c_v = R \quad (\text{II. 5})$$

(C_p et C_v : chaleur molaire)

On définit le rapport :

$$\frac{C_p}{C_v}$$

appelé coefficient de **Desormes**

Remarque :

Considérons n moles (ou m grammes) d'un corps. Selon les unités de capacités thermiques, on peut définir :

- C_p : Capacité calorifique totale ($J.K^{-1}$) ;
- c_p : Capacité calorifique molaire ($J.mol^{-1}.K^{-1}$) ;
- $\hat{c}_p$: Capacité calorifique massique ($J.g^{-1}.K^{-1}$) ;

Elles sont reliées par la relation suivante : $C_p = nc_p = m\hat{c}_p$, idem pour C_v .

II.3. Application du 1er principe aux gaz parfaits

II.3.1. Application aux transformations de base

D'après la loi de Joule, pour le gaz parfait, $U = f(T)$, alors si $T = \text{constante} \Rightarrow U = \text{constante}$; d'où : $\Delta U = 0$. Premier principe : $W + Q = \Delta U = 0 \Rightarrow Q = -W$.

II.3.1.1. Transformation isochore

Pour une transformation isochore : $\delta w = 0$, d'où : $dU = \delta Q_v$, Q_v : chaleur à volume constant.

Or on a : $\delta Q_v = nC_v dT$, C_v : chaleur molaire du gaz. $\Rightarrow dU = nC_v dT$, d'où :

$$\Delta U = nC_v dT = nC_v (T_2 - T_1) \text{ Puisque } \Delta U \text{ ne dépend pas de la nature de la transformation,}$$

L'expression précédente ($\Delta U = nC_v (T_2 - T_1)$) est alors valable pour tout type de transformation de gaz parfait.

II.3.1.2. Transformation isobare

Dans ce cas : $P = \text{constante} \Rightarrow W = -P(V_2 - V_1)$, d'où $(\Delta U - P(V_2 - V_1) + Q_p$

$$\Rightarrow Q_p = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1) \Rightarrow Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1).$$

On constate que Q_p s'écrit comme une différence d'une fonction d'état ($U + PV$). Cette fonction est appelée Enthalpie notée H .

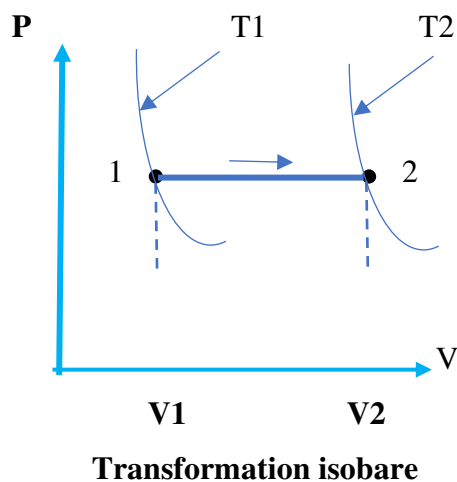
II.4. Transformations isobare, isochore, isotherme et adiabatique Représentation dans un diagramme de CLAPEYRON (P, V) et calcul de W , Q , ΔU et ΔH .

II.4.1. Transformation isobare ($P = \text{cste}$)

Soit un gaz supposé parfait et enfermé dans une enceinte à volume déformable, il subit une transformation à pression constante

$$\text{Etat initial } (T_1, V_1, P_1) \rightarrow P_1 V_1 = nRT_1 \quad \text{Etat final } (T_2, V_2, P_2) \rightarrow P_2 V_2 = nRT_2$$

Puisque : $P = \text{cste}$ donc ; $dP = 0$ et $P_1 = P_2$, on aura : $\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$



- Calcul du travail (W) :

$$W_{12} = - \int_1^2 P dV = -P \int_1^2 dV = -P (V_2 - V_1)$$

$$W_{12} = -P(V_2 - V_1) = -(PV_2 - PV_1) = -(nRT_2 - nRT_1)$$

$$W_{12} = -nR(T_2 - T_1)$$

(II. 6)

- Calcul de quantité de chaleur (Q) :

$$Q_{12} = \Delta H = Q_P = nC_P(T_2 - T_1)$$

- Calcul de l'énergie interne et l'enthalpie :

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W_{12} + Q_{12}$$

$$= Q_V = n c_V (T_2 - T_1) \quad \text{et} \quad \Delta H = Q_P = n c_P (T_2 - T_1) \Delta U \quad (\text{II. 6})$$

$$W_{12} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (\text{II. 7})$$

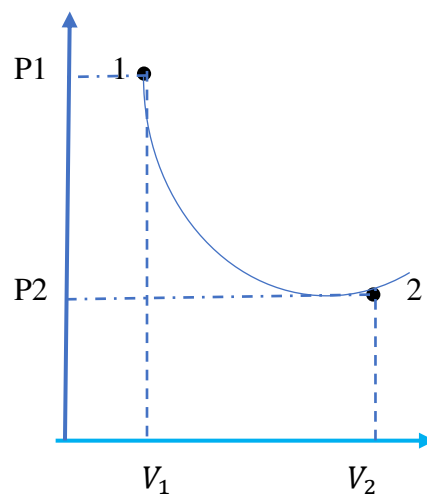
II.4.2. Transformation isotherme (T= cste)

Soit un gaz supposé parfait qui subit une transformation à température constante.

Etat initial (T_1, V_1, P_1)

Etat final (T_2, V_2, P_2)

Avec : $T_1 = T_2$; donc : $P_1 V_1 = P_2 V_2 = \dots P_n V_n = PV = \text{cste}$



Transformation isotherme

- **Calcul du travail (W) :**

$$W_{12} = - \int_1^2 P dV = - \int_1^2 nRT \frac{dV}{V} = -nRT \int_1^2 \frac{dV}{V} \quad (\text{II. 8})$$

- **Calcul de quantité de chaleur :**

$T = \text{cste}$; $U = f(T)$; donc $\Delta U = 0$

$$\Delta U = W_{12} + Q_{12} = 0$$

$$\Rightarrow Q_{12} = -W_{12} = +nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{P_2}{P_1} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (\text{II.9})$$

- **Calcul de l'énergie interne et l'enthalpie :**

$$\Delta U = 0 \quad \text{car} \quad \Delta U = f(T)$$

$$\Delta H = 0 \quad \text{car} \quad \Delta H = f(T)$$

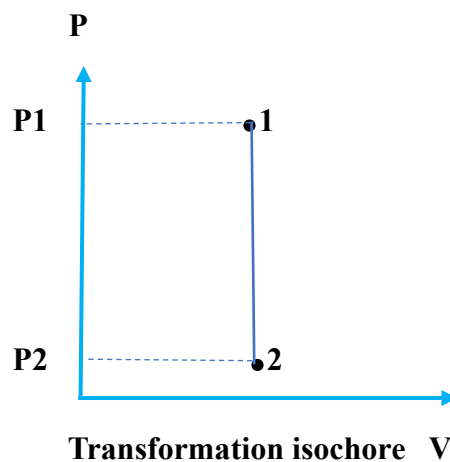
II.4.3. Transformation isochore (V= cste)

Soit un gaz supposé parfait et enfermé dans une enceinte rigide non déformable ($dV=0$).

L'équation d'état d'un gaz parfait : $PV = nRT$; donc

$$\text{Etat initial} \rightarrow P_1 V_1 = nRT_1 \quad \text{Etat final} \rightarrow P_2 V_2 = nRT_2$$

Puisque (**V= cste**) donc $dV = 0$; ($V_1 = V_2$) on aura: $P_1 T_2 = P_2 T_1$



- **Calcul du travail (W) :**

$$dw = -PdV \Rightarrow W_{12} = - \int_1^2 PdV = 0 \Rightarrow W_{12} = 0 \quad (\text{II.10})$$

- **Calcul de quantité de chaleur :**

$$dU = dQ + dW$$

$$\Delta U = W_{12} + Q_{12} = U_2 - U_1 = mC_V(T_2 - T_1)$$

$$\text{Donc : } Q_{12} = mC_V \Delta T = Q_v \quad (\text{II.11})$$

- Calcul de l'énergie interne et l'enthalpie :

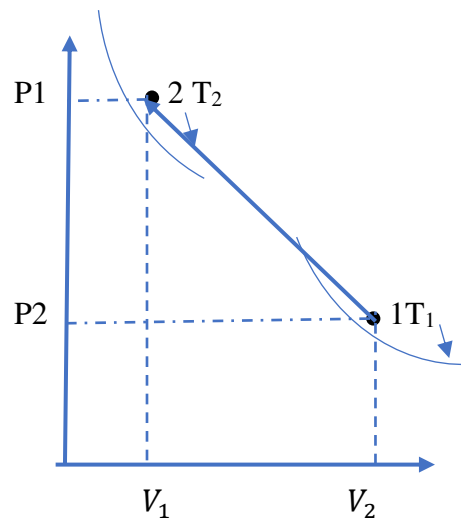
$$\Delta U = W_{12} + Q_{12} = mc_V(T_2 - T_1) = Q_v \quad (\text{II.12})$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = mc_p(T_2 - T_1) = Q_p \quad (\text{II.13})$$

II. 4.4. Transformation adiabatique réversible ($dQ = 0$)

Soit un gaz supposé parfait qui subit une transformation adiabatique (isentropique) c'est-à-dire sans changement de quantité de chaleur.

Etat initial (T_1, V_1, P_1) → **Etat final** (T_2, V_2, P_2)



Transformation isotherme

La transformation adiabatique est caractérisée par : $dQ = 0$ il en résulte $dU = -PdV$

$$\Rightarrow nC_V dT = -PdV \Leftrightarrow nC_V dT + PdV = 0 \dots\dots\dots (1)$$

On a aussi $C_P - C_V = R$ et $\frac{C_P}{C_V} = \gamma$, on tire $C_P = R + C_V$

et on remplace dans l'expression de gamma : $\gamma = \frac{R+C_V}{C_V} \Rightarrow \gamma = \frac{R}{C_V} + 1$

$$\Rightarrow C_V = \frac{R}{\gamma-1} \dots\dots\dots (2)$$

Par suite (1) et (2) $\Rightarrow n \frac{R}{\gamma-1} dT + PdV = 0 \dots\dots\dots (3)$

et pour un gaz parfait : $PV = nRT$ d'où : $d(PV) = nRdT \Leftrightarrow PdV + VdP = nRdT \dots\dots(4)$

(3) et (4) $\Rightarrow \frac{1}{\gamma-1} (PdV + VdP) + PdV = 0 \Rightarrow PdV + VdP + \gamma PdV - PdV = 0$

$\Rightarrow VdP + \gamma PdV = 0 \Rightarrow \frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$ C'est la différentielle logarithmique de la relation

$$PV^\gamma = \text{Cst}$$

Donc on aura cette formule qui décrit l'équation d'état des adiabatiques, appelée aussi la formule de LAPLACE :

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma = \text{Cst} \quad (\text{II.14})$$

➤ On peut aussi décrire l'équation d'état des adiabatiques en fonction de température et volume ainsi que température en fonction de pression :

On a : $PV = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{V}$

On a aussi : $\frac{P_2}{P_1} = \frac{V_1^\gamma}{V_2^\gamma} \Leftrightarrow \frac{nRT_2}{V_2} V_2^\gamma = \frac{nRT_1}{V_1} V_1^\gamma$

Donc : $T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1} = \text{Cst} \quad (\text{II.15})$

Ou bien : $PV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{P}$ et : $\frac{P_2}{P_1} = \frac{V_1^\gamma}{V_2^\gamma}$

$P_2 (nR)^\gamma \frac{T_2^\gamma}{P_2^\gamma} = P_1 (nR)^\gamma \frac{T_1^\gamma}{P_1^\gamma}$ Donc : $P_2^{1-\gamma} T_2^\gamma = P_1^{1-\gamma} T_1^\gamma = \text{Cst} \quad (\text{II.16})$

• Calcul du travail :

1. A partir de l'expression du premier principe

$W_{12} = - \int_1^2 PdV$ on a : $dU = dQ + dW$; $dQ = 0$

Donc : $dW = dU = nc_V dT$

$\Rightarrow W_{12} = \int_1^2 dU = \int_1^2 nc_V dT = nc_V \int_1^2 dT = nc_V \Delta T$

On a : $c_P - c_V = R$ et $\frac{c_P}{c_V} = \gamma$ et d'autre part $c_V = \frac{R}{\gamma-1}$

$$\Rightarrow W_{12} = n \frac{R}{\gamma-1} (T_2 - T_1) = \frac{1}{\gamma-1} (nRT_2 - nRT_1) \text{ et } PV = nRT$$

Donc :

$$W_{12} = \frac{1}{\gamma-1} (P_2 V_2 - P_1 V_1) \quad (\text{II.17})$$

2. A partir de l'expression intégrale

$$\begin{aligned} W_{12} &= - \int_1^2 P dV \text{ et } PV^\gamma = \text{Cst} = A \Rightarrow P = \frac{A}{V^\gamma} \Rightarrow W_{12} = - \int_1^2 \frac{A}{V^\gamma} dV = A \int_1^2 \frac{dv}{V^\gamma} \\ &= -A \left[\frac{1}{\gamma-1} V^{1-\gamma} \right] = -\frac{A}{\gamma-1} [V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}] = \frac{1}{\gamma-1} [AV_1^{1-\gamma} - AV_2^{1-\gamma}] \\ &= \frac{1}{\gamma-1} [P_1 V_1^\gamma V_1^{1-\gamma} - P_2 V_2^\gamma V_2^{1-\gamma}] = \frac{1}{\gamma-1} [P_1 V_1 - P_2 V_2] \end{aligned}$$

Donc :

$$W_{12} = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{1-\gamma} \quad (\text{II.18})$$

• Calcul de la quantité de chaleur :

La transformation est adiabatique, donc pas de variation de la quantité de chaleur.

$$Q_{12} = 0 \quad (\text{II.19})$$

• Calcul de l'énergie interne et l'enthalpie :

$$\Delta U = W_{12} = n c_V (T_2 - T_1)$$

$$\Delta H = Q_p = n c_P (T_2 - T_1)$$

On a : $\frac{c_P}{c_V} = \gamma$; alors $c_P = \gamma c_V$

Donc : $\Delta H = Q_p = n \gamma c_V (T_2 - T_1)$

$$\Rightarrow \Delta H = \gamma \Delta U \quad (\text{II.21})$$

Remarques :

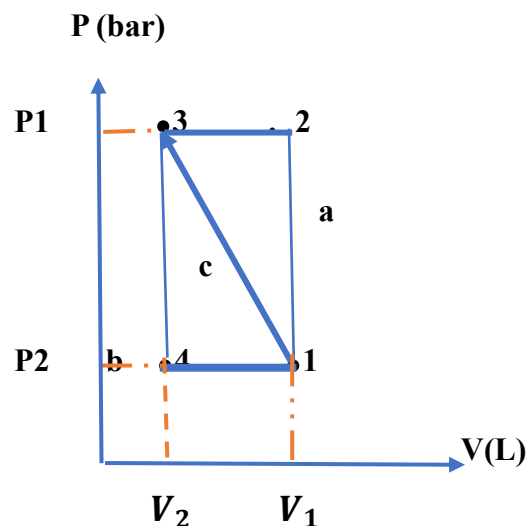
1. La variation de l'énergie interne et de l'enthalpie est nulle dans trois cas particuliers :
 - pour un système isolé ($W = 0$ et $Q = 0$)
 - pour un cycle
 - pour une transformation isotherme.
2. la capacité calorifique à pression constante (c_P) et à volume constant (c_V) dépendent généralement de la température : $c_P = c_P(T)$ et $c_V = c_V(T)$, d'où les expressions de ΔU et ΔH pour un gaz parfait : $\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} c_V dT$ et $\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} c_P dT$
3. pour le 1^{ère} principe : $dU = \delta Q + \delta W$; $\Delta U = W + Q$
4. $W_{12} = - \int_1^2 P dV$ (Réversible)
5. Gaz Parfait : $U = f(T)$; $dU = nc_V dT$; $dH = nc_P dT$

Application :

Un mélange (air-essence) subit une transformation de l'état (1) à l'état (2) suivant trois chemins différents (a, b et c) avec : La 1^{ère} transformation est isochore puis isobare (chemin a), la 2^{ème} est isobare puis isochore (chemin b) et la 3^{ème} est telle que $PV = \text{cst}$ (chemin c). Etat (1) : $P_1 = 1$ bar ; $V_1 = 3$ l Etat (2) : $P_2 = 3$ bars ; $V_2 = 1$ l

- 1- Représenter les trois transformations en coordonnées de Clapeyron.
- 2- Calculer entre l'état (1) et l'état (2).
- 3- Calculer le travail dans les trois cas et déduisez les chaleurs échangées ; sont-elles reçues ou cédées par le système ?

Solution :



2- ΔU :

ΔU : ne dépend pas du chemin suivi car c'est une fonction d'état ; donc :

$$\Delta U = \Delta Q = nc_p \Delta T = 0j$$

3- Calcul des travaux au cours des trois chemins (a, b et c)

- **Pour le chemin (a) :**

$$W_a = W_{1-2} + W_{2-3} = -P_2(V_2 - V_1)$$

$$W_{1-2} \text{ (Isochore) et } W_{2-3} \text{ (isobare)}$$

$$\text{Donc : } W_a = -P_2(V_2 - V_1) = 3.10^5 (3-1) 10^{-3}$$

$$W_a = 600 \text{ joul}$$

- **Pour le chemin (b) :**

$$W_b = W_{1-4} + W_{4-3} = -P_1(V_2 - V_1)$$

$$W_{4-3} = 0 \text{ (Isochore)}$$

$$\text{Donc : } W_b = W_{1-4} = -P_1(V_2 - V_1) = P_1(V_1 - V_2) = 10^5 (3-1) 10^{-3}$$

$$W_b = 200 \text{ joul}$$

- **Pour le chemin (c) :**

$$W_c = - \int_1^2 P dV = - \int_1^2 nRT \frac{dV}{V} = -nRT \int_1^2 \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} == P_1 V_1 \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$W_c = 10^5.3.10^{-3} \ln 3 = 227 \text{ joul}$$

4-Les quantités de chaleur pour les chemins a, b et c :

Puisque : $\Delta U = 0$ donc ; $W = -Q$

$$Q_a = -600 \text{ joul} < 0 \quad ; Q_b = -200 \text{ joul} < 0 \quad ; Q_c = -227 \text{ joul} < 0$$

Remarque :

D'après cet exercice, on prouve qu'effectivement la variation de l'énergie interne est une fonction d'état qui ne dépend que de l'état initial et l'état final, par contre le travail et la quantité de chaleur ne sont pas des fonctions d'état qui dépend réellement du chemin suivi.

Chapitre III : Thermochimie Application du 1er principe à la chimie

III.1. Introduction

La thermochimie est l'application du premier principe aux réactions chimiques isothermes et isobares. Le fondement de la thermochimie est l'équation $Q_p = \Delta H$, qui fournit une fonction d'état mesurable expérimentalement, reliée à l'énergie du système. Elle étudie la capacité qu'ont les molécules d'emmagasiner de l'énergie et de l'échanger avec d'autres molécules dans les processus physiques, ainsi que la production ou l'absorption d'énergie au cours des réactions physiques et chimiques. Puisque H ne dépend que des état initial et final, on pourra calculer ΔH pour n'importe quelle réaction, simplement en construisant un chemin de l'état initial à l'état final composé d'étapes élémentaires pour lesquelles le changement d'enthalpie est connu.

Exemple :

$$\Delta U = W + Q$$

$$\Delta U = -P(V_2 - V_1) + Q_p (U_2 - U_1) = -P(V_2 - V_1) + Q$$

$$\Rightarrow Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1). \quad (\text{III.1})$$

On constate que Q_p s'écrit comme une différence d'une fonction d'état ($U + PV$). Cette fonction est appelée Enthalpie notée H .

$$(\text{La variation de l'enthalpie}). \quad Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (\text{III.2})$$

Cette fonction sert à décrire les effets thermiques qui apparaissent dans les réactions chimiques qui se déroulent à pression constante. L'unité de l'enthalpie est celle de l'unité d'énergie symbolisée par « ue » $1 \text{ ue} = 1 \text{ cal}$

D'autres unités telles que le joule et les multiples sont utilisés de temps à autre ($1 \text{ J} = 10^{-3} \text{ KJ}$, $1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$).

Réaction en phase liquide ou solide, $\Delta V \approx 0$; donc $\Delta H = \Delta U + P\Delta V \Rightarrow \Delta H = \Delta U$

Réaction en phase gaz, $\Delta V \neq 0$; donc $\Delta H = \Delta U + RT\Delta n$ les gaz pris comme parfaits.

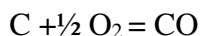
- Quand $\Delta H < 0$, la réaction absorbe de la chaleur. Dans ce cas, elle est **exothermique**.

- Quand $\Delta H > 0$, la réaction dégage de la chaleur et donc elle est **endothermique**.

L'étude des effets thermiques accompagnant les réactions chimiques est **la thermochimie**

Exemple1

L'oxydation du carbone en monoxyde de carbone à 298K et 1atm est de -26,416 cal.



Discuter les valeurs de ΔH et ΔU

Solution:

$$Q_p = \Delta H = -26,416 \text{ cal}$$

$$P\Delta V = \Delta nRT = \frac{1}{2} \times 1,987 \times 298 = 296,063 \text{ cal}$$

$$\Delta U = \Delta H - RT\Delta n = -26,416 - 296,063 = -322,479 \text{ cal.}$$

III.2. Définition thermodynamique d'une réaction chimique

On appelle réaction chimique, du point de vue thermodynamique, la transformation faisant passer un système d'un état initial avec une composition chimique donnée (réactifs) vers un état final formé par de nouveaux composés chimiques (Produits). Une réaction chimique s'écrit sous la forme générale suivante : $a A_{(*)} + b B_{(*)} \rightarrow c C_{(*)} + d D_{(*)}$

- (A, B, C, D) sont des composés chimiques.
- (a, b, c, d) sont les coefficients stœchiométriques indiquant le nombre nécessaire de molécules (de moles)
- (*) le nombre nécessaire de molécules (de moles) et (*) indique s'il s'agit d'un solide (S), liquide (l) ou gaz (g).

Exemple : combustion du méthane : $2\text{C}_2\text{H}_6(g) + 7\text{O}_2(g) \rightarrow 4\text{CO}_2(g) + 6\text{H}_2\text{O}(l)$

Réactifs

produits

III.3. Calcul de l'enthalpie de réaction

- Intérêt : Calcul des installations industrielles...etc.
- Réaction exothermique : il faut éventuellement refroidir le milieu réactionnel pour éviter une explosion ou une détérioration de l'appareillage.
- Réaction endothermique : il faut chauffer le réacteur pour conserver une réaction à une vitesse suffisante.
- En utilisant ΔH , on peut introduire une autre fonction qui permet de prévoir le sens d'évolution de la réaction.
- L'enthalpie d'une réaction peut être, d'une part, déterminée expérimentalement, en calorimétrie (méthode directe), par la mesure de l'effet qui accompagne la réaction. D'autre part, par calcul (méthode indirecte), à partir des grandeurs déjà connues (tables thermodynamique). Notamment : ΔH de formation, de combustion, de liaison...etc.

III.3.1. Etat standard –Enthalpie standard de formation

III.3.1.1. Etat standard ou état de référence

Un corps est à l'état standard (état de référence), s'il est à l'état pur, pris dans son état physique le plus stable sous la pression de 1 atm et une température déterminée, généralement à 298K. L'état standard est distingué par le symbole « ° » lorsqu'une réaction se réalise dans ces conditions (réactifs et produits sont à l'état standard), on parle « d'enthalpie standard de réaction » notée ΔH_R^0

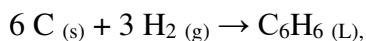
Ainsi, l'enthalpie standard d'une réaction s'écrit : ΔH_T^0 si $T=298K$, on écrit ΔH_{298}^0

Exemple : ΔH_{298}^0 représente la variation d'enthalpie d'une réaction à $T=298\text{ K}$ et sous $P=1\text{atm}$ (105Pa), et les produits et les réactifs étant dans leur état standard à 298 K.

III.3.1.2. Enthalpie standard de formation $\Delta H_f^0(\text{kJ.mol}^{-1})$

L'enthalpie standard de formation ΔH_f^0 d'un composé A est la variation d'enthalpie de la réaction de formation dans les conditions standards : à $P = 1\text{atm}$, de ce composé à partir de ses éléments corps simples pris dans leurs états les plus stables, la température étant généralement 298 K.

Example:



$$\Delta H_R^0(298^\circ\text{K}) = \Delta H_f^0(298^\circ, \text{C}_6\text{H}_6, \text{L})$$

N.B: On a adopté par convention que l'enthalpie de formation des corps simples est nul (exemple : $\Delta H_f^0(\text{O}_2)_{\text{g}} = 0$; $\Delta H_f^0(\text{H}_2)_{\text{g}} = 0$; $\Delta H_f^0(\text{N}_2)_{\text{g}} = 0$; $\Delta H_f^0(\text{Fe})_{\text{s}} = 0$)

III.4. Détermination des enthalpies molaires standard de réaction : loi de HESS (1802-1850)

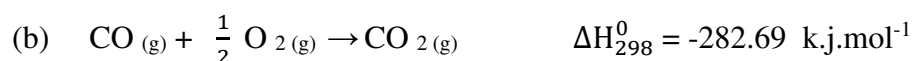
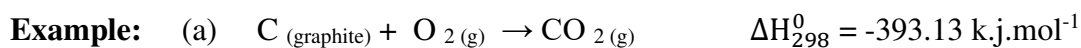
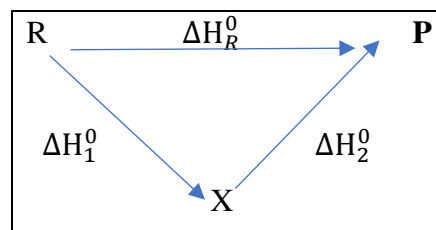
III.4.1. Utilisation des enthalpies de réaction

Si on considère une réaction principale

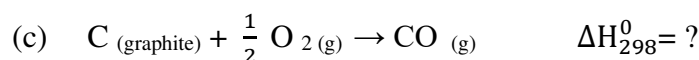
Les réactions secondaires $\text{R} \rightarrow \text{X}$ et $\text{X} \rightarrow \text{P}$

R : Réactifs ; P : Produits ; X : Intermédiaire

$$\Delta H_R^0 = \Delta H_1^0 + \Delta H_2^0$$

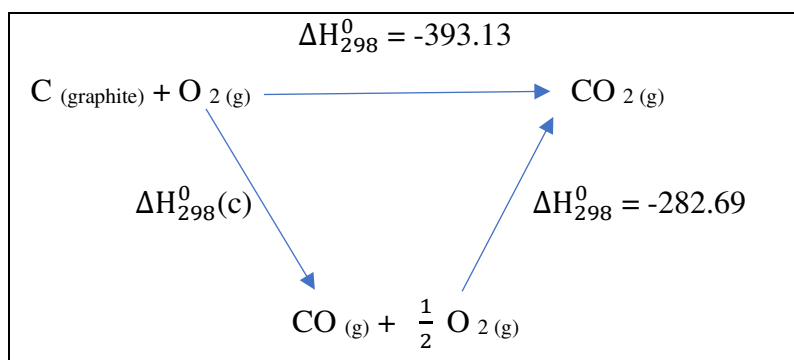


Quelle est l'enthalpie standard de la réaction (c) ?



Remarquons qu'en soustrayant l'équation (a) de l'équation (b), on obtient l'équation (c),

$$\text{Donc : } \Delta H_{298}^0(a) - \Delta H_{298}^0(b) = \Delta H_{298}^0(c)$$



La loi de HESS ou encore le principe de l'état initial et de l'état final, stipule que la variation d'enthalpie d'un système est indépendante du chemin suivi (loi énoncée en 1840).

III.4. 2.Utilisation des enthalpies de formation

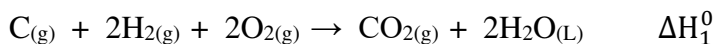
La loi de HESS permet de comparer une réaction en une suite de réaction selon le chemin :

Exemple.1 :

On veut calculer ΔH_R^0 de la réaction suivante en utilisant d'autres réactions chimiques :

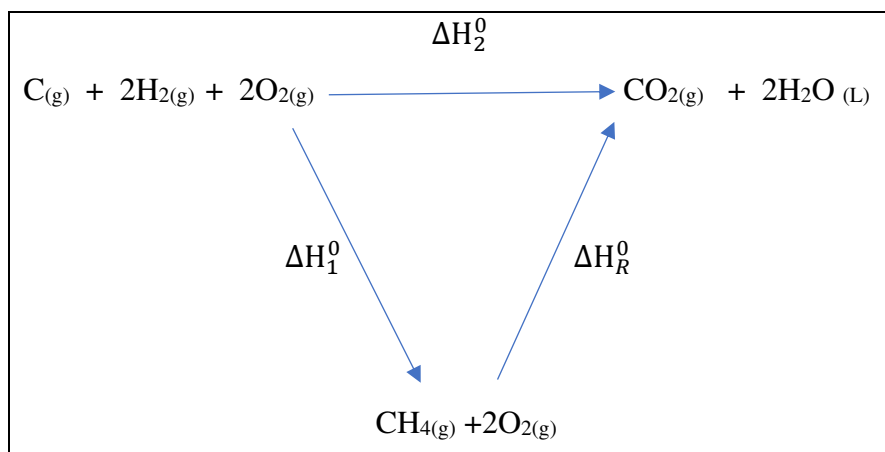


Sachant que:



En utilisant les trois réactions, on aura :

$$\Delta H_{298}^0 = -393.13$$



Donc on faisant un bilan énergétique on aura :

$$\Delta H_1^0 = \Delta H_2^0 + \Delta H_R^0 \Rightarrow \Delta H_R^0 = \Delta H_1^0 - \Delta H_2^0$$

$$\text{Or on a : } \Delta H_1^0 = \Delta H_f^0(\text{CO}_2)\text{g} + 2\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O})\text{L}$$

$$\Delta H_2^0 = \Delta H_f^0(\text{CH}_4)\text{g}$$

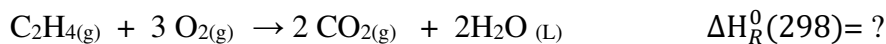
$$\text{Donc: } \Delta H_R^0 = \Delta H_f^0(\text{CO}_2)\text{g} + 2\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O})\text{L} - \Delta H_f^0(\text{CH}_4)\text{g}$$

Donc, à partir de cette équation on remarque que l'enthalpie standard d'une réaction chimique ΔH_R^0 peut-être aussi est égale à la somme des enthalpies de formation des produits moins celles des réactifs qu'on peut exprimer par la relation générale suivante dite la **Loi de HESS**.

Cette démonstration est valable pour n'importe laquelle des réactions chimiques :

$$\Delta H_R^0 = \sum \Delta H_f^0(\text{produits}) - \sum \Delta H_f^0(\text{Reactifs}) \quad (\text{III.3})$$

Exemple.2 :



$$\Delta H_R^0 = 2\Delta H_f^0(\text{CO}_2)_g + 2\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O})_L - \Delta H_f^0(\text{C}_2\text{H}_4)_g$$

Sachant que : $\Delta H_f^0(\text{O}_2)_g = 0$ (corps pur)

On aura : $\Delta H_R^0 = 2(-94.5) + 2(-68.32) - (12.5)$

$$\Delta H_R^0 = 373.24 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1} < 0 \text{ (Réaction exothermique)}$$

- Le tableau ci-dessous récapitule les enthalpies de formation de quelques composés dans un état physique donné et à l'état standard.

Réactif	Composé	ΔH_f^0 (Kcal/mol)
$\text{H}_{2(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)}$	$2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	-57.80
$\text{H}_{2(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)}$	$2\text{H}_2\text{O}_{(L)}$	-68.30
$\text{C}_{(g)} + \text{O}_{2(g)}$	$\text{CO}_{2(g)}$	-54.09
$\text{C}_{(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)}$	$\text{CO}_{(g)}$	-26.42
$\text{C}_{(g)} + 2\text{H}_{2(g)}$	$\text{CH}_{4(g)}$	-17.89
$2\text{C}_{(g)} + 2\text{H}_{2(g)}$	$\text{C}_2\text{H}_{4(g)}$	-12.5
$2\text{C}_{(g)} + 3\text{H}_{2(g)}$	$\text{C}_3\text{H}_{6(g)}$	-24.82

III.5. Enthalpie standard de changement d'état

III.5.1. Changement d'état

Il s'agit d'une transformation physique.

- **Fusion** : passage de l'état solide à l'état liquide ; L'inverse de cette transformation étant la solidification.

Solide $\xrightarrow{\Delta H_{fusion}^0}$ Liquide ; Ex : $H_2O_{(s)} \rightarrow H_2O_{(l)}$; Avec $\Delta H_{fusion}^0 = -\Delta H_{Solidification}^0$

- **Vaporisation** : passage de l'état liquide à l'état gazeux ; L'inverse de cette transformation étant la liquéfaction.

Liquide $\xrightarrow{\Delta H_{vaporisation}^0}$ Vapeur ; Ex : $H_2O_{(l)} \rightarrow H_2O_{(g)}$; Avec $\Delta H_{vaporisation}^0 = -\Delta H_{Liquéfaction}^0$

- **Sublimation** : passage de l'état solide à l'état gazeux ; L'inverse de cette transformation étant la condensation

Solide $\xrightarrow{\Delta H_{sublimation}^0}$ Vapeur ; Ex : $I_2_{(s)} \rightarrow I_2_{(g)}$; Avec $\Delta H_{sublimation}^0 = -\Delta H_{Condensation}^0$

III.5.2. Notation de enthalpies de changement d'état

Elles sont notées $\Delta_{fus}H$ ou L_f ; $\Delta_{vap}H$ ou L_v . encore appelées chaleurs latentes de changement d'état. Si la $\Delta_{fus}H$ ou L_f vaut 248kJ/mol par exemple, l'enthalpie de la transformation inverse vaut +248kJ/mol

III.6. Energie (ou enthalpie) de liaison

L'énergie de liaison est définie comme étant la variation d'enthalpie accompagnant la formation d'une liaison à partir des atomes isolés à l'état gazeux, sous 1 atmosphère. C'est une énergie libérée, elle est donc toujours négative, elle s'exprime en J/mol. La réaction de formation d'une liaison s'écrit comme suit :

$A_{(g)} + B_{(g)} \longrightarrow A-B_{(g)}$; ΔH_{A-B}^0 ou E_{A-B} ; Avec A et B sont des atomes.

Exemple.1: Soit la réaction suivante :

$H_{(g)} + Cl_{(g)} \xrightarrow{\Delta H_{H-Cl}^0} H-Cl$; $\Delta H_{H-Cl}^0 = -431Kj/mol$

Le tableau suivant récapitule les valeurs des enthalpies de formation de quelques exemples de liaisons chimiques.

Liaison	H-H	C-H	C-C	C=C	O=C
ΔH (Kcal/mol)	-104	-99	-83	-147	-118

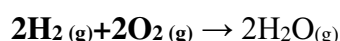
Les enthalpies de formation de liaison (ΔH) sont toujours négatives, cela veut dire que les atomes pris à l'état libre se combinent entre eux en dégageant toujours des quantités d'énergies importantes

Remarques :

- 1- ΔH_{H-Cl}^0 est différentes de l'enthalpie standard de formation de HCl qui est définie par rapport aux corps simples $H_{2(g)}$ et $Cl_{2(g)}$; $\Delta H_f^0 = -93Kj/mol$. Ces énergies sont exprimées en calories ou en joules.
- 2- ΔH_{A-B}^0 Dépend de la liaison A-B, mais aussi de l'environnement. Exemple : la liaison O-H : $\Delta H_{O-H}^0 = -498Kj/mol$ dans H_2O et $\Delta H_{O-H}^0 = -37Kj/mol$ dans CH_3COOH
- 3- Dans les tables, on donne généralement une valeur moyenne sur un très grand nombre de composés comportant cette liaison.

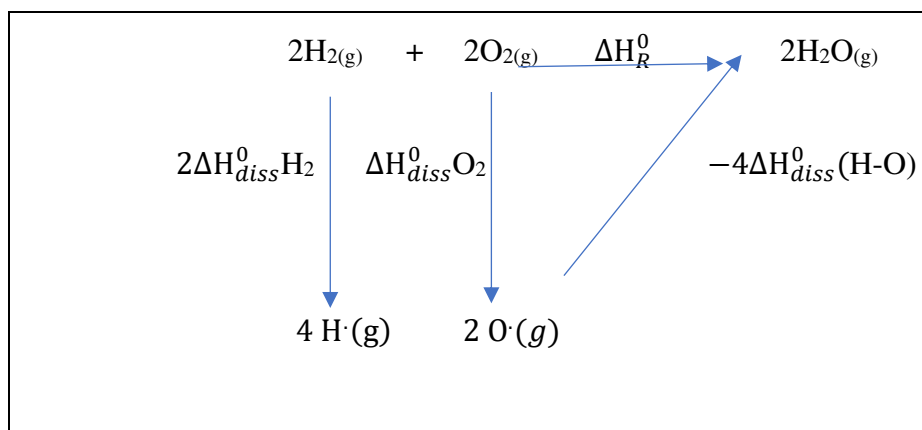
III.6.1 Calcul d'une enthalpie de réaction à partir des énergies de liaison

Exemple : Calculer l'enthalpie molaire standard de formation de H_2O a 298k



Données : $\Delta H_{diss}^0(O-H) = \frac{428Kj}{mol}$; $\Delta H_{diss}^0(H-H) = \frac{436Kj}{mol}$; $\Delta H_{diss}^0(O=O) = 495Kj/mol$

Il y a rupture de deux liaisons H-H et O=O pour donner des atomes isolés 4H et 2O puis formation de 4 nouvelles liaisons H-O ($2H_2O$)



$$\Delta H_R^0 = 2\Delta H_{diss}^0(H_2) + 2\Delta H_{diss}^0(O_2) - 4\Delta H_{diss}^0(H-O) = -345 \text{ KJ/mol}$$

III.7. Influence de la température sur les chaleurs de réaction - Loi de KIRCHHOFF (1824-1887)

A partir de la valeur d'une chaleur de réaction, mesurée à une température donnée, il est intéressant de pouvoir calculer la variation de l'énergie interne ou d'enthalpie qui accompagnerait cette réaction si elle était effectuée à une autre température quelconque.

Considérons une réaction chimique effectuée à pression constante et symbolisée par



En désignant par C_{pi}^0 ; la capacité calorifique molaire standard à pression constante d'un constituant A_i , il découle de la définition précédente :

$$\frac{d(\Delta H^0)}{dT} = \Delta C_P^0 \quad \text{de même pour } \Delta U^0 ; \frac{d(\Delta U^0)}{dT} = \Delta C_V^0$$

Si on connaît $\Delta H^0(T_0)$ et que l'on désire calculer $\Delta H^0(T)$, il suffit d'intégrer l'équation :

Loi de KIRCHHOFF (III.4)

$$\Delta H^0(T) = \Delta H^0(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_P^0 dT$$

$$\Delta U^0(T) = \Delta U^0(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_V^0 dT$$

$$\text{Avec : } \Delta C_P = \sum C_P(\text{produit}) - \sum C_P(\text{Reactifs})$$

Sans oublier les coefficients stœchiométriques des produit et Reactifs de la réaction.

Remarques :

1-Si les C_p sont en fonction de la température, $C_p = f(T)$; l'expression KIRCHHOFF dévient

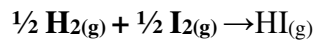
$$\Delta C_P = a + bT + cT^2 \dots\dots\dots$$

$$\Delta H^0(T) = \Delta H^0(T_0) + a \int_{T_0}^T dT + b \int_{T_0}^T T dT + c \int_{T_0}^T T^2 dT$$

2-Si les C_p ne sont pas en fonction de la température, $C_p \neq f(T)$; l'expression KIRCHHOFF dévient : $\Delta H^0(T) = \Delta H^0(T_0) + \Delta C_P^0(T - T_0)$

3- Dans le cas où il y a un changement de phase dans l'intervalle $[T_0, T]$, on doit tenir compte des enthalpies de changement de phases dans le calcul.

Exemple : Considérons la réaction de synthèse de l'iodure d'Hydrogène :



Les grandeurs thermodynamiques, à $T_0=298\text{K}$, pour les trois gaz supposés parfait sont indiquées dans le tableau ci-dessous :

Constituants	H ₂	I ₂	HI
$\Delta H_f^0 \text{ (Kj.mol}^{-1}\text{)}$	0	62.1	25.9
$C_p^0 \text{ (J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\text{)}$	28.8	36.8	29.1

La loi de KIRCHHOFF donne : $\Delta H^0(T) = \Delta H^0(T_0) + \Delta C_p^0(T - T_0)$

$$\Delta H^0(T_0) = \Delta H_f^0(\text{HI})_g - \frac{1}{2} \Delta H_f^0(\text{H}_2)_g - \frac{1}{2} \Delta H_f^0(\text{I}_2)_g$$

$$\Delta H^0(T_0) = 25.9 - \frac{1}{2} \cdot 62.1 = -5.15 \text{ (Kj.mol}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta C_p^0 = C_p^0(\text{HI}) - \frac{1}{2} C_p^0(\text{H}_2) - \frac{1}{2} C_p^0(\text{I}_2)$$

$$\Delta C_p^0 = 29.1 - \frac{1}{2} \cdot 28.8 - \frac{1}{2} \cdot 36.8 = -3.4 \text{ (J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\text{)}$$

$$\text{Donc : } \Delta H^0(T) = -5.15 - 3.4 \cdot 10^{-3} (T - 298)$$

$$\Delta H^0(T) = -4.136 - 0.0034 T \text{ (Kj.mol}^{-1}\text{)}$$

Chapitre IV : Deuxième principe de la thermodynamique

IV.1. Introduction

Le premier principe qui affirme l'équivalence entre les différentes formes d'énergie, ne peut pas nous renseigner sur les sens d'une évolution donnée. L'expérience montre que lorsqu'on met en contact deux corps A et B de températures respectives T_A et T_B , sachant que T_A est supérieur à T_B , on va observer le passage spontané de la chaleur du corps chaud (A) vers le corps froid (B), jusqu'à obtention d'une même température T pour les deux corps. Il s'agit donc de l'établissement d'un équilibre thermique, la chaleur est transférée spontanément du corps le plus chaud au corps le plus froid jusqu'à l'équilibre). (Figure III-1). Le contraire n'est jamais observé spontanément

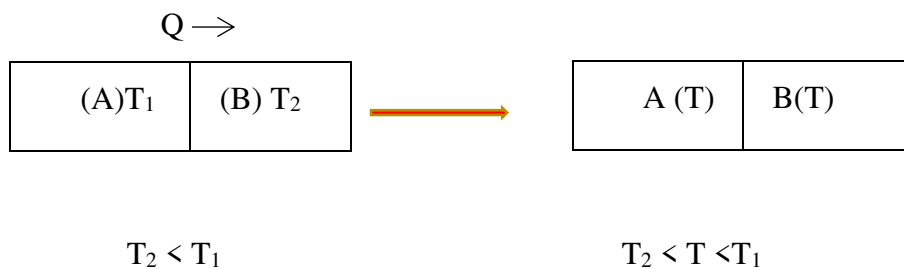


Figure III-1 : Equilibre thermique entre les corps A et B.

Si on analyse les transformations inverses. Le corps froid (corps B) cède de la chaleur au corps chaud (corps A) en se refroidissant (atteint T). Le premier principe ne nous permet pas de prévoir le sens de l'évolution

Exemple.

- Le sucre dissous dans l'eau ne peut pas se transformer spontanément à l'état solide.

Ces constatations nous laissent dire que la transformation naturelle (spontanée) se fait dans un sens bien déterminé ; **la transformation inverse n'est jamais observée**. D'après le premier principe, on sait que le bilan calorifique des deux corps mis en contact entre eux s'exprime par le caractère irréversible de la plupart des transformations ont conduit à énoncer un second principe qui pourra nous renseigner sur le sens des évolutions des systèmes.

IV.2. Nécessité d'un deuxième principe

Le premier principe qui stipule la conservation de l'énergie n'explique pas l'irréversibilité de certaines transformations spontanées ou naturelles. Il faut donc introduire un second principe dit aussi principe d'évolution déduit des faits expérimentaux, qui permettra de prévoir les évolutions des systèmes et qui permet donc de préciser la nature d'une transformation (réversible, irréversible), à travers une nouvelle fonction d'état dite **entropie (S)**.

Physiquement, l'entropie est une grandeur abstraite qui mesure le degré de désordre d'un système à l'échelle microscopique et décrit son comportement par sa maximalisation.

IV.3. Enoncés du second principe

Pour tout système fermé, il existe une fonction d'état externe, non conservative, appelée entropie (S), telle que sa variation entre deux dates successives t_1 et t_2 avec $t_1 < t_2$

S'écrit : $\Delta S_{\text{sys}} = \Delta S^e + \Delta S^c$ avec $\Delta S^c \geq 0$

ΔS_{sys} : la variation d'entropie de système

ΔS^e : la variation d'entropie d'échange

ΔS^c : la variation d'entropie de création

- L'entropie S est une fonction croissante $\Delta S = S_f - S_i$
- L'entropie d'un système isolé est une fonction croissante $\Delta S = S_f - S_i \geq 0$
- Elle reste constante si la transformation est réversible $\Delta S = 0$
- Elle augmente si la transformation est irréversible $\Delta S > 0$

IV.3.1. Enoncé de CLAUSIUS

Expérimentalement, la chaleur ne passe jamais spontanément d'un corps froid à un corps chaud

IV.3.2. Enoncé de KELVIN

Il est impossible d'extraire de la chaleur d'une substance et de la convertir intégralement en travail.

IV.3.3. Enoncé mathématique

Compte tenu des deux postulats de Clausius et de Kelvin, imaginons un cycle de transformation au cours duquel :

- Une machine prélève de la chaleur Q à une source froide à la température $T_2 < T_1$ et la cède intégralement à une source chaude à la température T_1 .
- Comme $T_2 < T_1$, ce transfert de chaleur est impossible d'après l'énoncé de Clausius et ce cycle est donc irréversible dans la pratique.

Le bilan énergétique effectué sur cette machine s'écrit comme suit :

$$\oint \frac{dQ}{T} = \frac{dQ}{T_2} - \frac{dQ}{T_1}$$
$$\int_A^B \frac{dQ}{T_2} + \int_B^A \frac{dQ}{T_1} = \int_A^B \frac{dQ}{T_2} - \int_A^B \frac{dQ}{T_1} = \frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1}$$
$$\Rightarrow \sum \frac{dQ}{T} > 0 \quad (\text{IV.1})$$

Etant donné que le processus de transférer une quantité de chaleur d'une source froide et la céder intégralement à une autre source chaude est impossible selon Clausius, on déduit que pour un cycle réel d'une machine, il faut donc :

Théorème de CLAUSIUS

$$\Rightarrow \sum \frac{dQ}{T} \geq 0$$

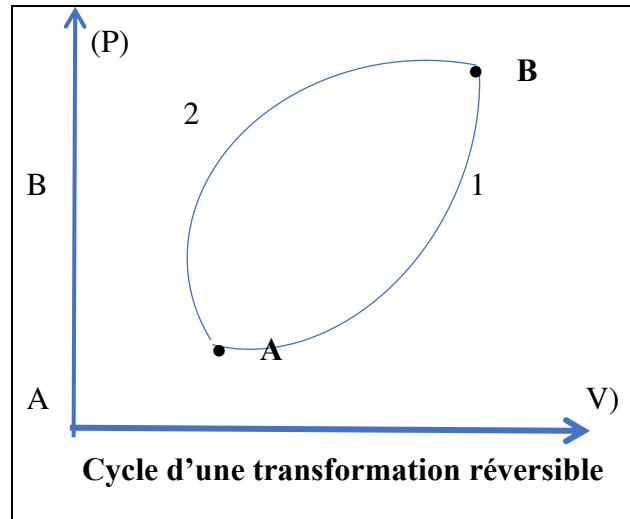
(IV. 2)

Donc, on peut déduire que pour un cycle réversible : $\sum \frac{dQ}{T} = 0$

Et pour un cycle irréversible : $\sum \frac{dQ}{T} < 0$

IV.4. Notion d'entropie

1- Considérons un cycle thermodynamique formé de **deux transformations réversibles** allant de A à B (transformation 1) et de B à A (transformation 2).



Faisant un bilan énergétique sur le cycle :

$$\begin{aligned}\sum \frac{dQ}{T} &= \int_A^B \frac{dQ_1}{T} + \int_B^A \frac{dQ_2}{T} = 0 \\ \Rightarrow \int_A^B \frac{dQ_1}{T} - \int_A^B \frac{dQ_2}{T} &= 0 \\ \Rightarrow \int_A^B \frac{dQ_1}{T} &= \int_A^B \frac{dQ_2}{T} = \int_A^B \frac{dQ_{reversible}}{T}\end{aligned}$$

On déduit que l'intégrale $\int_A^B \frac{dQ_{reversible}}{T}$ pour une transformation réversible :

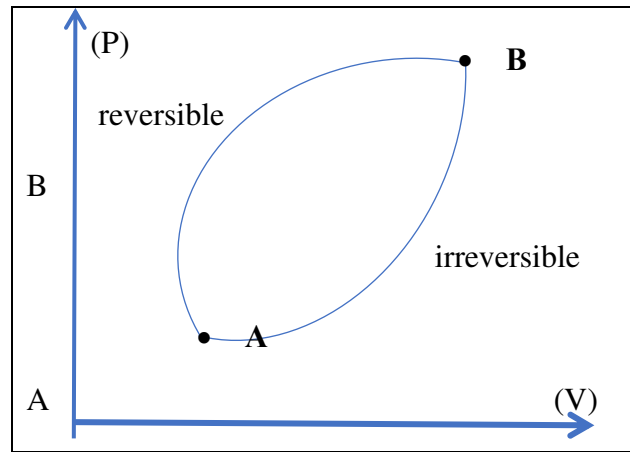
- Ne dépend que de l'état initial (A) et l'état final (B).
- Ne dépend pas du chemin suivi.
- Donc ; $\int_A^B \frac{dQ_{reversible}}{T}$ est une fonction d'état qu'on va nommer entropie (S).

Donc, si on pose que : $dS = \int_A^B \frac{dQ_{reversible}}{T}$

Alors la variation d'entropie :

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ_{reversible}}{T} \quad (\text{IV. 3})$$

2- Considérant maintenant un cycle irréversible formé d'une transformation irréversible de l'état initial (A) à l'état final (B) et d'une transformation réversible de (B) à (A).



Faisant un bilan énergétique sur le cycle :

$$\sum \frac{dQ}{T} = \int_A^B \frac{dQ_{irr}}{T} + \int_B^A \frac{dQ_{rev}}{T} < 0$$

$$\Rightarrow \int_A^B \frac{dQ_{irr}}{T} - \int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T} < 0$$

$$\Rightarrow \int_A^B \frac{dQ_{irr}}{T} < \int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T}$$

$$\frac{dQ_{irr}}{T} < dS \quad ; \Rightarrow \Delta S > \int_A^B \frac{dQ_{irr}}{T}$$

(IV. 4)

IV.5. Expressions différentielles de l'entropie

On peut calculer l'entropie d'un système thermodynamique selon le type et la nature de la transformation qu'il subisse.

IV.5.1. Transformation reversible isotherm

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T} = \frac{1}{T} \int dQ_{rev} = \frac{Q_{rev}}{T}$$

$$T = \text{cste} \quad ; \Rightarrow \Delta U = 0 \text{ et } W = -Q$$

$$W_{12} = - \int_1^2 P dV = - \int_1^2 nRT \frac{dV}{V} = -nRT \int_1^2 \frac{dV}{V} = +nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

Donc : $Q_{rev} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$

On aura :

$$\Rightarrow \Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2}$$

(IV. 5)

IV.5.2. Transformation réversible isobare

$$P = \text{cste} ; \Rightarrow dQ_{rev} = dQ_P = nC_P dT$$

$$\Rightarrow \Delta S = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T} = \int_1^2 \frac{dQ_P}{T} = \int_1^2 \frac{nC_P dT}{T}$$

$$\text{Si } C_P = \text{cste} ,$$

on aura :

$$\Rightarrow \Delta S = nC_P \ln \frac{T_2}{T_1}$$

(IV. 6)

IV.5.3. Transformation réversible isochore

$$V = \text{cste} ; \Rightarrow dQ_{rev} = dQ_V = nC_V dT$$

$$\Rightarrow \Delta S = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T} = \int_1^2 \frac{dQ_V}{T} = \int_1^2 \frac{nC_V dT}{T}$$

Si $C_P = \text{cste}$, on aura :

$$\Rightarrow \Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

(IV. 7)

IV. 5. 4. Transformation réversible adiabatique

$$dQ_{rev} = 0 \Rightarrow \Delta S = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T} = 0$$

(IV. 8)

IV.5.5. Au cours d'un changement d'état

La quantité de chaleur qui accompagne un changement d'état physique de matière est la chaleur latente.

$$\text{Donc : } dQ_{rev} = \Delta H$$

$$\Rightarrow \Delta S = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T} = \int_1^2 \frac{dQ_{PV}}{T} = \frac{Q_{rev}}{T}$$

$$\Rightarrow \Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

(IV. 9)

Avec : ΔH : Chaleur latente de Vaporisation, fusion ou sublimation.
 T : température du changement d'état physique de matière.

IV. 6. Nouvelles expressions de l'entropie.

a) Entropie en fonction des variables T et V :

Selon le 1^{er} principe de la thermodynamique : $dU = dW + dQ$

$$\text{Avec : } dW = -PdV$$

Selon le 2^{ème} principe de la thermodynamique : $dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$

$$\Rightarrow dU = TdS - PdV$$

$$\Rightarrow nC_V dT = TdS - PdV$$

Pour une mole de gaz parfait : $PV = nRT \Rightarrow P = \frac{RT}{V}$

$$\text{Donc : } C_V dT = TdS - \frac{RT}{V} dV$$

$$\Rightarrow dS = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \dots (1)$$

b) Entropie en fonction des variables T et P :

Selon le 1^{er} principe de la thermodynamique : $dH = dU + (dPV)$

$$\Rightarrow dH = dU + PdV + VdP ; \text{ Or } dU = TdS - PdV$$

$$\Rightarrow dH = TdS + VdP$$

Pour une mole de gaz parfait : $PV = nRT \Rightarrow V = \frac{RT}{P}$

$$\text{Donc : } C_P dT = TdS - \frac{RT}{P} dP$$

$$\Rightarrow dS = C_P \frac{dT}{T} + R \frac{dP}{P} \quad \dots (2)$$

c) Entropie en fonction des variables V et P

$$R \frac{dV}{V} = (C_P - C_V) \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P}$$

L'expression (1) et (2) représentent la variation d'entropie (dS) ; donc :

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = C_P \frac{dT}{T} + R \frac{dP}{P}$$

Or, selon la relation de MAYER : $(C_P - C_V) = R$

Donc : ...
$$\frac{dT}{T} = \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} \quad (3)$$

Remplaçant (3) dans (1) ou (2) :

$$(1) \Rightarrow dS = C_V \left(\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} \right) + R \frac{dV}{V} = C_V \frac{dV}{V} + C_V \frac{dP}{P} + C_P \frac{dV}{V} - C_V \frac{dV}{V}$$

Donc :
$$dS = C_P \frac{dV}{V} + C_V \frac{dP}{P}$$

Ou bien :

$$(2) \Rightarrow dS = C_P \left(\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} \right) - R \frac{dP}{P} = C_P \frac{dV}{V} + C_P \frac{dP}{P} - C_P \frac{dP}{P} - C_V \frac{dP}{P}$$

Donc :
$$dS = C_P \frac{dV}{V} + C_V \frac{dP}{P}$$

(IV.10)

Application :

1. a) Calculer la variation d'entropie de 2 moles de gaz parfait qui se détend de 30 à 50 litres de manière isotherme et irréversible.

b) Calculer l'entropie créée.

2. Même question que celle de 1-a, mais la détente n'est plus isotherme, la température passant de 300K à 290K. On donne $C_v = 5 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Solution :

1. a) Variation d'entropie du système

$$\Delta S_{\text{sys}} = \int_1^2 \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = \frac{1}{T} \int dQ_{\text{rev}} = \frac{Q_{\text{rev}}}{T}$$

$$T = \text{cste} ; \Rightarrow \Delta U = 0 \text{ et } W = -Q$$

$$W_{12} = - \int_1^2 P dV = - \int_1^2 nRT \frac{dV}{V} = -nRT \int_1^2 \frac{dV}{V} = +nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$Q_{\text{rev}} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$\Delta S_{\text{sys}} = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 2(8.314) \ln \frac{50}{30} = 8.52 \text{ J/K}$$

b) Entropie Créée :

$$\Delta S_{\text{ech}} = \int_1^2 \frac{dQ_{\text{ech}}}{\Delta S_{\text{ech}}} = \frac{1}{T_{\text{ech}}} \int dQ_{\text{irr}} = \frac{Q_{\text{err}}}{T_{\text{ech}}} = \frac{-W_{\text{err}}}{T_{\text{ech}}}$$

$$\Delta S_{\text{ech}} = \frac{1}{T} \int P_{\text{ex}} dV = \frac{P_{\text{ex}}}{T_{\text{ech}}} (V_2 - V_1)$$

$$\text{On a : } P_1 V_1 = P_2 V_2 = nRT \Rightarrow P_2 = \frac{nRT}{V_2}$$

$$\Delta S_{\text{ech}} = \frac{nR}{V_2} (V_2 - V_1) = \frac{2(8.314)}{50} (50 - 30) = 6.68 \text{ J/K}$$

$$\text{Donc : } \Delta S_{\text{créée}} = \Delta S_{\text{sys}} - \Delta S_{\text{ech}} = 8.52 - 6.68 = 1.84 \text{ J/K}$$

2. Variation d'entropie du système

$$\Delta S = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = \int_1^2 \frac{dU - dW}{T} = \int_1^2 \frac{nC_v dT}{T} + \int_1^2 \frac{nC_p dT}{T}$$

$$\Rightarrow \Delta S = n \left(C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + C_p \ln \frac{V_2}{V_1} \right) = 7.1 \text{ J/K}$$

IV.7. Entropie et réaction

IV.7.1 La variation d'entropie lors d'une réaction chimique

La fonction d'entropie permet de prévoir l'évolution d'un système thermodynamique. Elle peut être positive ou nulle. Le cas des réactions chimiques, l'entropie peut être positive si la réaction est spontanée et nulle si elle est réversible (équilibrée).

⇒ La variation d'entropie des corps purs au cours d'une réaction chimique peut être calculée aisément : $aA + bB \rightarrow cC + dD$

La relation suivante donne la variation d'entropie d'une réaction chimique dans les conditions standards ($P = 1 \text{ atm}$ et $T = 298 \text{ K}$) mise en jeu

$$\Delta S_R^0 = \sum \Delta S_{298}^0(\text{produits}) - \sum \Delta S_{298}^0(\text{Reactifs}) \quad (\text{III.11})$$

Exemple: $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) + 5\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

$$S^0 \quad 270 \quad 205 \quad 213.6 \quad 189 \quad \text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_R^0 = (3 \times 213.6 + 4 \times 189) - (270 + 5 \times 205)$$

$$\Delta S_R^0 = 101.8 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

IV.7.2. Evolution des reactions

Pour nous résumer, on constate qu'en général une réaction évolue :

- En dégageant de l'énergie (Exothermique $Q > 0$)
- En dégageant des corps gazeux (Entropie $S > 0$)

L'enthalpie et l'entropie de réaction sont le moteur des réactions donc si :

ΔH	ΔS	Conséquence
$\Delta H < 0$	$\Delta S > 0$	Réaction Totale (violente)
$\Delta H > 0$	$\Delta S > 0$	Réaction équilibrée endothermique (à activer)
$\Delta H < 0$	$\Delta S < 0$	Réaction équilibrée exothermique
$\Delta H > 0$	$\Delta S < 0$	Réaction Impossible

La variation d'entropie d'une réaction chimique à une **nouvelle température** est donnée par la relation de **Kirchoff** :

$$\Delta S_R^0(T) = \Delta S_R^0(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_P^0 \frac{dT}{T}$$

$$\text{Avec : } \Delta C_P = \sum C_P(\text{produit}) - \sum C_P(\text{Reactifs})$$

Sans oublier les coefficients stœchiométriques des produit et Reactifs de la réaction.

Chapitre V : Energie et enthalpie libres – Critères d'évolution d'un système

V.1. Energie libre de Gibbs

L'enthalpie libre de Gibbs (G) est une fonction indispensable pour l'étude des réactions chimiques ; elle permet de prévoir si une réaction chimique effectuée à T et P est théoriquement possible et dans quel sens elle évolue. L'enthalpie et l'entropie de réaction. Elles se combinent pour définir l'enthalpie libre de Gibbs (G)

La relation suivante représente la fonction d'état dite de GIBBS appelée enthalpie libre

$$dG = dH - TdS$$

La variation d'énergie libre de Gibbs $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ permet d'interpréter le comportement des réactions :

- Si la réaction est spontanée, $\Delta G < 0$.
- Si la réaction est équilibrée, $\Delta G = 0$.
- Si la réaction a besoin d'un catalyseur, $\Delta G > 0$.

ΔG_R^0 Peut-être aussi calculé selon l'expression suivante :

$$\Delta G_R^0 = \sum \Delta G_{298}^0(\text{produits}) - \sum \Delta G_{298}^0(\text{Reactifs}) \quad (\text{IV. 12})$$

ΔG_R^0 Peut être calculé aussi à une température T est donnée par la relation suivante :

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0 \quad (\text{IV. 13})$$

Avec ΔG_T^0 et ΔS_T^0 sont calculées en appliquant la loi de Kirchhoff.

L'enthalpie libre standard de tous les corps simples est nulle ; $\Delta G_R^0 = 0$.

V.2. Enthalpie Libre et Equilibre Chimique

V.2.1. Variation de l'enthalpie libre molaire d'un corps pur avec la température et la pression

L'enthalpie libre « G » ou énergie de Gibbs est définie par l'expression :

$$G = H - TS$$

Sa forme différentielle est : $dG = d(H - TS)$

$$dG = dH - TdS - SdT ;$$

Avec : $H = U + PV$ et $dH = dU + PdV + VdP$

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

Or : $dU = dW + dQ$; $dW = -PdV$; si la transformation est réversible ; $dQ_{irr} = TdS$

Dou : $dG = VdP - SdT$ (IV. 14)

A pression constante ($dP = 0$) on a : $dG = -SdT$

A température constante ($dT = 0$) on a : $dG = VdP$

L'enthalpie libre G d'un constituant gazeux. $dG = VdP - SdT$ a $T = C$; $dT = 0$; d'ou

$$dG = VdP$$

Pour une mole de gaz parfait : $PV = RT \Rightarrow V = \frac{RT}{P}$

$$dG = \frac{RT}{P} dP$$

$$\int_1^2 dG = RT \int_1^2 \frac{dP}{P}$$

$$\Rightarrow \Delta G = G - G^0 = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Si $P_1 = 1$ atm (état standard) $\Rightarrow \Delta G = G - G^0 = RT \ln P_2$ (IV. 15)

Avec P_2 pression partielle du gaz i

V.3. Enthalpie libre d'un mélange ou d'une réaction chimique

Soit la réaction : $aA + bB \rightarrow cC + dD$

- Soit K_P , la constante d'équilibre en fonction des pressions partielles

$$K_P = \frac{[P_C]^c \cdot [P_D]^d}{[P_A]^a \cdot [P_B]^b}$$

On a : $\Delta G_R^0 = \sum \Delta G_{298}^0(\text{produits}) - \sum \Delta G_{298}^0(\text{Reactifs})$

$$= (cG_C + dG_D) - (aG_A + bG_B)$$

$$= c(G_{C,T}^0 + RT \ln[P_C]^c) + d(G_{D,T}^0 + RT \ln[P_D]^d) - a(G_{A,T}^0 + RT \ln[P_A]^a) - b(G_{B,T}^0 + RT \ln[P_B]^b)$$

$$= (cG_{C,T}^0 + dG_{D,T}^0 - aG_{A,T}^0 - bG_{B,T}^0) + RT(c \ln[P_C]^c + d \ln[P_D]^d - a \ln[P_A]^a - b \ln[P_B]^b)$$

$$\Delta G_R^0 = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[P_C]^c \cdot [P_D]^d}{[P_A]^a \cdot [P_B]^b}$$

$$\text{Donc : } \Delta G_R^0 = \Delta G^0 + RT \ln K_P$$

Or à l'équilibre, $\Delta G_R^0 = 0$ (le système est « mort » $\Delta H = 0$ et $\Delta S = 0$ et

$$\text{Donc on a : } \Delta G^0 = -RT \ln K_P ; \text{ ou } K_P = e^{\frac{-\Delta G^0}{RT}} \quad (\text{IV. 16})$$

- Soit K_C , la constante d'équilibre en fonction des concentrations

$$K_C = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

En phase gazeuse, si les gaz sont parfaits, nous avons : $P_i V = n_i RT$

$$[A] = \frac{n_A}{V} = \frac{P_A}{RT} ; \quad [B] = \frac{n_B}{V} = \frac{P_B}{RT} ; \quad [C] = \frac{n_C}{V} = \frac{P_C}{RT} ; \quad [D] = \frac{n_D}{V} = \frac{P_D}{RT}$$

$[A] ; [B] ; [C] \text{ et } [D]$ Sont les concentrations des constituants A ; B ; C et D

$$\Rightarrow K_C = \frac{\left[\frac{P_C}{RT}\right]^c \cdot \left[\frac{P_D}{RT}\right]^d}{\left[\frac{P_A}{RT}\right]^a \cdot \left[\frac{P_B}{RT}\right]^b}$$

$$K_C = \frac{[P_C]^c \cdot [P_D]^d}{[P_A]^a \cdot [P_B]^b} \frac{[RT]^{a+b}}{[RT]^{c+d}}$$

Avec : Δn ; la différence de nombres de moles des composés gazeux entre l'état final et l'état initial

$$\Delta n = (c + d) - (a + b)$$

Donc : $K_C = K_P [RT]^{-\Delta n}$ (IV. 17)

- Soit K_X , la constante d'équilibre en fonction des fractions molaires χ_i

$$K_X = \frac{[\chi_C]^c \cdot [\chi_D]^d}{[\chi_A]^a \cdot [\chi_B]^b}$$

En phase gazeuse, si les gaz sont parfaits, nous avons : $P_i V = n_i RT$

$$\chi_i = \frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{P_i}{P_t} ; \text{ avec } P_t = \text{pression totale}$$

$$\chi_A = \frac{P_A}{P_t} ; \chi_B = \frac{P_B}{P_t} ; \chi_C = \frac{P_C}{P_t} ; \chi_D = \frac{P_D}{P_t}$$

$$\Rightarrow K_X = \frac{\left[\frac{P_C}{P_t}\right]^c \cdot \left[\frac{P_D}{P_t}\right]^d}{\left[\frac{P_A}{P_t}\right]^a \cdot \left[\frac{P_B}{P_t}\right]^b}$$

$$\Rightarrow K_X = \frac{[P_C]^c \cdot [P_D]^d [P_t]^{a+b}}{[P_A]^a \cdot [P_B]^b [P_t]^{c+d}}$$

Donc : $K_X = K_P [P_t]^{-\Delta n}$ (IV. 18)

V.4. Variation de la constante d'équilibre et évolution de l'équilibre avec la température (Relation de Van't Hoff)

De plus, par la relation : $\Delta G^0 = -RT \ln K_C$ avec : $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$

$$\text{On a : } \ln K_C = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

$$\text{Donc on a : } \ln K_1 = -\frac{\Delta H^0}{RT_1} + \frac{\Delta S^0}{R} ; \text{ et } \ln K_2 = -\frac{\Delta H^0}{RT_2} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

$$\ln K_1 - \ln K_2 = -\frac{\Delta H^0}{RT_1} + \frac{\Delta S^0}{R} + \frac{\Delta H^0}{RT_2} - \frac{\Delta S^0}{R}$$

Relation de Van'Hoff

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^0}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

(IV. 19)

C'est la relation de Van relation de Van't Hoff. Elle permet d'estimer aisément K à diverses températures à partir de la valeur de ΔH^0 .

V.5. Principe de le Chatelier

Toute modification d'une variable d'état entraîne une modification du système qui le conduira vers un nouvel équilibre. Le Principe de Le Principe de **Le Chatelier** permet de prévoir le sens de la variation : « Un système en équilibre soumis à une variation d'une de ses variables d'état réagit de manière à réduire ou à annuler cette modification »

- **Influence de la pression Influence de la pression :**

Une augmentation de la pression amène le système à évoluer dans la direction qui diminuera la contrainte càd qui réduira la pression (et inversement)

Exemples 1 : $N_2 (g) + 3 H_2 (g) \rightleftharpoons 2NH_3 (g)$,

Si P augmente, la réaction évolue vers NH_3 n de mol $(NH_3) = 2 < 4 \rightleftharpoons$

Exemples 2: $H_2 (g) + I_2 (g) \rightleftharpoons 2HI (g)$,

P n'influence pas l'équilibre (n de mol = 2 ; 2)

- **Influence de la temp Influence de la température rature :**

Une augmentation de la température amène le système à évoluer dans la direction qui absorbera la chaleur, càd dans le sens endothermique (et inversement : diminution T => sens exothermique)

Exemples 1 : $N_2 (g) + 3 H_2 (g) \rightleftharpoons 2NH_3 (g) \quad \Delta H_R^0 = -62.2KJ$

Si T augmente, la réaction régresse vers N_2 et H_2

Si T diminue, la réaction progresse vers NH_3

- **Influence de la composition Influence de la composition :**

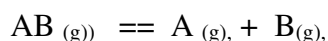
L'addition d'un réactif à un système à l'équilibre entraîne la réaction dans le sens de la formation des produits. (L'addition de produits régénère les réactifs). En conséquence, l'élimination d'un produit (par volatilisation ou précipitation) entraîne la consommation totale des réactifs par déplacement de l'équilibre chimique.



V.6. Coefficient de dissociation en phase homogènes

Lorsqu'une substance subite au milieu homogène, une dissociation il est commandé de caractéristique a l'état d'équilibre par un nombre α appeler coefficient de dissociation

$$\alpha = \frac{n}{n_0}; n: \text{nombre de mol dissocié}; \quad n_0: \text{nombre de mol initial}$$



à T=0 $n_0 = 0 \quad 0 \quad 0$

à l'équilibre $n_0 - n \quad n \quad n$

$$\text{Soit : } K_p = \frac{P_A \cdot P_B}{P_{AB}}$$

Nombre de mol total a l'équilibre $n_t = n_{AB} + n_A + n_B = n_0 - n_0\alpha + n_0\alpha + n_0\alpha$

$$n_t = n_0(1 + \alpha)$$

$$\alpha = 0\% \rightarrow 100\%$$

t	AB	A	B	α
0	n_0	0	0	0
à l'équilibre	$n_0(1 - \alpha)$	$n_0\alpha$	$n_0\alpha$	α
n_t	$n_0(1 + \alpha)$			1

$$K_p = \frac{P_A \cdot P_B}{P_{AB}} \Rightarrow \ln K_p = \frac{-\Delta G^0}{RT}$$

$$P_A = \chi_A P_t = \frac{n_A}{n_t} P_t = \frac{n_0 \alpha}{n_0(1 + \alpha)} P_t = \frac{\alpha}{(1 + \alpha)} P_t$$

$$P_B = \chi_B P_t = \frac{n_B}{n_t} P_t = \frac{n_0 \alpha}{n_0(1 + \alpha)} P_t = \frac{\alpha}{(1 + \alpha)} P_t$$

$$P_{AB} = \chi_{AB} P_t = \frac{n_{AB}}{n_t} P_t = \frac{n_0(1 - \alpha)}{n_0(1 + \alpha)} P_t = \frac{(1 - \alpha)}{(1 + \alpha)} P_t$$

$$\text{Donc : } K_p = \frac{\frac{\alpha}{(1+\alpha)} P_t \cdot \frac{\alpha}{(1+\alpha)} P_t}{\frac{(1-\alpha)}{(1+\alpha)} P_t} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha^2)} P_t$$

$$K_p(1 - \alpha^2) = \alpha^2 P_t \Rightarrow \alpha^2 (P_t + K_p) = K_p$$

$$\Rightarrow \alpha^2 = \frac{K_p}{P_t + K_p} ; \text{ donc } \alpha = \sqrt{\frac{K_p}{P_t + K_p}}$$

(IV. 20)

Références

- [1] M. Hubert, N. Vanderwalle, Précis de thermodynamique. ; Université de Liège, 2011
- [2] S. Sahnoune, Cours de thermodynamique, module : Physique1, Université Chouaib Doukali, 2012
- [3] Thermodynamique ; 1 principe Chapitre 7, 1P003, Université Sorbonne, UPMC. C. Coulon, S. LE Boiteux et P. Segonds thermodynamique Physique cours et exercices avec solutions Edition DUNOD
- [4] R. Clerac, C. Coulon, P. Goyer, S. LE Boiteux et C. Rivenc, Cours et travaux dirigés de thermodynamique Université Bordeaux 1, 2003
- [5] O. PERROT, Cours de thermodynamique. I.U.T. de Saint-Omer Dunkerque, 2011
- [6] Georges Favergon et Jacques Mesple de, Atomistique Thermodynamique Cinétique, Bréal édition, 1998.
- [7] Aline Auroux, Anne Sophie Moreau, Chimie, Edition Ellipses 1999.
- [8] Ilya Prigogine, Dilip kondikobe, Odile Jacob, Thermodynamique, 1999.
- [9] José Philippe Perez, Thermodynamique, Dunod 2001.
- [10] Yunus A Cengel, Michael A boles, Thermodynamics An engeneering approach, First edition, 2013.
- [11] James J. Kelly, Review of Thermodynamics, 1996-2002
- [12] Olivier Perrot, Cours de thermodynamique, I.U.T. de Saint-Omer Dunkerque Département Génie Thermique et énergie Cours 2009-2010
- [13] André Perrenoud, Température, Chaleur. haute école spécialisée de Suisse occidentale, 2008
- [14] Ecole européenne de Francfort Chimie 6ème année
- [15] S. Poncet, Cours de thermodynamique, Semestre1, IUT de Marseille, Département de génie thermique et énergie, Année 2012-2013.
- [16] Announ Mohamed. Thermodynamique et cinétique chimique. Cours Chimie 2, 1ère Année licence ST
- [17] Olivier Cleynen, Thermodynamique de l'ingénieur, Framabook .2015.
- [18] P. Amiaut, Thermodynamique, Scientific work Placeet, Département de physique, Université Laval, Québec, Canada, 2003

- [19] L. Hammal, Support de cours : Introduction à la thermodynamique, LMD ST, USTHB
- [20] F. Lemmini, Support de cours, Cours de thermodynamique, Chapitre I : température et chaleur, STU-SVI.
- [21] Olivier Perrot, Cours de thermodynamique, 1er semestre ,2011, I.U.T. de Saint-Omer Dunkerque Département Génie Thermique et énergie
- [22] Julien Bobroff, Thermodynamique classique, support de cours, Magistère de Physique d'Orsay
- [23] S. Wang, Jumping Tang , F.Younce, Temperature Measurement, Encyclopedia of Agricultural, Food, and Biological Engineering DOI: 10.1081/E-EAFE 120006895,.2003.
- [24] Gilestriscone, Introduction à la thermodynamique, Ecole de paysage, d'ingénierie et d'architecture de Genève, Suisse,2012.
- [25] Olivier Perrot, Cours de thermodynamique, I.U.T. de Saint-Omer Dunkerque Département Génie Thermique et énergétique