

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/332767035>

POLYCOPIE : RESUME DE THERMODYNAMIQUE (COURS DE CHIMIE 2) ST

Book · October 2019

CITATIONS

0

READS

1,094

1 author:



Naous Mohamed

University of Alicante

23 PUBLICATIONS 18 CITATIONS

SEE PROFILE

Some of the authors of this publication are also working on these related projects:



Synthesis and characterization of new oxide nanoparticle functionalized magnetic iron magnets [View project](#)



UNIVERSITE IBN KHALDOUN – TIARET

FACULTE DES SCIENCES APPLIQUEES

DEPARTEMENT DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE



POLYCOPIE : RESUME DE THERMODYNAMIQUE (COURS DE CHIMIE 2)

Module : Thermodynamique

Niveau : 1^{ère} Année sciences et technique

Dr NAOUS MOHAMED

Année universitaire 2019-2020

Préface

Ce polycopié est destiné aux étudiants de première année du système Licence-Master-Doctorat (L.M.D), spécialité : Sciences et Technologie (S.T) Il comporte un rappel de cours et des exercices résolus sur les différents chapitres du module chimie 2 (thermodynamique).

Le cours permet d'acquérir certaines notions fondamentales en thermodynamique facilitant ainsi une meilleure maîtrise des concepts fondamentaux appliqués dans le domaine d'ingénierie thermique. Le polycopié est réparti en sept chapitres :

- ✚ Le premier chapitre: **Généralités sur la thermodynamique** avec un rappel de notions mathématiques ainsi que quelques définitions en rapport avec la thermodynamique en général.
- ✚ Le deuxième chapitre : **Température, Chaleur, travail et Calorimétrie**
- ✚ Le troisième chapitre : **Enoncé du premier principe de la thermodynamique.**
- ✚ Le quatrième chapitre : **Applications du premier principe dans les réactions chimiques : Thermochimie.**
- ✚ Le cinquième chapitre : **Second principe de la thermodynamique -Machines thermiques**
- ✚ Le sixième chapitre :**Troisième principe de la thermodynamique - Entropie.**
- ✚ Le septième chapitre : **Energie et enthalpie libre – Critères d'évolution d'un système**

L'ensemble des exercices résolus devrait permettre aux étudiants un entraînement efficace dans le souci de faciliter au maximum la compréhension des cours et des TD et par conséquent à l'effet de consolider leurs connaissances. Comme pour tous les exercices autocorrectifs, les solutions profitent plus aux étudiants qui fournissent l'effort nécessaire pour réfléchir et essayer de résoudre les exercices proposés.

Je tiens à remercier les collègues, Monsieur le professeur **Khatemi Belkheir** du département St de l'université de Tiaret et Monsieur **Chougui Abdelkader** du même département qui ont bien voulu juger le manuscrit m'aidant ainsi à l'améliorer. Je serais surtout reconnaissant à tous ceux qui me feraient part de leurs remarques et suggestions constructives.

Table des matières

Préface

Références Bibliographiques

Chapitre 1 : Généralités sur la thermodynamique

I/-Introduction :	12
II/- Le système Thermodynamique : (\mathcal{E})	12
Rappel Sur Les Unités :	12
1. Définition du système :	12
2. Types de systèmes :	12
3. Les états d'un système :	13
Variable extensive	13
Variable intensive	13
4. Fonction d'état :	13
a) Définition :	13
b) Traitement Mathématique :	13
Notation :	14
*. L'équation de Schwartz :	14
5. Equation d'état d'un gaz parfait :	16
a) Loi de Boyle-Mariotte :	16
b) Loi de Gay-Lussac :	16
c) Loi de Charles :	16
*.L'équation d'état du gaz parfait :	16
*.Loi D'Avogadro-Ampère:	16
*.Loi de Dalton:	17
6. Les transformations d'un système thermodynamique :	18
a) Transformation isobare :	18
b) Transformation isotherme :	18
c) Transformation isochore :	18
d) Transformation adiabatique :	18
A retenir :	18
e) Transformation chimique :	19
f) Transformation réversible :	19
" C'est une transformation qui se fait d'une manière très lente (une succession de plusieurs états d'équilibres) "	19

Chapitre 2 : Température, Chaleur, travail et Calorimétrie

I. Température:	21
1. Unités de la Température :	21
a) kelvin : (K)	21

b) Le degré Celsius (échelle centigrade): (symbole °C) :	21
c) Fahrenheit : (F).....	21
d) Rankine: (R).....	22
2. Mesure de la température : (thermométrie).....	22
a) le thermomètre à mercure:	22
b) Thermomètre à gaz :	22
c) Thermomètre de Galilée.....	22
d) Thermomètre magnétique	22
e) Les thermomètres électroniques.....	22
II. La Chaleur :.....	23
1. Principe 0 de la thermodynamique.....	23
1. la capacité calorifique C : (capacité thermique).....	24
2. La capacité calorifique massique (c_m):.....	24
3. La capacité calorifique molaire(c_n)	24
III. Calorimétrie	24
1. Convention des signes :.....	24
2. Application :.....	25
1. La valeur en eau d'un calorimètre : (μ).....	26
1. La chaleur latente (variation de phase sans variation de T):	27
2. Relations de Mayer :	27
IV. Le travail W :	28

Chapitre 3 : Enoncé du premier principe de la thermodynamique.

I /-Introduction:	32
V. Cas particuliers:.....	32
1. Transformation adiabatique : ($Q=0$)	32
2. Transformation isobare : ($P=cst$).....	33
1. Transformation isochore : ($V=cst$).....	34
2/- Transformation isobare : ($P=cst$)	34
1. Détente isotherme réversible :	35
2. Détente isotherme irréversible :	36
3. Détente adiabatique réversible :	37
4. Détente adiabatique irréversible :	38

Chapitre 4 : Applications du premier principe dans les réactions chimiques: Thermochimie.

I. Thermochimie :	41
1. Définition :	41

2. L'enthalpie d'une réaction chimique :	41
a) Enthalpie standard d'une réaction :	41
b) Enthalpie standard de formation :	41
c) Enthalpie standard de formation de corps simple :	42
3. Mesure de l'enthalpie d'une réaction :	42
4. Calcul de ΔH d'une réaction:	42
a) La méthode de Hess : (Loi de Hess)	42
b) Calcul algébrique :	43
c) La méthode de Cycle :	43
5. Loi de Kirchhoff:	44
6. L'énergie de liaison (E_l) :	44

Chapitre 5 : Second principe de la thermodynamique - Machines thermiques

I. Introduction.....	48
1. Nécessité d'un deuxième principe	48
2. Des exemples	48
a) La conduction de la chaleur d'un corps chaud à un corps froid :	48
b) Mouvement avec frottement :	48
c) Expansion adiabatique d'un gaz contre le vide	48
II. Entropie.....	48
1. Définition de l'entropie. Théorème de Clausius	48
2. Application aux procédés réversibles d'un gaz idéal.....	50
a) Transformation adiabatique	50
b) Transformation isothermique	51
c) Transformation isochore	51
d) Transformation isobare	51
3. Application aux processus irréversibles.....	52
a) Détente libre de Joule.....	52
c) Transformation réversible	55
4. Définition microscopique de l'entropie	55
III. Machines thermiques	55
1. Rendement (η).....	57
2. Cycle d'Otto :	57
a) Admission	57
b) Compression adiabatique	57
c) Explosion	57
d) Expansion adiabatique :	57

e) Refroidissement isochronique.....	58
f) Échappement :.....	58
3. Performance du cycle idéal d'Otto	58
4. Cycle réel d'Otto	59
IV. Les réfrigérateurs	59
5. Enoncée de Clausius	60
6. Efficacité (ϵ).....	60
7. Cycle de Carnot.....	61
8. Machine de Carnot.....	61
a) Détente isothermique (1-2) :	61
b) Détente adiabatique (2-3) :	61
c) Compression isothermique (3-4) :	61
d) Compression adiabatique (4-1) :	61
1. Réfrigérateur de Carnot.....	62
a) Expansion adiabatique (1-2) :	62
b) Détente isothermique (2-3) :	62
c) Compression adiabatique (3-4)	62
d) Compression isothermique (4-1).....	62
2. Théorème de Carnot.....	63

Chapitre 6 :Troisième Principe et entropie absolue

I. Enoncé du troisième principe de la thermodynamique	65
II. VARIATION D'ENTROPIE AU COURS D'UNE RÉACTION CHIMIQUE.....	66
1. Entropie de réaction	66
2. Influence de la température sur l'entropie standard de réaction	66

Chapitre 7 : Energie et enthalpie libre – Critères d'évolution d'un Système

I. Spontanéité des processus chimiques. Entropie et énergie libre de Gibbs.....	68
Qu'est-ce qu'un processus spontané?	68
Le deuxième principe de la thermodynamique	68
II. Énergie libre de Gibbs (G).....	69
1. Exothermique avec augmentation du désordre	69
2. Endothermique avec diminution du désordre	69
3. Endothermique avec augmentation du désordre:	69
4. Exothermique avec diminution du désordre:	70
III. L'énergie libre F :	71
IV. Equilibre chimique : Relation de Guldberg et Waage.....	71
V. Principe de Lechatelier :	72

1. Température :	73
a) Pression totale :	73
b) La variance d'un système : V	73

REVUE DES EXERCICES CLÉS PAR CONCEPTS

Démontrez ce que vous savez !!!

I. Chaleur de réaction à pression constante (ΔH) et à volume constant (ΔU) (I)	76
Solution :	76
II. Chaleur de réaction à pression constante (ΔH) et à volume constant (ΔU) (II)	76
III. Calcul de l'enthalpie d'une réaction d'enthalpies de formation (I)	76
Solution:	77
IV. Calcul d'enthalpies de formation (II)	77
Solution:	77
V. Calcul d'enthalpies de liaison (I)	77
Solution :	77
VI. Calcul d'enthalpies de liaison (II)	78
Solution:	78
VII. Développement de réactions de formations (I)	78
Solution :	78
VIII. Développement de réactions d'entraînement (II)	78
Solution :	79
IX. Développement de réactions de combustion (I)	79
Solution :	79
X. Développement de réactions de combustion (II)	79
Solution :	79
XI. Loi de Hess (I)	79
Solution :	80
XII. Loi de Hess (II)	80
Solution :	80
XIII. Spontanéité des processus chimiques (I)	81
SOLUTION:	81
XIV. Spontanéité des processus chimiques (II)	82
Solution:	82

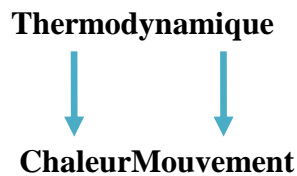
Références Bibliographiques

1. Chimie générale par R. Ouahès et B. Dévallez, Editions OPU - Alger, 04-1993.
2. Thermodynamique par S. Olivier et H. Gi'e, Technique et documentation, Lavoisier 1996.
3. Thermodynamique par H. Lumbroso , McGraw-Hill, 1991.
4. Thermodynamique Physique par P. Grecias Technique et documentation, Lavoisier 1996.
5. Thermodynamique Chimique par H. BRUCE MAHAN, Inter-Editions Paris 1977.
6. Initiation à la Théorie des Phénomènes Chimiques M. KARAPÉTIANTZ , Editions Mir Moscou, 1978.
7. Théorie et Applications de la Thermodynamique M. MICHAEL, C. ABBOTT, HENDRICK VAN NESS, Série Schaum, Edition française Georges Loudière, Groupe McGraw-Hill Paris, 1978.
8. La Thermodynamique des Solutions E.DARMOIS, Le Journal de Physique et le Radium, Série VIII, Tome IV, juillet 1943.
9. Chimie Physique : Structure électronique, atomes et molécules simples, par M.FAYARD, Hermann Editions, Paris VI, 1969.
10. Chimie Générale par M.GARRIC, Edition Dunod Université, Paris, 1976.

Chapitre 1 : Généralités sur la thermodynamique

I/-Introduction :

La thermodynamique est la branche de la science qui étudie les transformations de l'énergie, apparue au 19^{ème} siècle (1850). Le but était d'étudier la transformation de la chaleur en énergie.



II/- Le système Thermodynamique : (\mathcal{E})

Rappel Sur Les Unités :

Le Volume :

$$1\text{m}^3 (\text{mètre cube}) = 10^3 \text{ L (litre)} = 10^3 \text{ c.c (1 c.c = cm}^3\text{)}$$

$$1\text{L} = 10^3 \text{ c.c}$$

$$1\text{L} = 10^3 \text{ ml}$$

La Pression : l'unité internationale est Le Pascal (**Pa**)

$$1 \text{ atmosphère} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

L'énergie : l'unité international est Le Joule (**J**)

$$\text{Calorie (1 cal} = 4.185 \text{ J} \approx 4.2 \text{ J)}$$

La Température : En °C (Degré Celsius)

$$\text{Où Kelvin (} T^{\circ}\text{C} + 273 \text{) K}$$

1. Définition du système :

C'est une partie de l'univers limitée soit réellement où par la pensée et qui constitue l'objet de notre étude.

2. Types de systèmes :

Selon les échanges de l'énergie et de la quantité de matière entre le système et l'extérieur du système, on distingue 3 types de systèmes (Tableau 1):

- Un système ouvert : il ya échange d'énergie et de la matière.
- Un système fermé : il ya échange d'énergie mais pas de matière.
- Un système isolé : il n'ya d'échange ni d'énergie ni de matière entre le système et son extérieur.

Tableau 1: les différents types de systèmes thermodynamiques

<u>Types de systèmes :</u>	<u>Echange d'énergie :</u>	<u>Echanges de quantité de matière :</u>	<u>Exemples :</u>
Système ouvert	oui	oui	Un b�cher qui contient de l'eau
Système fermé	oui	non	Thermomètre
Système isolé	non	non	Calorimètre

3. Les  tats d'un système :

Un système thermodynamique peut exister sous différents  tats, chaque état est caractérisé par les variables d' tat.

Exemple : Un gaz dans un piston

On distingue deux types de variables :

Variable extensive : il dépend de la masse : V (volume), n (la quantité de matière)

Variable intensive : il ne dépend pas de la masse : la Température, pression, concentration

4. Fonction d'état :

a) Définition :

Un variable d'état qui lors d'un changement d'un système d'un état à un autre, **sa variation ne dépend que de l'état de système et non pas du chemin suivi.**

Exemple :

Le variable hauteur H est une fonction d' tat

Le Travail W n'est pas une fonction d'état

b) Traitement Mathématique :

Soit une fonction d' tat **F**

dF : Différentielle Totale Exacte de **F**

La différentielle en un point, c'est la variation de **F** lorsque le système passe au point **a + h**

(lorsque $h \rightarrow 0$)

Lorsque F est une fonction d'état : $\int_1^2 dF = \Delta F = F_2 - F_1$

Exemple1 :

U : l'énergie interne est une fonction d'état : $\int_1^2 dU = \Delta U$

Exemple2 :

La chaleur Q n'est pas une fonction d'état

Notation :

- Pour les fonctions d'états : le dérivé (variation infinitésimale) s'écrit avec d minuscule exemple dU pour le dérivé de la fonction d'état énergie interne U .
 dU : U est une fonction d'état
- Pour les variables qui ne sont pas des fonctions d'états le dérivé s'écrit avec d rond δ exemple la chaleur Q son dérivé s'écrit δQ ✓

Alors : $\int_1^2 \delta Q = Q$ ✓

ΔQ ✗ δ : Q n'est pas une fonction d'état

Le travail W n'est pas une fonction d'état

Alors: $\int_1^2 \delta W = W$ ✓ ΔW ✗

Soit $F(x, y)$ une fonction d'état d'un système

dF Est une différentielle totale exacte (**DTE**) si est seulement si : $\frac{\partial^2}{\partial x \partial y} = \dots(1)$

La différentielle $dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x dy$

dF Est une différentielle totale exacte si elle vérifie l'équation de Schwartz

***. L'équation de Schwartz :**

Exemple1 :

$F(x, y) = x^2 \cdot y^2$, est ce que $F(x, y)$ est une fonction d'état ? (où est ce que dF est une **DTE** ?)

$$\frac{\partial^2 F(x, y)}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 F(x, y)}{\partial y \partial x} ??$$

$$1/- \frac{\partial^2 F(x,y)}{\partial x \partial y} = ??$$

$$\frac{\partial F(x,y)}{\partial x} = \frac{\partial (x^2 \cdot y^2)}{\partial x} = 2y^2 x$$

$$\frac{\partial (2y^2 x)}{\partial y} = 4xy \quad \frac{\partial^2 F(x,y)}{\partial x \partial y} = 4xy \Rightarrow \dots \boxed{1}$$

$$2/- \frac{\partial^2 F(x,y)}{\partial y \partial x} = ??$$

$$\frac{\partial F(x,y)}{\partial y} = \frac{\partial (x^2 \cdot y^2)}{\partial y} = 2x^2 y$$

$$\frac{\partial (2x^2 y)}{\partial x} = 4xy \quad \frac{\partial^2 F(x,y)}{\partial y \partial x} = 4xy \quad \dots \dots \boxed{2} \Rightarrow$$

Alors on a : $\boxed{1} = \boxed{2} \Rightarrow dF$ est une DTE et **F** est une fonction d'état.

Exemple2 :

$$PV = nRT \quad (n = cst, R = cst)$$

$$P = \frac{nRT}{V} \quad P = F(T, V) \text{ est ce que } P(T, V) \text{ est une fonction d'état ?}$$

$$\frac{\partial^2 P}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 P}{\partial V \partial T} ?? \text{ (On doit vérifier cette égalité)}$$

$$1/- \frac{\partial^2 P}{\partial T \partial V} = ?$$

$$\frac{\partial \left(\frac{nRT}{V} \right)}{\partial T} = \frac{nR}{V}$$

$$\frac{\partial \left(\frac{nR}{V} \right)}{\partial V} = - \frac{nR}{V^2} \frac{\partial^2 P}{\partial T \partial V} = - \frac{nR}{V^2} \dots \dots \boxed{1}$$

$$2/- \frac{\partial^2 P}{\partial V \partial T} = ?$$

$$\frac{\partial \left(\frac{nRT}{V} \right)}{\partial V} = - \frac{nRT}{V^2}$$

$$\frac{\partial(-\frac{nRT}{V^2})}{\partial T} = -\frac{nR}{V^2} \frac{\partial^2 P}{\partial V \partial T} = -\frac{nR}{V^2} \dots\dots\dots \boxed{2}$$

Alors on a : $\boxed{1} = \boxed{2} \Rightarrow dP$ est une DTE et **P** est une fonction d'état.

5. Equation d'état d'un gaz parfait :

a) Loi de Boyle-Mariotte :

Elle relie la pression P et le volume V d'un gaz parfait à température constante.

Pour un gaz parfait le produit **PV = cst** à **T = constante et nombre de moles constant**

b) Loi de Gay-Lussac :

$$\frac{P}{T} = \text{cst} \text{ à } V = \text{cst}$$

c) Loi de Charles :

$$\frac{V}{T} = \text{cst} \text{ à } P = \text{cst}$$

*.Equation d'état d'un gaz parfait :

$$PV = nRT$$

$$\left\{ \begin{array}{l} P: \text{la pression en Pa} \\ V: \text{le volume en m}^3 \\ n: \text{nombre de moles} \end{array} \right\} \begin{array}{l} T: \text{température en Kelvin} \\ R: \text{la constante des gaz parfaits (} R = 8.32 \text{)} \end{array}$$

*.Loi D'Avogadro-Ampère:

" Dans les conditions standards de température et pression, le volume d'une mole d'un gaz parfait est constant ".

à **P = 1 atm** et **T = 273.15 K** → Le volume molaire du gaz parfait = **22.4 L**

Exemple :

Combien y a-t-il de mole de N₂ et de molécule dans **500 cm³** de gaz de N₂ (**gaz** parfait) dans les conditions standards ?

1/- Le nombre de moles n = ?

$$n = \frac{V_g}{V_M} \left\{ \begin{array}{l} V_g = 500 \text{ cm}^3 = 500 \times 10^{-3} \text{ L} \\ V_M = 22,4 \text{ L} \end{array} \right.$$

A.N.:

$$n = \frac{500 \times 10^{-3}}{22,4} = 0,022 \text{ mole}$$

2/- Le nombre de molécules ?

$$n \times N_A \begin{cases} n = 0,022 \text{ mole} \\ N_A = 6,023 \times 10^{23} \end{cases}$$

$$A.N : 0,022 \times 6,023 \times 10^{23} = 1,325 \times 10^{22} \text{ molecules}$$

***.Loi de Dalton:**

Un mélange de gaz parfaits 1,2,3, tel que :

n_1 : le nombre de mole de gaz 1

n_2 : le nombre de mole de gaz 2

n_3 : le nombre de mole de gaz 3

n_i : le nombre de mole de gaz i

P_1 : la pression du gaz 1 (pression partielle)

P_2 : la pression du gaz 2

P_3 : la pression du gaz 3

P_i : la pression du gaz i

$n_T = n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_i + \dots$ (le nombre totale de mole de tous les gaz)

P_T : la pression totale

V : le volume total

Loi de Dalton tel que :

$$\begin{cases} P_i : \text{la pression totale du gaz } i \\ P : \text{la pression totale} \\ x_i : \text{la fraction du gaz } i \end{cases}$$

$$P_i = x_i \times P$$

$$x_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots + n_i}$$

$$x_i = \frac{n_i}{n_T}$$

Exemple :

Un mélange de 3 gaz : O_2 , N_2 , CO_2

Quelle est la pression partielle de O_2 à $P = 1 \text{ atm}$ et $T = 273.15 \text{ K}$?

Si $n(N_2) = 0.1 \text{ mole}$, $n(CO_2) = 0.4 \text{ mole}$, $n_T = 2 \text{ mole}$

$P(O_2) = ?$

$$P(O_2) = x(O_2) \cdot P$$

On a: $n_T = n(N_2) + n(O_2) + n(CO_2) \rightarrow n(O_2) = n_T - [n(N_2) + n(CO_2)]$

A.N:

$$n(O_2) = 2 - (0.1 + 0.4) = 1.5 \text{ mole} \rightarrow n(O_2) = 1.5 \text{ mole}$$

$$x(O_2) = \frac{n_{O_2}}{n}$$

A.N:

$$x(O_2) = \frac{1.5}{2} = 0.75 \quad P(O_2) = x(O_2) \cdot P \text{ Donc: } P(O_2) = 0.75 \text{ atm}$$

6. Les transformations d'un système thermodynamique :

a) Transformation isobare :

“C'est une transformation d'un système thermodynamique d'un état initial à un état final à

Pression constante ($P = \text{CST}$)

b) Transformation isotherme :

“ C'est une transformation d'un système thermodynamique d'un état initial à un état final à

Température constante ($T = \text{CST}$)“

c) Transformation isochore :

“ C'est une transformation d'un système thermodynamique d'un état initial à un état final à

Volume constant ($V = \text{CST}$)“

d) Transformation adiabatique :

“ C'est une transformation d'un système thermodynamique durant elle n'y a pas d'échange de chaleur ($Q = 0$) “

A retenir :

Isobare : $P = \text{cst}$

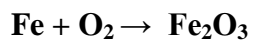
Isotherme : $T = \text{cst}$

Isochore : $V = \text{cst}$

Adiabatique : $Q = 0$

e) Transformation chimique :

Exemple : la réaction d'oxydation de fer



f) Transformation réversible :

“ C’est une transformation qui se fait d’une manière très lente (une succession de plusieurs états d’équilibres) “

Chapitre 2 : Température, Chaleur, travail et Calorimétrie

I. Température:

La température : C'est le degré d'agitation des particules (molécules, atomes, ions) qui constituent la matière.

Cette agitation est liée à l'Energie cinétique selon la loi de distribution des vitesses de Maxwell. indique que plus le gaz a une température élevée, plus la vitesse (l'énergie cinétique) est grande ::

$$E_c = \frac{1}{2} m V^2 = \frac{3}{2} K T$$

plus le gaz a une température élevée, plus V est grande ::

m : la masse des molécules

T : la température

K : la constante de Boltzmann, $k \approx 1,380\,648\,52 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

V : la Vitesse des particules

Si $V \nearrow \Rightarrow T \nearrow$

1. Unités de la Température :

Différentes échelles sont utilisées pour mesurer la température : l'échelle Newton (établie vers 1700), Rømer (1701), Fahrenheit (1724), Réaumur (1731), Delisle (1738), centigrade (de Celsius) (1742), Rankine (1859), kelvin (1848), Leyden (ca. 1894), Celsius (1948)

a) kelvin : (K)

Le Kelvin (anciennement appelé degré Kelvin), symbolisé par K, est l'unité de température de l'échelle créée par William Thomson Kelvin.

C'est l'une des unités du Système international d'unités et correspond à une fraction de $1 / 273,16$ de la température du point triple de l'eau. Elle est représentée par la lettre K, et jamais "° K". Actuellement, son nom n'est pas "degrés Kelvin", mais simplement "Kelvin".

b) Degré Celsius (échelle centigrade): (symbole °C) :

Introduite le 25 décembre 1948. Son nom est une référence à l'astronome et physicien suédois Anders Celsius, inventeur en 1742 d'une des premières échelles centigrades de température.

Par accord international, depuis 1954, le degré unitaire Celsius et l'échelle Celsius sont définis par le zéro absolu et le point triple de l'eau de Vienne, l'eau de mer moyenne standard (VSMOW), une eau spécialement purifiée

Cette unité de mesure est d'usage courant à travers le monde, à l'exception des États-Unis, de Belize et des Îles Caïman, qui utilisent toujours l'échelle Fahrenheit.

c) Fahrenheit : (F)

Le degré Fahrenheit (symbole : °F) est une unité de mesure de la température, proposée par le physicien allemand Daniel Gabriel Fahrenheit en 1724. Historiquement, dans cette échelle, le point zéro était la

température de fusion d'un mélange eutectique de chlorure d'ammonium et d'eau, et le point 96 était la température du corps humain. Fahrenheit vérifia que le point de solidification de l'eau était de 32 degrés et son point d'ébullition de 212 degrés.

Aujourd'hui, l'échelle Fahrenheit est calée sur l'échelle Celsius par la relation :

$$1\text{ }^{\circ}\text{F} = \frac{9}{5}\text{ }^{\circ}\text{C} + 32$$

d) Rankine: (R)

L'échelle Rankine est une échelle de température nommée en l'honneur de l'ingénieur et physicien écossais William John Macquorn Rankine, qui la proposa en 1859.

$$[^{\circ}\text{Ra}] = [^{\circ}\text{C}] \times 1,8 + 32 + 459,67$$

2. Mesure de la température : (thermométrie)

La thermométrie est le domaine de la physique concernant la mesure de la température. Un thermomètre (du grec thermós (« chaud ») et métron (« mesure »)) est un appareil qui sert à mesurer et à afficher la valeur de la température.

On mesure la Température (T) par un thermomètre, il existe plusieurs types de thermomètre

a) le thermomètre à mercure:

Il a été inventé par Daniel Gabriel Fahrenheit en 1724. Son fonctionnement repose sur du mercure contenu dans un tube de verre. Le volume du mercure, donc la longueur de la colonne dans le tube, est fonction de sa température. On peut lire cette dernière grâce à des marques inscrites le long du tube

b) Thermomètre à gaz :

Il est basé sur les variations de pression ou de volume d'un gaz en fonction de la température¹². Ce type de thermomètre utilise la loi d'Avogadro :

c) Thermomètre de Galilée

Le thermomètre de Galilée est composé de flotteurs d'une densité moyenne proche du liquide dans lequel ils sont immergés.

d) Thermomètre magnétique

Un thermomètre magnétique utilise la loi de Curie qui dit que la susceptibilité magnétique des dipôles paramagnétiques est inversement proportionnelle à la température absolue :

e) Les thermomètres électroniques

Sont très précis et performants. Ils permettent les mesures de température de l'air, des liquides, des matériaux, etc. Ils ont également la possibilité de mémoriser des valeurs avec une alarme et la lecture est facilitée grâce à un écran

II. La Chaleur :

C'est le transfert de l'agitation thermique des atomes à l'échelle microscopique

EXEMPLE :

Si on met deux corps initialement de températures différentes, on obtient l'équilibre thermique après un certain moment (schéma au dessous)

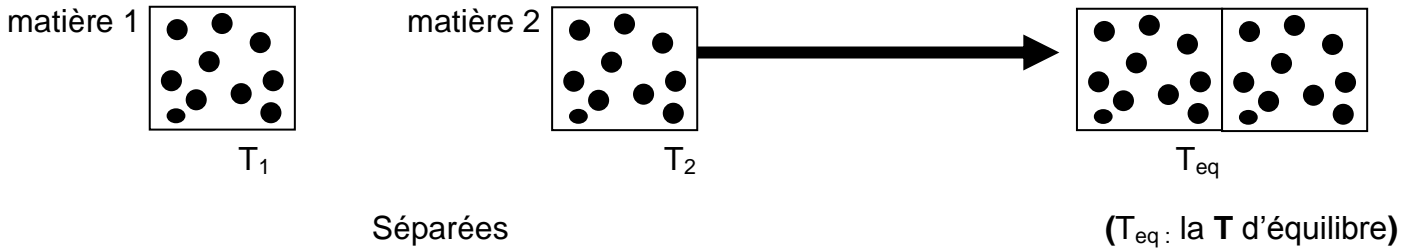


Figure 1 : équilibre thermique

1 et 2 en équilibre thermique $\Rightarrow T_1 = T_2$
1 et 3 en équilibre thermique $\Rightarrow T_2 = T_3$

On dit que deux corps sont en équilibre thermique s'ils ont la même température

1. Principe 0 de la thermodynamique

« Si 2 corps sont en équilibre thermique avec un 3^{ème} corps, ils sont en équilibre thermique entre eux »

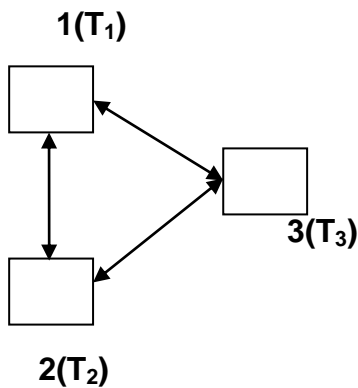
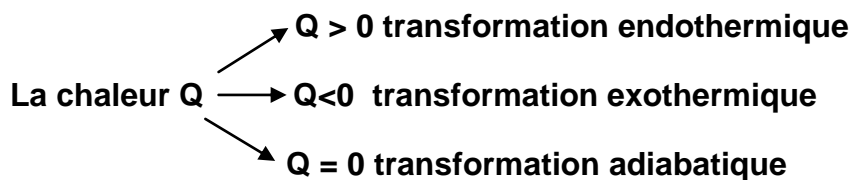


Figure 2 : Principe zero de thermodynamique

On a trouvé que : $T_1 = T_2$ } donc $T_1 = T_3$: c'est le principe 0 de la thermodynamique
 $T_2 = T_3$ }

La chaleur Q échangée entre un système et son environnement (le milieu extérieur) : selon le signe de Q on dit que le processus (la transformation du système thermodynamique)



1. Capacité calorifique C : (capacité thermique)

La capacité calorifique d'un corps est l'énergie (la chaleur) en Joule nécessaire pour augmenter la température de ce corps d'1 kelvin.

L'unité de C est le **Joule/Kelvin**

2. Capacité calorifique massique (c_m):

La capacité calorifique massique d'un corps est l'énergie en Joule nécessaire pour augmenter la température d'1 Kg de ce corps d'1 kelvin

L'unité : Joule/kg.K

Exemple :

La capacité calorifique massique de l'eau 4185 J/(kg.K)

Donc nous avons besoin de 4185 J pour augmenter la masse d'un kg d'eau d'1 Kelvin

La capacité calorifique massique de l'aluminium $C_{Al}=900J/(Kg.K)$

3. Capacité calorifique molaire (c_n)

La capacité calorifique molaire d'un corps est la chaleur en Joule nécessaire pour augmenter la température d'une mole de ce corps d'1K

III. Calorimétrie

C'est la mesure de la chaleur (Q) en utilisant un calorimètre. Le mot calorimètre désigne l'appareil qui sert à cette mesure, il est calorifuge : isolant thermiquement.

1. Convention des signes :

$Q > 0$ lorsque le système thermodynamique a reçu de la chaleur : La transformation est endothermique

$Q < 0$ lorsque le système thermodynamique a perdu de la chaleur : la transformation est exothermique

Pour un \mathcal{E} thermodynamique isolé \Rightarrow pas d'échange de chaleur avec l'extérieur $\Rightarrow \sum Q = 0$

A retenir :

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta Q = m \cdot c_m \cdot dT \quad m: \text{masse Kg} \\ C_m : \text{capacité calorifique massique J/(kg.K)} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta Q = n \cdot C_n \cdot dT \quad n : \text{nombre de moles} \\ C_n : \text{capacité calorifique molaire J/(mole.K)} \end{array} \right.$$

$$\delta Q = C \cdot dT \quad C: \text{capacité calorifique J/K}$$

2. Application :

Un calorimètre parfaitement calorifugé contient initialement une masse d'eau $m_1=1\text{kg}$ à une température $T_1=10^\circ\text{C}$ et une masse $m_2=2\text{kg}$ d'eau à une température $T_2=60^\circ\text{C}$ (on néglige C_{cal})

*Calculer la température finale T_f (la température d'équilibre T_{eq})

Donnée : $c_{\text{eau}}=4185 \text{ J/(kg.k)}$.

Solution :

Calcul de la température finale T_f :

$$\delta Q = m \cdot C_m \cdot dT \Rightarrow \int_1^2 \delta Q = \int_1^2 m \cdot C_m \cdot dT$$

$$\Rightarrow Q = m \cdot C_m \cdot \Delta T$$

$$m_1 \Rightarrow Q_1 = m_1 C_1 (T_f - T_1)$$

$$m_2 \Rightarrow Q_2 = m_2 C_2 (T_f - T_2)$$

$$\sum Q = 0 \Rightarrow Q_1 + Q_2 = 0 \text{ (adiabatique : calorimètre parfaitement calorifuge)}$$

$$\Rightarrow m_1 \cdot c_{\text{eau}} \cdot (T_f - T_1) + m_2 \cdot c_{\text{eau}} \cdot (T_f - T_2) = 0$$

$$\Rightarrow m_1 \cdot (T_f - T_1) = - m_2 \cdot (T_f - T_2)$$

$$\Rightarrow m_1 T_f - m_1 T_1 = -m_2 T_f + m_2 T_2$$

$$\Rightarrow m_1 T_f + m_2 T_f = m_1 T_1 + m_2 T_2$$

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

A.N :

$$\left\{ \begin{array}{l} m_1 = 1\text{kg} ; T_1 = 10^\circ\text{C} \\ m_2 = 2\text{kg} ; T_2 = 60^\circ\text{C} \end{array} \right.$$

$$T_f = \frac{1 \times (10 + 273) + 2 \times (60 + 273)}{1 + 2} \Rightarrow T_f = 316.33 \text{ K} = 43.33^\circ\text{C}$$

1. Valeur en eau d'un calorimètre : (μ)

La valeur en eau d'un calorimètre (μ) est la masse fictive d'eau qui a la même capacité calorifique d'un calorimètre.

$$C_{cal} = C_m \cdot \mu \Rightarrow \boxed{\mu = \frac{C_{cal}}{C_m}} \dots\dots\dots (2)$$

C_{cal} : la capacité thermique d'un calorimètre en J/K

c_m : la capacité thermique massique de l'eau en J/(K.Kg)

μ : la valeur en eau du calorimètre en Kg

Explication :

Le calorimètre a une capacité calorifique C_{cal}

on introduit une quantité d'eau de masse m_1 :

$$\text{Soit : } Q_1 = m_1 c_e \Delta T$$

$$Q_2 = C_{cal} \cdot \Delta T$$

$$\Sigma Q = 0 \Rightarrow Q_1 + Q_2 = 0$$

$$\Rightarrow m_1 C_e (T_{eq} - T_1) + C_{cal} (T_{eq} - T_2) = 0$$

Si on considère que la chaleur Q_2 n'est pas celle du Calorimètre mais d'une masse d'eau μ , donc on peut écrire :

$$Q_2 = \mu \cdot C_m \cdot \Delta T$$

$$Q_2 = C_{cal} \cdot \Delta T$$

On trouve que :

$\mu \cdot C_e = C_{cal}$

$\mu = \frac{C_m}{C_e}$

$\dots\dots\dots (3)$

Exemple :

Un calorimètre contient initialement 1Kg d'eau à $T_1=20^\circ\text{C}$, on ajoute 0.5 Kg d'eau à $T_2=60^\circ\text{C}$.

1/- Si on néglige l'influence du calorimètre sur la chaleur, Calculer T_{eq} ?

On donne : $c_m = 4185 \text{ J/(kg.K)}$

$$\Sigma Q = 0 \Rightarrow Q_1 + Q_2 = 0 \text{ (système isolé)}$$

$$Q_1 = m_1 C_m (T_{eq} - T_1)$$

$$Q_2 = m_2 C_m (T_{eq} - T_2)$$

$$\Rightarrow m_1 \cdot \cancel{C_m} \cdot (T_{eq} - T_1) + m_2 \cdot \cancel{C_m} \cdot (T_{eq} - T_2) = 0$$

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

A.N.:

$$\begin{cases} m_1 = 1 \text{ kg} ; T_1 = 20^\circ\text{C} \\ m_2 = 0.5 \text{ kg} ; T_2 = 60^\circ\text{C} \end{cases}$$

$$T_{eq} = \frac{1 \times (20 + 273) + 0.5 \times (60 + 273)}{1 + 0.5} \Rightarrow T_{eq} = 306 \text{ K} = 33.33^\circ\text{C}$$

$$\Rightarrow T_{eq} = 33^\circ\text{C}$$

2/- En effet la T_{eq} n'est pas 33°C mais 29°C , Calculer dans ce cas la valeur en eau d'un calorimètre μ ?

$$\sum Q = 0 \Rightarrow Q_1 + Q_2 + Q_3 = 0$$

$$\begin{cases} Q_1 = m_1 \cdot c_m \cdot (T_{eq} - T_1) \\ Q_2 = m_2 \cdot c_m \cdot (T_{eq} - T_2) \\ Q_3 = \mu \cdot c_m \cdot (T_{eq} - T_1) \end{cases}$$

$$\Rightarrow m_1 \cdot \cancel{c_m} \cdot (T_{eq} - T_1) + m_2 \cdot \cancel{c_m} \cdot (T_{eq} - T_2) + \mu \cdot \cancel{c_m} \cdot (T_{eq} - T_1) = 0$$

$$\Rightarrow \mu = \frac{-m_1(T_{eq} - T_1) - m_2(T_{eq} - T_2)}{(T_{eq} - T_1)}$$

A.N.:

$$\mu = \frac{-1 \times (29 - 20) - 0.5(29 - 60)}{29 - 20}$$

$$\mu = 2.72 \text{ kg}$$

1. Chaleur latente (variation de phase sans variation de T):

Chaleur latente c'est l'énergie en Joule nécessaire pour la transformation d'1 Kg d'une matière d'un état physique à un autre.

*la chaleur latente de fusion de la glace : C'est la chaleur nécessaire en Joule pour transformer 1 Kg de glace en eau liquide à $T = 0^\circ\text{C}$ et $P = \text{atm}$.

$$\begin{cases} Q = m \cdot L & m : \text{la masse en Kg} \\ L : \text{la chaleur latente J/Kg} \end{cases}$$

2. Relations de Mayer :

Les relations qui donnent les capacités calorifiques C_p et C_v (ou c_p et c_v) des gaz parfaits

$$C_p - C_v = nR \text{ ou } c_p - c_v = R$$

C_p : la capacité calorifique à pression constante

C_v : la capacité calorifique à volume constant

c_p : la capacité calorifique molaire à pression constante

c_v : la capacité calorifique molaire à volume constant

✓ Pour les liquides et gaz $C_p \simeq C_v \simeq C$

✓ Pour les gaz $C_p \neq C_v$

$C_p - C_v = nR$ pour un gaz parfait (La 1^{ère} relation de Mayer)

$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ γ : constante qui dépend de la nature de gaz :

- Pour un gaz monoatomique Ar, Ne, He... (Les gaz rares) $\gamma = 5/3$
- les gaz diatomiques tels que H_2 , N_2 , O_2 ,... $\gamma = 7/5$

IV. Le travail (W) :

Soit le système thermodynamique suivant :

Un piston qui contient de l'air qui passe d'un **Etat 1** à un **Etat 2** Lorsque le système passe d'un **Etat 1** à l'**Etat 2**,

dl : le déplacement

F : la force extérieure

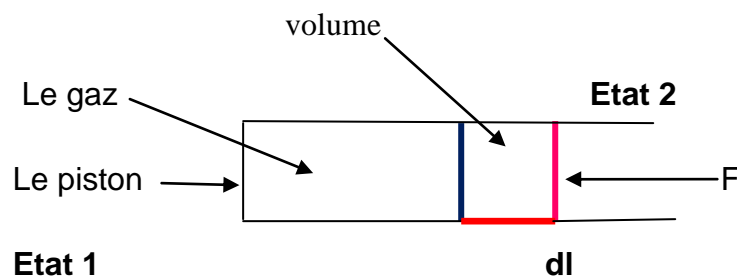


Figure 3 : le travail d'une force de pression

Le Travail de la force extérieure ∂w :

Le travail est la quantité d'énergie transférée d'un système à un autre par la force lors du déplacement. Nous allons détailler l'expression générale du travail pour un système thermodynamique spécifique: un gaz enfermé dans un récipient par un piston, qui peut se déplacer sans frottement.

Sous l'effet de la pression (p) exercée par le gaz, le piston subit une force F qui le déplace d'une position initiale (A) à une position finale (B) tout en parcourant une distance dl .

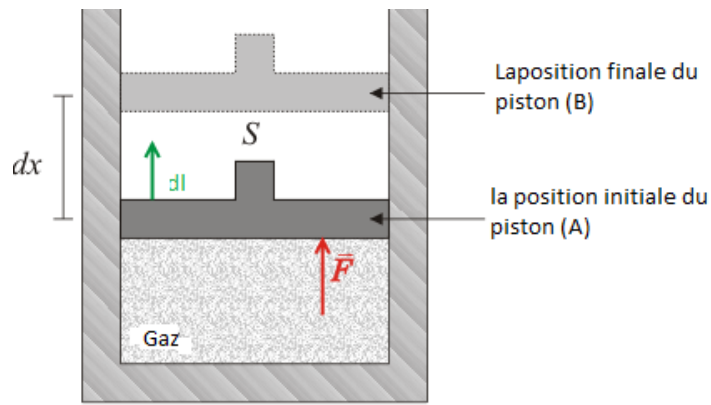


Figure 4: Déplacement du piston sous l'effet d'un gaz

A partir de la définition de la pression, nous pouvons exprimer F et le vecteur de déplacement dr en fonction d'un vecteur unité u , perpendiculaire à la surface de la manière suivante :

$$\partial W = F \cdot dl \dots\dots (1)$$

$$\text{On sait que } P = \frac{F}{S} \Rightarrow F = P \cdot S$$

P : la pression F : Force S : surface

$$(1) \text{ devient } \partial w = P \cdot S \cdot dr \quad \partial w = P \cdot dV \quad dV < 0 \Rightarrow \partial w > 0$$

$$dV > 0 \Rightarrow \partial w < 0$$

Le travail est positif lorsque le gaz fonctionne (détente) et négatif lorsque l'extérieur agit contre le gaz (compression).

$$\partial w = -P_{ex} dV$$

Avec P_{ex} : la pression extérieure

$$W = \int \partial w = \int -P_{ex} dV$$

Exemple 1:

2 Litres de gaz parfait se détend de manière irréversible à 4L, si $P_1 = 1 \text{ ATM}$ et $P_2 = 0.5 \text{ ATM}$

Calculer la Travail W de cette transformation thermodynamique.

$$W = \int -P_{ex} dV = \int -P_2 dV = -P_2 \int_{V_1}^{V_2} dV = -P_2 (V_2 - V_1)$$

A.N :

$$W_{1 \rightarrow 2} = -0.5 \cdot 10^5 \cdot (2 \cdot 10^{-3})$$

une transformation irréversible

$$W_{1 \rightarrow 2} = -10^2 \text{ Joule}$$

La pression : $P_{ex} = P_2 = P_{finale}$

Exemple2 :

2Litres de gaz parfait qui se détend de manière réversible de $\left\{ \begin{array}{l} V_1 = 2L \\ P_1 = 1 \text{ ATM} \end{array} \right.$ à $\left\{ \begin{array}{l} V_2 = 4L \\ P_2 = 0.5 \text{ ATM} \end{array} \right.$
Etat 1 : Etat 2

$$W_{1 \rightarrow 2} = \int_{V_1}^{V_2} -P_{ex} dV$$

Pour un gaz parfait $P_g = \frac{nRT}{V}$, lorsque la transformation est réversible $P_{ex} = P_{\text{gas}}$

$$W_{1 \rightarrow 2} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{-nRT}{V} dV = - \int \frac{P_1 V_1}{V} dV \dots\dots\dots(4)$$

$$nRT = P_1 V_1 = P_2 V_2$$

$$W_{1 \rightarrow 2} = -P_1 V_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -P_1 V_1 (\ln V_2 - \ln V_1)$$

$$W_{1 \rightarrow 2} = P_1 V_1 (\ln V_1 - \ln V_2) = P_1 V_1 \ln \frac{V_1}{V_2}$$

A.N:

$$W_{1 \rightarrow 2} = 2 \times 10^5 \times 10^{-3} \times \ln \frac{2 \times 10^{-3}}{4 \times 10^{-3}} = 2 \times 10^2 \times \ln \frac{1}{2}$$

$$W_{1 \rightarrow 2} = -138.63 \text{ J}$$

Chapitre 3 : Enoncé du premier principe de la thermodynamique.

I /-Introduction:

Soit un système thermodynamique, l'énergie totale de ce système est E_T tel que

$$E_T = (\text{énergie macroscopique}) + (\text{énergie microscopique})$$

Ou

$$\text{L'énergie macroscopique} = E_C + E_P \quad \{E_C : \text{énergie cinétique} \quad E_P : \text{énergie potentielle}\}$$

Et

$$\text{L'énergie microscopique} = U = \text{l'énergie interne}$$

Enoncé du premier principe:

« L'énergie interne d'un système isolé est constante » \Rightarrow « ΔU d'un système isolé = 0 »

L'unité : le joule

C'est une fonction d'état, elle dépend de 3 variables T, P, V

U : l'énergie interne

ΔU : la variation de l'énergie interne

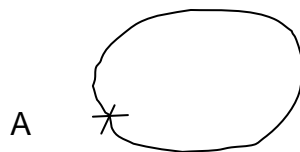
$$\Delta U = U_B - U_A = Q + W$$

Etat A \longrightarrow Etat B

$$\left\{ dU = \partial W + \partial Q \right.$$

$$\Delta U = \int dU = \int (\partial W + \partial Q) = \int \partial W + \int \partial Q$$

$$\Delta U = W + Q$$



$$\Delta U = U_A - U_A = 0$$

Figure 5 : Transformation cyclique (retour à l'état initial) d'un système

V. Cas particuliers:

1. Transformation adiabatique : (Q=0)

$$dU = \partial W + \partial Q \quad \Delta U = W + Q$$

$$Q = 0 \Rightarrow \Delta U = W$$

«Pour les transformations adiabatiques la variation de l'énergie interne ΔU est égale au travail »

Pour un gaz parfait qui subit une transformation adiabatique $PV^\gamma = \text{constante}$

P : la pression

V : le volume

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

2/- Transformation isochore : (V=cst)

$$V = \text{cst} \Rightarrow dV = 0$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} -P_{ex} dV = 0$$

$\Delta U = W + Q = Q = Q_V$: la chaleur échangée à volume constant

$$dU = \delta Q_V = nC_V dT$$

Pour un gaz parfait $n = \text{cst}$

$C_V = \text{cst}$: La première loi de Joule : « l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température »

2. Transformation isobare : (P=cst)

P=constant et dP=0

$$dU = \delta W + \delta Q = \delta W + \delta Q_P$$

$$\text{On a: } \delta W = -P_{ex} dV$$

$$\delta Q_P = dU - \delta W = dU + PdV = dU + d(PV) = d(U + PV)$$

$$dH = d(U + PV) \quad H = U + PV$$

On définit une nouvelle fonction d'état H ou l'enthalpie, l'unité : J, cal ... dH : DTE

$$dH = \delta Q_P = nC_P dT$$

Pour un gaz parfait $n = \text{cst}$ $C_P = \text{cst}$

$dH = nC_P dT$: la deuxième loi de Joule : « l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température »

✓ *Démonstration de la Relation de Mayer : $C_P - C_V = R$*

$$H = U + PV \Rightarrow dH = d(U + PV) = dU + d(PV) = dU + d(nRT)$$

$$dH = dU + d.nRT \Rightarrow nC_P dT = nC_V dT + nRdT$$

$$\Rightarrow C_P - C_V = R$$

Exemple 1:

Une mole de N₂ Considéré comme un gaz parfait passe de 20 °C à 100 °C. Calculer la chaleur Q

1- Pour une transformation isochore

2- Pour une transformation isobare

$$C_p = 33 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1} R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Solution :

1. Transformation isochore : (V=cst)

$$Q_V = ?$$

$$\delta Q_V = n C_V dT$$

$$Q_V = \int n C_V dT = n C_V \Delta T = n C_V (T_2 - T_1)$$

$$n = 1 \text{ mole} , \Delta T = 80^\circ\text{C} , C_V = C_p - R = 33 - 8,31 = 24,69$$

A.N :

$$Q_V = 1 \times 24,69 \times 80 = 1975,2 \text{ J}$$

2. Transformation isobare : (P=cst)

$$Q = Q_P = ?$$

$$Q_P = \int \delta Q_P = \int n C_P dT = n C_P \int_{T_2}^{T_1} dT = n C_P (T_2 - T_1)$$

$$n = 1 \text{ mole} , \Delta T = 80^\circ\text{C} , C_p = 33 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

A.N :

$$Q_P = 1 \times 33 \times 80 = 2640 \text{ J}$$

$$\Delta H = Q_P = 2640 \text{ J}$$

Ex02:

Une mole de gaz parfait à 298 K se détend de 5atm à 1atm dans les cas suivants :

1/-Détente isotherme réversible

2/-Détente isotherme irréversible

3/-Détente adiabatique réversible

4/-Détente adiabatique irréversible

Calculer T_2 , ΔU , Q , W , ΔH

$$C_V = \frac{3}{2} R$$

$$C_P = \frac{5}{2} R$$

Solution :

Détente isotherme réversible :

a/- $T_2 = ?$

$T_2 = T_1 = 298 \text{ K}$ car la transformation est isotherme

b/- $\Delta U = ?$:

$\Delta U = \int n C_V dT$ ($dT = 0$; car la transformation est isotherme)

$$\Delta U = 0$$

c/- $W = ?$:

$$W = \int -P_{ex} dV$$

Puisque la transformation est réversible ; donc $P_{ex} = P_g$

$$W = \int -P_g dV$$

Le gaz est parfait $\Rightarrow P_g V = nRT \Rightarrow P_g = \frac{nRT}{V}$

$$W = \int -\frac{nRT}{V} dV = -nRT \int \frac{dV}{V} \quad (nRT = \text{cst})$$

$$W = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT (\ln V_2 - \ln V_1) = nRT (\ln V_1 - \ln V_2) = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{On a : } P_1 V_1 = nRT \\ \Rightarrow P_1 V_1 = P_2 V_2 \end{array} \right\} P_2 V_2 = nRT$$

D'où on trouve que : $\frac{V_1}{V_2} = \frac{P_2}{P_1}$

Alors :

$$W = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Données :

$$P_2 = 1 \times 1,013.10^5 \text{ Pa}$$

$$P_1 = 5 \times 1,013.10^5 \text{ Pa}$$

$$n = 1 \text{ mole}$$

$$R = 8.31 \text{ J/K.Kg}$$

$$T = 298 \text{ K}$$

A.N :

$$W = 1 \times 8.31 \times 298 \times \ln \frac{1 \times 1,013.10^5}{5 \times 1,013.10^5}$$

$$W = -3985.57 \text{ J}$$

d/- Q= ? :

$$\Delta U = W + Q \Rightarrow Q = \Delta U - W$$

$$\text{On a: } \Delta U = 0 \Rightarrow Q = -W$$

$$\Rightarrow Q = -(-3985.57) \text{ J}$$

e/- $\Delta H = ?$:

$$\Delta H = \int n C_p dT (dT = 0) \Rightarrow \Delta H = 0 \text{ J}$$

Détente isotherme irréversible :

a/- $T_2 = ?$

$T_2 = T_1 = 298 \text{ K}$ car la transformation est isotherme

b/- $\Delta U = ?$:

$$\Delta U = \int n C_v dT (dT = 0; \text{ car la transformation est isotherme})$$

$$\Delta U = 0 \text{ J}$$

c/- $W = ?$:

$$W = \int -P_{ex} dV$$

Puisque la transformation est irréversible ; donc $P_{ex} = P_2$

$$W = \int -P_2 dV = -P_2 \int dV = -P_2 (V_2 - V_1) = P_2 (V_1 - V_2)$$

$$P_1 V_1 = nRT \Rightarrow V_1 = \frac{nRT}{P_1}$$

$$P_2 V_2 = nRT \Rightarrow V_2 = \frac{nRT}{P_2}$$

$$W = P_2 \left(\frac{nRT}{P_1} - \frac{nRT}{P_2} \right) = nRT \left(\frac{P_2}{P_1} - \frac{P_2}{P_2} \right) = nRT \left(\frac{P_2}{P_1} - 1 \right)$$

A.N:

$$W = 1 \times 8.31 \times 298 \times \left(\frac{1}{5} - 1\right) = -8.31 \times 298 \times \frac{4}{5}$$

$$W = -1981.104 \text{ J}$$

d/- Q= ? :

$$\Delta U = W + Q \Rightarrow Q = \Delta U - W$$

$$\text{On a: } \Delta U = 0 \Rightarrow Q = -W$$

$$\Rightarrow Q = 1981.104 \text{ J}$$

e/- $\Delta H = ?$

$$\Delta H = \int n C_p dT (dT = 0) \Rightarrow \Delta H = 0 \text{ J}$$

Détente adiabatique réversible :

a/- $T_2 = ?$

$$(PV^\gamma = \text{constante}) \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

$$P\left(\frac{nRT}{P}\right)^\gamma = \text{Constante} = (nR)^\gamma P \frac{T^\gamma}{P^\gamma}$$

$$P \frac{T^\gamma}{P^\gamma} = \text{constante} \Rightarrow \frac{T^\gamma}{P^{\gamma-1}} = \text{constante}$$

$$\frac{PT^\gamma}{P^{\gamma-1}} = \text{constante} \Rightarrow T_2^\gamma = \frac{T_1^\gamma P_2^{\gamma-1}}{P_1^{\gamma-1}}$$

$$T_2^\gamma = T_1^\gamma \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\gamma-1} \quad \gamma = \frac{5}{3}$$

$$T_2^\gamma = 298^{\frac{5}{3}} \times \left(\frac{1}{5}\right)^{\frac{2}{3}}$$

$$T_2^\gamma = 4546,88$$

$$T_2 = 156,54 \text{ K}$$

b/- $\Delta U = ? :$

$$\Delta U = \int n C_v dT = n C_v \int dT = n C_v (T_2 - T_1)$$

A.N:

$$\Delta U = 1 \times \frac{3}{2} R (156,54 - 298)$$

$$\Delta U = -1769.29 \text{ J}$$

c/-Q= ? :

Q = 0 J (car la transformation est adiabatique)

d/- W= ? :

$$\Delta U = W + Q \Rightarrow W = \Delta U - Q$$

$$\text{On a : } Q = 0 \Rightarrow W = \Delta U \Rightarrow W = -1769.29 \text{ J}$$

e/- ΔH = ? :

$$\Delta H = \int n C_p dT = n C_p \int dT = n C_p (T_2 - T_1)$$

A.N :

$$\Delta H = 1 \times \frac{5}{2} R (156,54 - 298)$$

$$\Delta H = -2938.83 \text{ J}$$

Détente adiabatique irréversible :

a/- T_2 = ?

$$dU = dU = \delta W + \delta Q = \delta W \quad (\delta Q = 0 \text{ car c'est une transformation adiabatique})$$

$$n C_V dT = -P_{ex} dV \Rightarrow \int n C_V dT = \int -P_{ex} dV$$

$$\Rightarrow n C_V \int dT = -P_2 \int dV \Rightarrow n C_V (T_2 - T_1) = -P_2 (V_2 - V_1) \Rightarrow n C_V (T_2 - T_1) = -P_2 \left(\frac{n R T_2}{P_2} - \frac{n R T_1}{P_1} \right)$$

$$\Rightarrow n C_V (T_2 - T_1) = -n R \left(\frac{P_2 T_2}{P_2} - \frac{P_2 T_1}{P_1} \right) \Rightarrow n C_V (T_2 - T_1) = -n R \left(T_2 - \frac{P_2 T_1}{P_1} \right)$$

$$\Rightarrow C_V (T_2 - T_1) = R \left(\frac{P_2 T_1}{P_1} - T_2 \right) \Rightarrow C_V T_2 - C_V T_1 = R \left(\frac{P_2 T_1}{P_1} - T_2 \right)$$

$$\Rightarrow \frac{C_V}{R} T_2 - \frac{C_V}{R} T_1 = \frac{P_2}{P_1} T_1 - T_2 \Rightarrow \frac{C_V}{R} T_2 + T_2 = \frac{P_2}{P_1} T_1 + \frac{C_V}{R} T_1$$

$$\Rightarrow T_2 \left(\frac{C_V}{R} + 1 \right) = T_1 \left(\frac{P_2}{P_1} + \frac{C_V}{R} \right)$$

$$\Rightarrow T_2 = \frac{T_1 \left(\frac{P_2}{P_1} + \frac{C_V}{R} \right)}{\left(\frac{C_V}{R} + 1 \right)}$$

A.N :

$$T_2 = \frac{298 \left(\frac{1}{5} + \frac{3}{2} \right)}{\left(\frac{3}{2} + 1 \right)}$$

$$T_2 = 202.64 \text{ K}$$

b/- ΔU = ? :

$$\Delta U = \int n C_V dT = n C_V \int dT = n C_V (T_2 - T_1)$$

A.N :

$$\Delta U = 1 \times \frac{3}{2} R (202.64 - 298)$$

$$\Delta U = -1188.66 \text{ J}$$

c/-Q= ? :

Q = 0 J (car la transformation est adiabatique)

d/- W= ? :

$$\Delta U = W + Q \Rightarrow W = \Delta U - Q$$

$$\text{On a: } Q = 0 \Rightarrow W = \Delta U \Rightarrow W = -1188.66 \text{ J}$$

e/- ΔH = ? :

$$\Delta H = \int n C_P dT = n C_P \int dT = n C_P (T_2 - T_1)$$

A.N:

$$\Delta H = 1 \times \frac{5}{2} R (202.64 - 298)$$

$$\Delta H = -1981.104 \text{ J}$$

Chapitre 4 : Application du premier dans les réactions chimiques : Thermochimie

I. Thermochimie :

1. Définition :

C'est la partie de la thermodynamique qui étudie les chaleurs (les enthalpies) des réactions chimiques.

Par convention

si $\Delta H < 0$ alors le système perd de la chaleur

Si $\Delta H > 0$ alors le système gagne de la chaleur

2. L'enthalpie d'une réaction chimique :

Soit la réaction chimique suivante : $A \rightarrow B$

L'enthalpie de cette réaction (ou encore la chaleur de cette réaction à pression constante)

$$\Delta H_{r,T}^p = \sum \text{enthalpie des produits (B)} - \sum \text{enthalpie des réactifs (A)} \dots\dots\dots(6)$$

a) Enthalpie standard d'une réaction :

C'est l'enthalpie d'une réaction chimique donnée à une température T et à une pression P=1 atm

Et on écrit :

$\Delta H_{r,T}^\circ$: L'enthalpie standard de réaction à Température T

b) Enthalpie standard de formation :

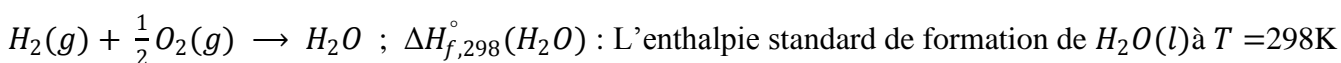
L'enthalpie standard de formation d'un composé chimique est l'enthalpie de la réaction de formation de ce composé à partir de ces composants (constituants) à l'état stable et à pression atmosphérique (P=1 atm)

Tableau 2 : valeurs d'enthalpies de formations pour quelques composés

Corps	Etat	type	ΔH_f° (Kcal/mole)
O ₂	Gaz	simple	0
H ₂	Gaz	simple	0
N ₂	Gaz	simple	0
C ₀	Gaz	composé	-26,42
H ₂ O	Liquide	composé	-57,80
H ₂ O	Gaz	composé	-96,06

$$\Delta H_f^\circ \leq 0$$

Exemple1:



Exemple2:



c) Enthalpie standard de formation de corps simple :

Corps simple formé d'un seul type d'atome $\Rightarrow \text{O}_2 ; \text{N}_2 ; \text{O}_3 ; \text{H}_2 ; \text{Ne} ; \text{He}$

Par convention, $\Delta H_{f,298}^\circ(\text{corps simple}) = 0 \text{ cal/mole}$

Exemple:

$$\Delta H_{f,298}^\circ(\text{O}_3) = 0 \text{ cal/mole}$$

A retenir :

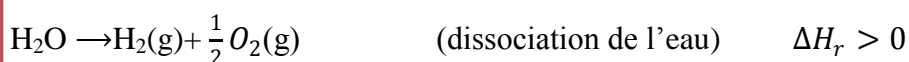
$\Delta H_r < 0$: La réaction dégage de la chaleur ; c'est une réaction exothermique.

Exemple:



$\Delta H_r > 0$: la réaction absorbe de la chaleur ; c'est une réaction endothermique.

Exemple:



$\Delta H_r = 0$: la réaction est athermique

3. Mesure de l'enthalpie d'une réaction :

On mesure les enthalpies des réactions chimiques en pratique en utilisant des calorimètres.

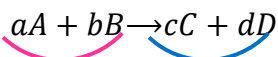
$$\Delta H_r = ?$$

$$Q_1 + Q_2 = Q_1 + \Delta H = 0 \Rightarrow \Delta H = -Q_1$$

4. Calcul de ΔH d'une réaction:

a) Méthode de Hess : (Loi de Hess)

Soit la réaction chimique suivante :



Réactifs

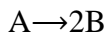
Produits

$$\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H_f^\circ \text{ des } \mathbf{Produits} - \sum \Delta H_f^\circ \text{ des } \mathbf{Réactifs}$$

$$\Delta H_r^\circ = [c \cdot \Delta H_f^\circ(C) + d \cdot \Delta H_f^\circ(D)] - [a \cdot \Delta H_f^\circ(A) + b \cdot \Delta H_f^\circ(B)]$$

.....(7)

Exemple:



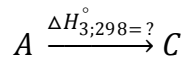
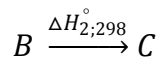
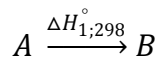
Si $\Delta H_f^\circ(A) = 15 \text{ Kcal/mole}$ et $\Delta H_f^\circ(B) = 10 \text{ Kcal/mole}$; Calculer ΔH_r°

$$\Delta H_r^\circ = 2 \Delta H_f^\circ(B) - \Delta H_f^\circ(A)$$

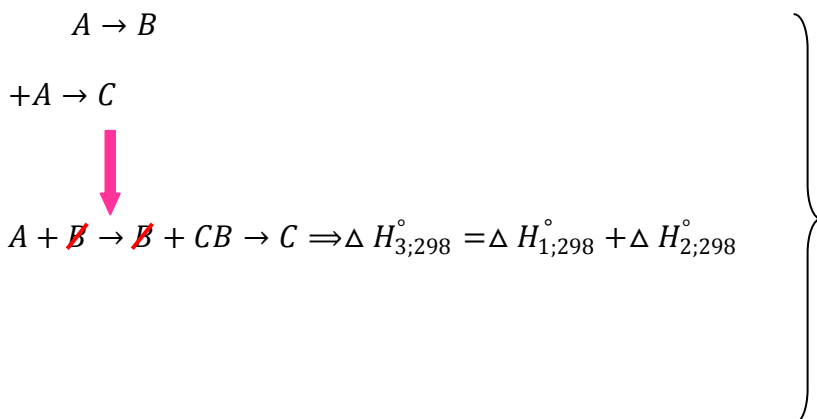
$$\Delta H_r^\circ = (2 \times 10) - 15 = 5 \text{ Kcal/mole}$$

b) Calcul algébrique :

Si nous avons les 3 réactions suivantes :

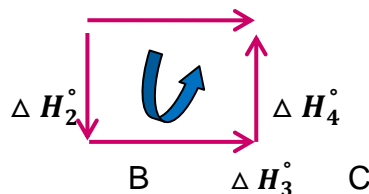


Si on connaît $\Delta H_{1;298}^\circ$ et $\Delta H_{2;298}^\circ$ comment peut-on calculer $\Delta H_{3;298}^\circ$?



c) Méthode de Cycle :

$$\Delta H_1^\circ = ?$$



$$\Delta H_1^\circ = \Delta H_{AB}^\circ + \Delta H_{BC}^\circ + \Delta H_{CD}^\circ \Rightarrow \Delta H_1^\circ = \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ + \Delta H_4^\circ$$

La méthode de cycle consiste à construire un cycle en choisissant un sens (↻)

5. Loi de Kirchhoff:

Donne l'enthalpie standard d'une réaction ΔH_2° à une température T_2 connaissant l'enthalpie standard de cette réaction ΔH_1° à une température T_1 .

Soit la réaction chimique suivante : $A \rightarrow B$

$$\Delta H_2^\circ = \Delta H_1^\circ + \int \Delta C_p \cdot dT \quad \dots\dots\dots(8)$$

ΔH_2° : l'enthalpie de réaction à T_2

ΔH_1° : l'enthalpie de réaction à T_1

ΔC_p : $C_p(B) - C_p(A)$

$C_p(B)$: la capacité calorifique (molaire) de (B)

$C_p(A)$: la capacité calorifique (molaire) de (A)

Exemple:

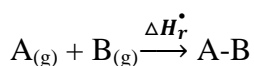
$D \rightarrow 2C$ **données:** $\Delta H_{r,T_1}^\circ$, $C_p(C)$, $C_p(D)$

Calcul de $\Delta H_{r,T_2}^\circ$:

$$\Delta H_{r,T_2}^\circ = \Delta H_{r,T_1}^\circ + \int [2C_p(C) - C_p(D)] \cdot dT$$

6. L'énergie de liaison (E_l) :

L'énergie d'une liaison A-B, c'est l'enthalpie de la réaction de formation d'A-B à partir de A et B prises à l'état gazeux



$$\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H_f^\circ \text{ des } \mathbf{Produits} - \sum \Delta H_f^\circ \text{ des } \mathbf{Réactifs} \quad \dots\dots\dots(9)$$

Exemple 1:

Calculer l'enthalpie standard d'une réduction de l'oxyde de Fer (III) par l'aluminium à 25°C

Sachant que : $\Delta H_{f,298}^\circ(Fe_2O_3, (s)) = -196.5 \text{ Kcal/mole}$

$$\Delta H_{f,298}^\circ(Al_2O_3, (s)) = -399.1 \text{ Kcal/mole}$$

Solution:

La reaction: $Fe_2O_{3(s)} + 2Al_{(s)} \longrightarrow 2Fe_{(s)} + Al_2O_{3(s)} \quad \Delta H_{r,298}^\bullet = ?$

$$\Delta H_{r,298}^\bullet = [2\cancel{\Delta H_f^\bullet(Fe)} + \Delta H_f^\bullet(Al_2O_3)] - [\Delta H_f^\bullet(Fe_2O_3) + 2\cancel{\Delta H_f^\bullet(Al)}]$$

$$\Delta H_f^\bullet(Fe) = 0 \text{ car } Fe \text{ et } Al \text{ sont}$$

$$\Delta H_f^\bullet(Al) = 0 \text{ des corps purs simples}$$

A.N :

$$\Delta H_{r,298}^\bullet = -399.1 - (-196.5)$$

$$\Delta H_{r,298}^\bullet = -202.6 \text{ Kcal/mole}$$

Exemple 2:

La combustion totale d'une mole de méthanol liquide dans les conditions standards de pression et de température, libère 725,2 kJ selon la réaction suivante : $CH_3OH(l) + 3/2 O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$

Calculer l'enthalpie molaire standard de formation du méthanol liquide

$$\text{Données : } \Delta H_{f,298}^\bullet(H_2O(l)) = -285,2 \frac{KJ}{mol}, \Delta H_{f,298}^\bullet(CO_2(g)) = -393,5 \frac{KJ}{mol}$$

Solution :

$$\Delta H_{f,298}^\bullet(CH_3OH, (l)) = ?$$

$$\Delta H_{r,298}^\bullet = [\Delta H_{f,298}^\bullet(CO_2, (g)) + 2\Delta H_{f,298}^\bullet(H_2O, (l))] - [\Delta H_{f,298}^\bullet(CH_3OH, (l)) + \frac{3}{2}\Delta H_{f,298}^\bullet(O_2(g))]$$

$$\Delta H_{f,298}^\bullet(CH_3OH, (l)) = [\Delta H_{f,298}^\bullet(CO_2) + 2\Delta H_{f,298}^\bullet(H_2O, (l))] - \Delta H_{r,298}^\bullet$$

A.N :

$$\Delta H_{f,298}^\bullet(CH_3OH, (l)) = -393,5 + 2(-285,2) - (-725,2)$$

$$\Delta H_{f,298}^\bullet(CH_3OH, (l)) = -238,7 \frac{KJ}{mol}$$

Chapitre 5 : Second principe de la thermodynamique -Machines thermiques

I. Introduction

Le premier principe de la thermodynamique implique que dans tout processus thermodynamique, l'énergie soit conservée. Cependant, ce principe ne suffit pas pour déterminer si un processus particulier peut avoir lieu ou non. Par exemple, dans un processus cyclique, tout le travail peut être transformé en chaleur mais le processus inverse ne peut pas être produit, c'est-à-dire transformer toute la chaleur absorbée en travail, même si dans ce cas le Premier Principe n'est pas non plus violé. Cet exemple permet également de déduire que toutes les formes d'énergie ne sont pas également utilisables.

1. Nécessité d'un deuxième principe

Pour cette raison, il est nécessaire d'établir un autre principe (deuxième principe de la thermodynamique) qui indique quand un processus peut se produire et quand il ne se produit pas, même si le premier principe continue à être rempli. Dans cette rubrique, plusieurs énoncés du deuxième principe seront donnés, qui sont toutes équivalentes.

Une nouvelle fonction d'état, appelée entropie (S), sera également définie, ce qui permettra de caractériser le sens dans lequel se déroulent les processus thermodynamiques.

2. Des exemples

Certains cas sont présentés dans lesquels le processus se déroule toujours dans le même sens, mais si cela se produisait dans le sens opposé, le premier principe ne serait pas violé.

- a) **La conduction de la chaleur d'un corps chaud à un corps froid** : lorsque nous mettons deux corps en contact à des températures différentes, la chaleur est toujours transférée du corps chaud au corps froid, jamais dans la direction opposée.
- b) **Mouvement avec frottement** : une masse qui glisse sur une surface frottée perd son énergie cinétique en transformant la chaleur dissipée. L'expérience nous apprend qu'en aucun cas une masse au repos ne se refroidit spontanément et ne transforme cette chaleur en énergie cinétique, initiant le mouvement.
- c) **Expansion adiabatique d'un gaz contre le vide** : le gaz n'évolue jamais dans le sens opposé, se comprimant pour revenir à son état initial.

II. Entropie

1. Définition de l'entropie. Théorème de Clausius

Le concept d'entropie découle de la nécessité de quantifier le second principe. Le deuxième principe (l'énoncée de Kelvin – Planck) limite le fonctionnement des machines thermiques mais, comme nous le verrons, l'entropie nous permettra de quantifier l'irréversibilité de différents processus thermodynamiques.

Les expressions de la performance d'une machine et de la machine Carnot sont respectivement :

$$\eta = \frac{W}{Q_1}$$
$$\eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

.....(10)

Comme les performances de toute machine fonctionnant entre deux sources thermiques sont toujours inférieures ou égales à celles de la machine de Carnot travaillant entre les mêmes sources (théorème de Carnot), on peut établir entre les deux équations précédentes :

$$\boxed{\frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}} \quad (11)$$

En utilisant l'expression précédente, vous obtenez :

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

Nous allons utiliser l'expression précédente pour définir la fonction entropie, qui, comme on le verra plus loin, est une fonction d'état. Pour ce faire, supposons que nous ayons un cycle (ABA) soit parcouru de manière réversible, comme indiqué dans la figure suivante :

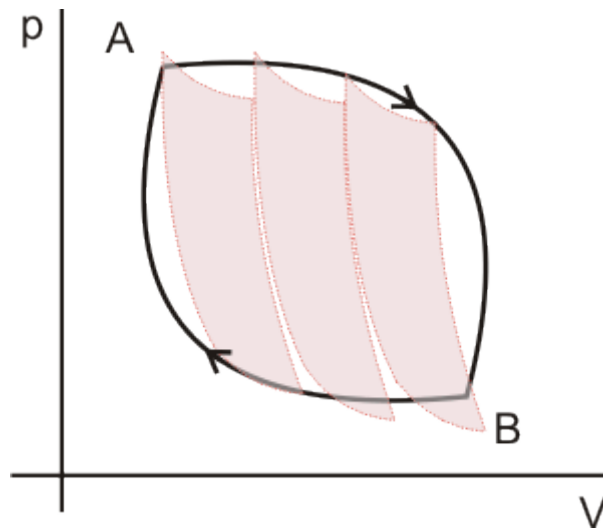


Figure 6 : Cycle de Carnot

On peut montrer que ce cycle peut être recouvert de N cycles de Carnot (représentés en rose), de telle sorte que pour eux il se réalise (le cycle ABA est réversible) :

$$\boxed{\sum_{i=1}^N \frac{\delta Q_1^i}{T_1^i} + \frac{\delta Q_2^i}{T_2^i} = 0} \quad (12)$$

Comme on peut le voir sur la figure, si le nombre N de cycles est très petit, le revêtement du cycle initial sera mauvais. Plus le N est grand, meilleur sera le revêtement. Dans la limite où N tend vers l'infini, nous devons remplacer la somme de l'expression précédente par une intégrale :

$$\oint \frac{\delta Q_R}{T} = 0 \quad \dots\dots(13)$$

Où l'indice R indique que la chaleur apparaissant dans l'équation ci-dessus doit être échangée de manière réversible. La fonction d'entropie (S) est définie :

$$dS = \frac{\delta Q_R}{T} \quad \dots\dots(14)$$

Et c'est une fonction d'état, puisque son intégrale évaluée dans une trajectoire fermée est nulle.

Dans le système international, l'unité d'entropie est le **J / K**.

Si le cycle de la figure avait été parcouru de manière irréversible, il faudrait utiliser le signe mineur dans la discussion précédente. La forme finale de l'intégrale dans un circuit fermé est donc la suivante :

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

Expression connue sous le nom de théorème de Clausius.

2. Application aux procédés réversibles d'un gaz idéal

Le changement d'entropie est ensuite calculé pour les quatre transformations réversibles les plus courantes qu'un gaz idéal peut subir.

a) Transformation adiabatique

Une transformation adiabatique est caractérisée par le fait que la substance de travail n'échange pas de chaleur, c'est-à-dire :

$$\begin{aligned} \delta Q = 0 &\Rightarrow dS = \frac{\delta Q}{T} = 0 \\ \Delta S_{12} = \int_1^2 dS &= S_2 - S_1 = 0 \end{aligned} \quad \dots\dots(15)$$

Il s'ensuit qu'entre deux états 1 et 2 réunis par une transformation adiabatique réversible, l'entropie ne change pas ; par conséquent, ces transformations sont également appelées isentropiques.

b) Transformation isothermique

En tenant compte du fait que la température est constante, on peut l'extraire en dehors de l'intégrale dans le calcul de la variation d'entropie :

$$\Delta S_{12} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 \delta Q = \frac{Q_{12}}{T} \quad \dots\dots(16)$$

Cette expression est utilisée pour calculer la variation d'entropie d'une source thermique (un dispositif capable d'absorber ou de libérer de la chaleur sans modifier sa température).

En utilisant l'expression qui donne la chaleur échangée dans une transformation isothermique subie par un gaz idéal :

$$\Delta S_{12} = \frac{Q}{T} = \frac{nR T' \ln(V_2/V_1)}{T'} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \dots\dots(17)$$

c) Transformation isochore

Une transformation isochore est une transformation dans laquelle le volume reste constant. En utilisant l'expression qui donne la chaleur échangée dans une transformation isochore, nous obtenons :

$$\begin{aligned} \Delta S_{12} &= \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = nC_v \int_1^2 \frac{dT}{T} \\ \Delta S_{12} &= nC_v \ln \frac{T_2}{T_1} \end{aligned} \quad \dots\dots(18)$$

d) Transformation isobare

Pour calculer la variation d'entropie dans une transformation isobare, une procédure analogue à la précédente est suivie; la seule différence est que la capacité thermique pour cette transformation est la capacité thermique à pression constante d'un gaz idéal :

$$\begin{aligned} \Delta S_{12} &= \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = nC_p \int_1^2 \frac{dT}{T} \\ \Delta S_{12} &= nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} \end{aligned} \quad \dots\dots(19)$$

Comme on peut le constater, dans les deux dernières transformations, une augmentation de la température entraîne une augmentation de l'entropie.

3. Application aux processus irréversibles

La définition de la fonction d'entropie implique que, pour calculer sa variation entre deux états déterminés d'un système, ceux-ci doivent être connectés par une transformation réversible. Cependant, il existe des situations dans lesquelles un système thermodynamique passe d'un état initial à un état final via une transformation irréversible. Comment la variation d'entropie est-elle calculée dans ces cas ? Vous trouverez ci-dessous un exemple d'extension dite libre Joule.

a) Détente libre de Joule

Dans la figure suivante, un conteneur isolé de manière adiabatique de l'extérieur et divisé en deux compartiments a été représenté. Dans le compartiment de gauche, il y a un gaz idéal et dans celui de droite, un vide a été créé. Lorsque le mur central est retiré, le gaz idéal se dilate de manière irréversible pour occuper tout le volume disponible.

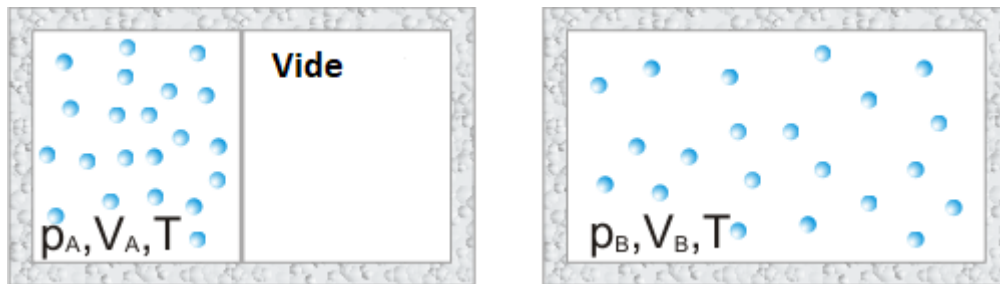


Figure 7 : Détente de Joule pour un gaz parfait

Quelle est la variation d'entropie entre les états initial et final du système ? Le conteneur étant isolé de l'extérieur, aucun échange de chaleur ne se produit lors de la transformation. Le travail n'est pas non plus effectué, car le gaz se dilate contre le vide. Par conséquent, en utilisant le premier principe de la thermodynamique :

$$\left. \begin{array}{l} W = 0 \\ Q_I = 0 \end{array} \right| \Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow T_A = T_B = T \quad \dots\dots\dots(20)$$

Il s'ensuit que la température initiale du gaz idéal est la même que celle du gaz final. Comme la chaleur échangée au cours du processus ne peut pas être utilisée pour calculer la variation d'entropie (car elle a été échangée de façon irréversible), une transformation réversible est effectuée, qui connecte les mêmes états initial et final du système, comme indiqué en rouge dans la figure suivante.

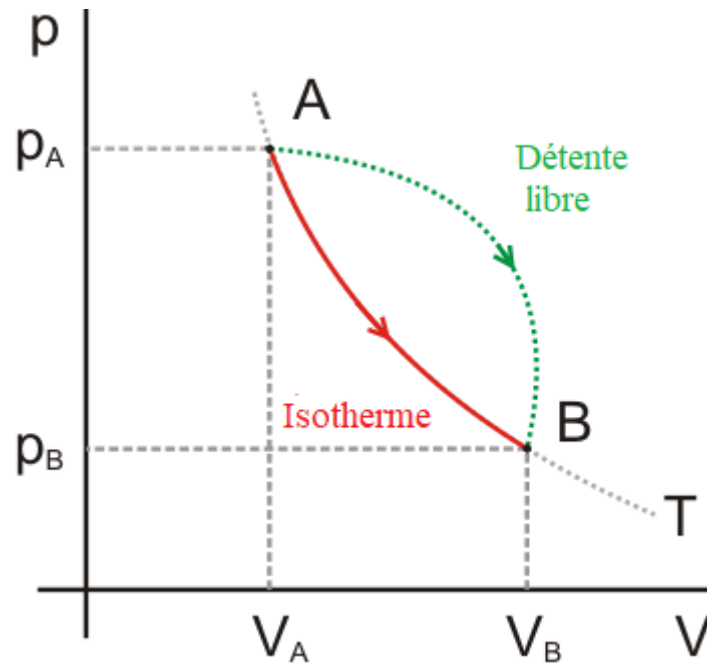


Figure 8 : Variation de la pression en fonction de volume pour une détente libre et température constante

Cette transformation est un isotherme. La variation de l'entropie dans la transformation isothermique d'un gaz idéal est donnée par :

$$\Delta S_{AB} = S_B - S_A = \frac{Q_R}{T} = n R \ln \frac{V_B}{V_A} \dots (21)$$

Puisque l'entropie est une fonction d'état, la variation d'entropie entre les mêmes états initial et final A et B, quelle que soit la transformation que celle-ci (en particulier le développement libre) sera calculée dans l'expression précédente.

b) Variation d'entropie de l'univers

Du point de vue de la thermodynamique, l'univers est l'ensemble constitué d'un système et de son environnement. C'est donc un système isolé (il n'y a rien en dehors). De la même manière que la variation d'entropie d'un système thermodynamique peut être calculée entre deux états, la variation d'entropie de son environnement peut être calculée (tout ce qui a interagi avec notre système). La somme des deux grandeurs s'appelle la variation d'entropie de l'univers.

Puisque l'univers est un système isolé, utilisant le théorème de Clausius, nous devons, pour l'univers :

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

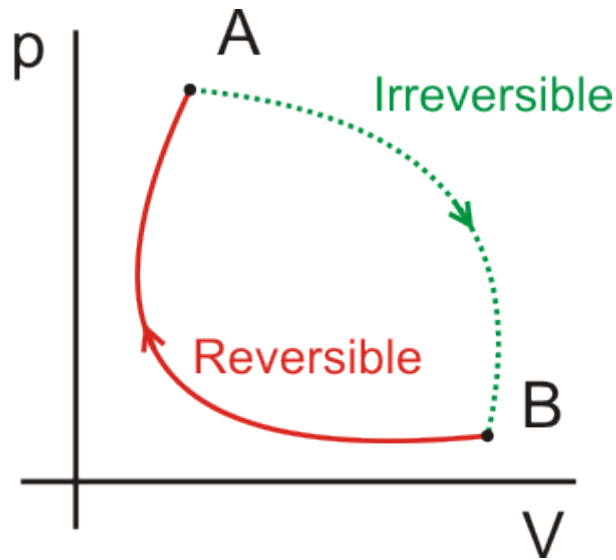


Figure 9 : courbes de variation de P en fonction de v pour un système isolé

Il est constitué de deux transformations : le segment AB (représenté en vert sur la figure), qui est irréversible, et le segment BA (en rouge), qui est réversible. Puisque le cycle dans son ensemble est irréversible, nous devons appliquer le théorème de Clausius au signe moins :

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0 \quad \dots\dots\dots(22)$$

Cycle irréversible

L'intégrale de ligne qui apparaît dans l'équation ci-dessus peut être décomposée en la somme des intégrales évaluées à chaque étape du cycle, en laissant :

$$\int_{A \text{ irrev}}^B \frac{\delta Q_I}{T} + \int_{B \text{ rev}}^A \frac{\delta Q_R}{T} < 0$$

$$\int_{A \text{ irrev}}^B \frac{\delta Q_I}{T} < - \int_{B \text{ rev}}^A \frac{\delta Q_R}{T} = - (S_A - S_B) = S_B - S_A \quad \dots\dots\dots(23)$$

Puisque l'intégrale évaluée le long du tronçon réversible est précisément la variation d'entropie entre les états B et A. Par conséquent,

$$\Delta S_{AB} = S_B - S_A > \int_{A \text{ irrev}}^B \frac{\delta Q_I}{T} \quad \dots\dots\dots(24)$$

C'est-à-dire que l'entropie de l'univers se développe toujours pour toute transformation irréversible qui se produit.

c) Transformation réversible

Lorsqu'une transformation réversible se produit dans l'univers, nous devons prendre le signe égal :

$$\Delta S_U = \int_A^B \frac{\delta Q_R}{T} = 0 \quad \boxed{\Delta S_U = 0} \quad \dots\dots(25)$$

Regroupant les deux résultats :

$$\Delta S_U \geq 0$$

Cet énoncé constitue un nouvel énoncé du second principe :

L'entropie est une fonction d'état qui, évaluée pour l'univers entier, augmente dans une transformation irréversible et reste constante dans une transformation réversible.

4. Définition microscopique de l'entropie

À la fin du XIXe siècle, le physicien autrichien Ludwig Boltzmann définissait l'entropie comme suit :

$$\boxed{S = k \ln \Omega} \quad \dots\dots(26)$$

où k est la constante de Boltzmann ($k = 1,3806504 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$) et Ω est le nombre de micro-états accessibles à un macro-état donné.

La configuration (c) représentée à la figure précédente est celle avec les micro-états les plus accessibles et donc celle avec l'entropie la plus élevée. Le système traité dans cet exemple aura tendance à se trouver dans cette configuration car c'est celui avec l'entropie la plus élevée.

L'équation de l'entropie est enregistrée dans la tombe de Boltzmann à Vienne.

III. Machines thermiques

Une machine thermique est un appareil dont l'objectif est de convertir la chaleur en travail. Pour cela, il utilise une substance active (vapeur d'eau, air, essence) qui effectue une série de transformations thermodynamiques de manière cyclique, de sorte que la machine puisse fonctionner en continu. À travers ces transformations, la substance absorbe la chaleur (normalement d'une source thermique) qui se transforme en travail.

Le développement de la thermodynamique et plus particulièrement du second principe était motivé par la nécessité d'augmenter la quantité de travail produite pour une certaine quantité de chaleur absorbée. De manière empirique, nous arrivons au premier énoncé du deuxième principe :

Enoncé de Kelvin-Planck

Aucune transformation cyclique n'est possible qui transforme complètement la chaleur absorbée en travail.

Cette affirmation implique que la quantité d'énergie qui ne pourrait pas être transformée en travail doit être transférée sous forme de chaleur à un autre foyer thermique, c'est-à-dire qu'une machine doit fonctionner au moins entre deux sources thermiques. Le schéma de fonctionnement le plus simple est alors le suivant :

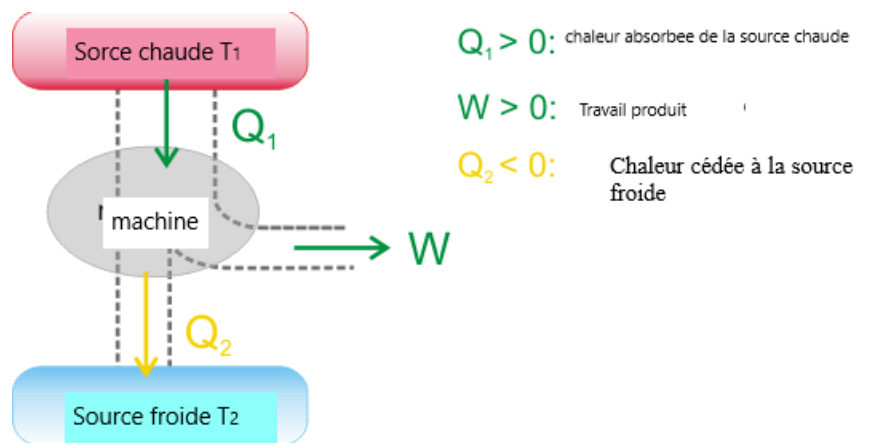


Figure 10 : schéma de fonctionnement d'une machine thermique

Absorbe une quantité de chaleur Q_1 provenant d'une source chaude à une température T_1

Produit une quantité de travail W

Donnez une quantité de chaleur Q_2 à une source froide à une température T_2

Comme la machine doit fonctionner par cycles, la variation d'énergie interne est nulle. En appliquant le premier principe, le travail produit peut être exprimé :

$$Q = \Delta U + W \Rightarrow Q_1 + Q_2 = W$$

$$W = Q_1 - |Q_2|$$

En général, la puissance (P) est définie comme le travail divisé par le temps ; dans le cas des machines, elle correspond au travail produit en une seconde. Dans le S.I. des unités est mesurée en watts (J / s).

$$P = \frac{W}{t}$$

1. Rendement (η)

L'objectif d'une machine est d'augmenter la relation entre le travail produit et la chaleur absorbée. Le rendement est donc défini comme le quotient entre les deux. Si nous considérons la limite imposée par l'énoncée de Kelvin-Planck, le travail est toujours inférieur à la chaleur absorbée, de sorte que le rendement sera toujours inférieur à un :

$$\eta = \frac{W}{Q_1}$$

$$W < Q_1 \Rightarrow \eta < 1$$
.....(27)

Le pourcentage de rendement est généralement exprimé en multipliant la valeur précédente par cent. Pour les machines les plus courantes, cette performance est d'environ 20%.

En utilisant l'expression de travail précédente, la performance peut également être calculée comme suit :

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1}$$
.....(28)

2. Cycle d'Otto :

La plupart des machines thermiques actuellement construites (moteurs de camion, voitures, machines, etc.) sont équipées d'un moteur appelé moteur à quatre temps. Le cycle qui décrit le fluide de travail de ces machines est appelé cycle d'Otto, inventé à la fin du XIXe siècle par l'ingénieur allemand du même nom.

Dans le cycle d'Otto, le fluide de travail est un mélange d'air et d'essence qui subit une série de transformations (six étapes, bien que le travail effectué dans deux d'entre elles soit annulé) à l'intérieur d'un cylindre muni d'un piston.

Le processus comprend six étapes :

- a) **Admission** : la soupape d'admission s'ouvre pour permettre au mélange d'air et de carburant de pénétrer dans le cylindre. À la fin de cette première étape, la soupape d'admission se ferme. Le piston se déplace vers le point mort bas (PMB).
- b) **Compression adiabatique** : le mélange d'air et d'essence est comprimé sans échange de chaleur avec l'extérieur. La transformation est donc isentropique. La position qui atteint le piston s'appelle le point mort haut (PMH). Le travail effectué par le mélange à ce stade est négatif, car il est comprimé.
- c) **Explosion** : la bougie s'allume, une étincelle saute et le mélange s'enflamme. Au cours de cette transformation, la pression augmente jusqu'à atteindre un volume constant.
- d) **Expansion adiabatique** : le mélange se développe de manière adiabatique. Au cours de ce processus, l'énergie chimique libérée lors de la combustion est transformée en énergie mécanique, car le travail effectué pendant cette transformation est positif.

- e) **Refroidissement isochronique:** au cours de cette étape, la pression diminue et le mélange se refroidit en dégageant de la chaleur à l'extérieur.
- f) **Échappement :** la soupape d'échappement s'ouvre, expulsant les produits de combustion vers l'extérieur. A la fin de cette étape, le processus recommence.

Le travail total effectué au cours du cycle est positif (puisque'il est effectué dans le sens des aiguilles d'une montre). Le travail effectué par le système aux étapes 01 et 10 est égal en valeur absolue mais de signe opposé, raison pour laquelle elles ne contribuent pas au travail total.

Le mouvement du piston est transmis à la bielle et de celle-ci au vilebrequin. Plus tard, ce mouvement est transmis aux roues.

3. Performance du cycle idéal d'Otto

La performance du cycle Otto, comme de celle de toute autre machine thermique, est donnée par la relation entre le travail total effectué pendant le cycle et la chaleur fournie au fluide de travail :

$$\eta = \frac{W_T}{Q_{abs}} = 1 - \frac{|Q_{ced}|}{Q_{abs}} \dots\dots\dots(29)$$

En supposant que le mélange d'air et d'essence se comporte comme un gaz idéal, les chaleurs qui apparaissent dans l'équation ci-dessus sont données par :

$$\dots\dots\dots \begin{matrix} Q_{23} = nC_V(T_3 - T_2) \\ Q_{41} = nC_V(T_1 - T_4) \end{matrix} \dots\dots\dots(29)$$

Puisque les deux transformations sont l'isochrone.

En substituant dans l'expression de performance :

$$\eta = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} \dots\dots\dots(30)$$

La performance exprimée en fonction du taux de compression est :

$$\eta = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}} \dots\dots\dots(31)$$

Plus le taux de compression est élevé, plus le cycle d'Otto est performant.

4. Cycle réel d'Otto

En pratique, ni les transformations adiabatiques du cycle d'Otto ne sont adiabatiques (isentropiques), ni les transformations isochores de l'exemple précédent n'ont lieu à volume constant.

La figure suivante montre un aperçu du cycle réel d'Otto superposé à l'idéal analysé dans les sections précédentes.

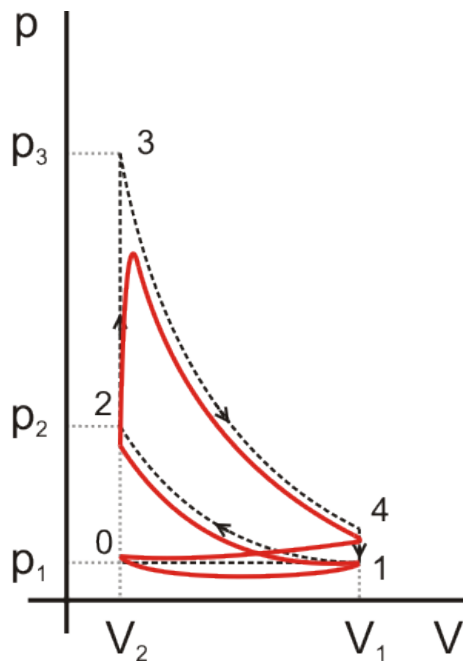


Figure 11: un aperçu du cycle réel d'Otto

Sur la figure, les points du cycle où l'explosion et la sortie ont lieu respectivement sont indiqués approximativement.

IV. Les réfrigérateurs

Un réfrigérateur est un appareil dont le but est d'extraire la chaleur d'un corps à une certaine température et de la transférer dans un autre à une température plus élevée. Pour ce faire, il utilise une substance active (vapeur d'eau, air ou autres substances) qui effectue une série de transformations thermodynamiques de manière cyclique, de manière à pouvoir fonctionner en continu, comme cela se produit avec les machines thermiques.

Comme déjà mentionné dans l'introduction, le passage de la chaleur d'un corps froid à un corps chaud ne se produit pas spontanément. Cela nous amène à un nouvel énoncé du deuxième principe :

5. Enoncée de Clausius

Le passage de la chaleur d'un corps froid à un corps chaud sans utilisation de travail n'est pas possible.

Un réfrigérateur peut être représenté schématiquement de la manière suivante :

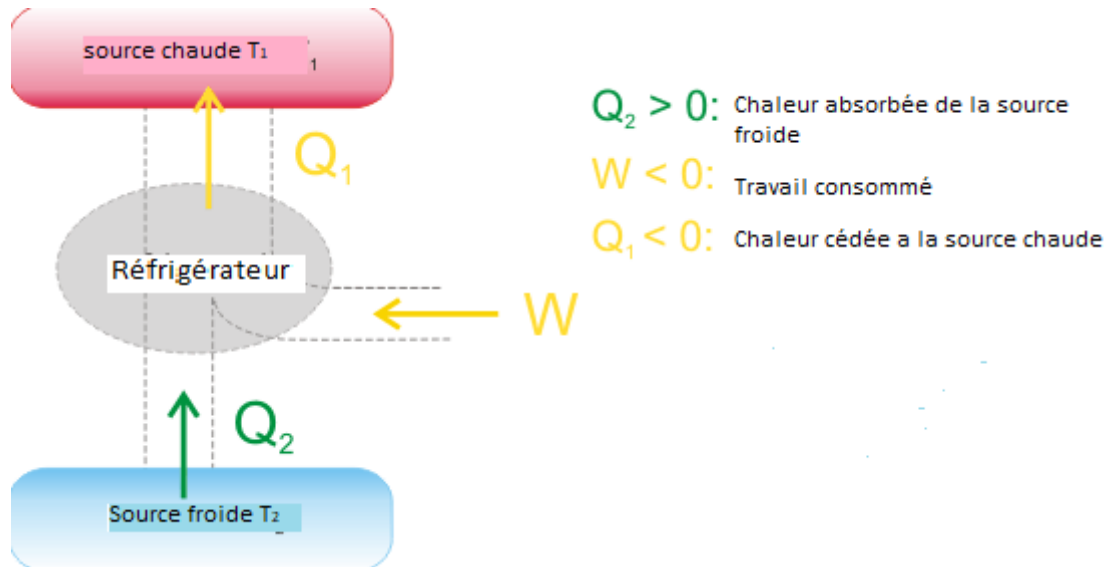


Figure 12 : Principe de fonctionnement d'un réfrigérateur

Absorber une quantité de chaleur Q_2 d'un thermomètre froid à une température T_2

Consomme une quantité de travail W

Donnez une quantité de chaleur Q_1 à une source chaude à une température T_1

Comme mentionné ci-dessus, un réfrigérateur fonctionne par cycles, de sorte que la variation de l'énergie interne est nulle. En tenant compte du critère des signes, la chaleur donnée au foyer sera :

$$\begin{aligned} Q &= \Delta U + W \Rightarrow Q_1 + Q_2 = W \\ |Q_1| &= Q_2 + |W| \end{aligned} \quad \dots\dots\dots(32)$$

Dans ce cas, la puissance est évidemment une puissance consommée.

6. Efficacité (ϵ)

Un réfrigérateur sera optimisé en réduisant le travail consommé pour la même quantité de chaleur extraite de la source froide. L'efficacité (ϵ) d'un réfrigérateur est alors définie comme

$$\eta = \frac{Q_2}{|W|} \quad \dots\dots\dots(34)$$

La limitation imposée par l'énoncé de Clausius nous indique simplement que l'efficacité doit être inférieure à l'infini, car le travail doit être différent de zéro.

$$W \neq 0 \Rightarrow \boxed{\eta < \infty} \dots\dots\dots(35)$$

7. Cycle de Carnot

En principe, tout cycle thermodynamique peut être utilisé pour concevoir une machine ou un réfrigérateur, en fonction du sens dans lequel le cycle est parcouru. Etant donné que, selon l'énoncé du Deuxième principe, aucune machine ne peut avoir une performance de 100%, il est important de savoir quelle est la performance maximale possible entre deux foyers déterminés. Comme nous le verrons, le cycle de Carnot prévoit cette limite supérieure entre deux sources. Ce cycle est une idéalisation puisqu'il est constitué de transformations réversibles : l'échange de chaleur de la substance de travail avec les sources est produit par les isothermes et les variations de température de manière adiabatique, de sorte qu'il n'y ait pas de perte de chaleur.

Nous étudierons ensuite ce cycle pour les machines et les réfrigérateurs, en considérant toujours que le principe actif est un gaz idéal.

8. Machine de Carnot

Dans une machine, le cycle est parcouru dans le sens inverse des aiguilles d'une montre pour que le gaz produise du travail. Les transformations constituant le cycle de Carnot sont :

- Détente isothermique (1-2) :** le gaz absorbe une quantité de chaleur Q_1 tout en maintenant la température du point chaud T_1 .
- Détente adiabatique (2-3) :** le gaz est refroidi sans perte de chaleur à la température du source froide T_2 .
- Compression isothermique (3-4) :** le gaz donne la chaleur Q_2 à la source froide, sans changer la température.
- Compression adiabatique (4-1) :** le gaz est chauffé à la température du source chaude T_1 en fermant le cycle.

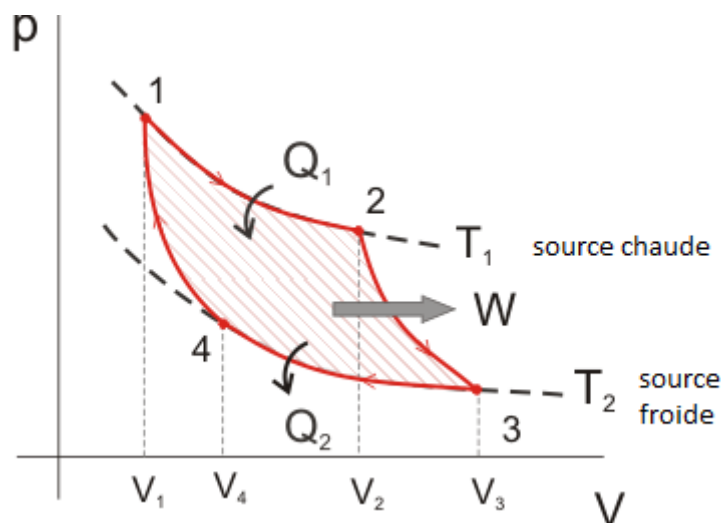


Figure 13 : Les transformations constituant le cycle de Carnot

Calcul du travail dans les transformations isothermes :

$$\begin{aligned} W_{12} &= n R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = Q_1 \\ W_{34} &= n R T_2 \ln \frac{V_4}{V_3} = -n R T_2 \ln \frac{V_3}{V_4} = Q_2 \end{aligned} \dots\dots(36)$$

et en divisant les expressions des variables d'état dans les variables adiabatiques, nous obtenons la relation suivante pour les volumes:

$$\left. \begin{aligned} T_1 V_2^{\gamma-1} &= T_2 V_3^{\gamma-1} \\ T_1 V_1^{\gamma-1} &= T_2 V_4^{\gamma-1} \end{aligned} \right| \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \dots\dots\dots(37)$$

La performance pour une machine Carnot sera alors :

$$\begin{aligned} \eta_c &= \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 n R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) - T_2 n R \ln \left(\frac{V_3}{V_4} \right)}{T_1 n R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)} \dots\dots\dots(38) \\ \eta_c &= \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \end{aligned}$$

Cela dépend uniquement de la température des sources. Cette performance est d'autant plus grande que la différence de température entre les sources est grande et est toujours inférieure à un, puisque ni T_2 ne peut être nul ni infini T_1 .

1. Réfrigérateur de Carnot

Le cycle est exécuté dans le sens opposé aux l'aiguilles d'une montre, car le travail est négatif (travail consommé par le gaz) :

- Expansion adiabatique (1-2) :** le gaz se refroidit sans perte de chaleur jusqu'à la température du source froide T_2 .
- Détente isothermique (2-3) :** le gaz est maintenu à la température du source froide (T_2) et lors de la détente, il absorbe la chaleur Q_2 dudit source.
- Compression adiabatique (3-4) :** le gaz est chauffé à la température du source chaude T_1 , sans échange de chaleur.
- Compression isothermique (4-1) :** le gaz donne la chaleur Q_1 à la source chaude, en restant à la température dudit foyer T_1 et en fermant le cycle.

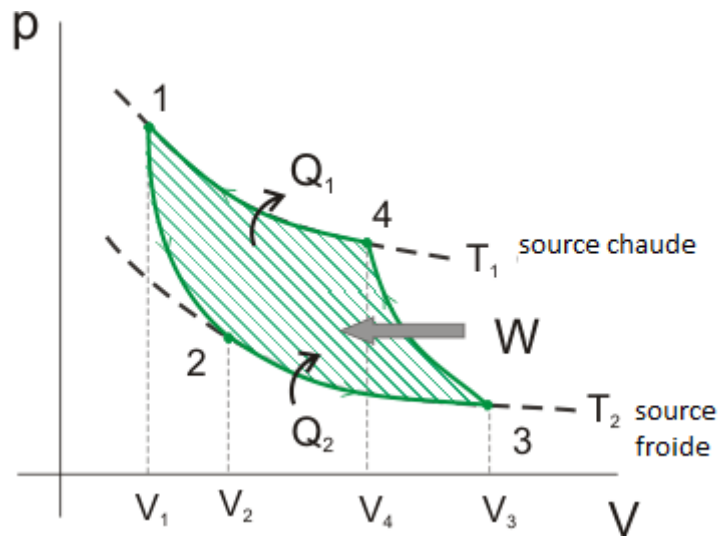


Figure 14 : Le cycle (P-V) d'un réfrigérateur de Carnot

Par une procédure analogue à la précédente et rappelant la définition d'efficacité d'un réfrigérateur, on désigne le réfrigérateur Carnot par :

$$\boxed{\varepsilon_c = \frac{T_2}{T_1 - T_2}} \quad (39)$$

2. Théorème de Carnot

Le théorème de Carnot est une conséquence du fait que toutes les transformations sont réversibles. Il s'ensuit intuitivement qu'aucune machine ne peut fonctionner mieux, c'est-à-dire qu'elle sera plus performante.

Chapitre 6 :Troisième Principe et entropie absolue

I. Enoncé du troisième principe de la thermodynamique

L'entropie diffère de l'énergie interne ou de l'enthalpie en ce que des valeurs absolues de l'entropie peuvent être obtenues. Affirmation basée sur **le troisième principe de la thermodynamique**:

"L'entropie d'un cristal pur et égale à 0 K est nulle"

Ce principe peut être justifié par l'interprétation statistique de l'entropie. Au zéro absolu, tout corps pur se trouve à l'état solide sous la forme d'un cristal parfaitement ordonné, régulière et sans défauts.

Un calcul d'entropie molaire absolue nécessite la connaissance des variations d'enthalpie associées aux changements d'état et des capacités calorifiques à l'état solide, liquide et gazeux. En pratique on n'a généralement pas besoin d'effectuer la totalité de ce calcul puisque les tables thermodynamiques fournissent les valeurs d'entropie des corps purs à l'état standard et en général pour $T = 298 \text{ K}$. Ces valeurs sont appelées entropies molaires standard (S° en Module CHIMIE-2 $60 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$). Le calcul d'entropie à une température donnée se fait donc à partir de l'entropie molaire standard à 298 K du corps considéré. Quelques valeurs d'entropie molaire standard sont rassemblées dans le tableau 4.

Tableau 3: Entropies molaires standards de quelques éléments et corps composés

Substance	$S^\circ (\text{J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{H}^+ (\text{aq})$	0
$\text{H}_2(\text{g})$	130,7
$\text{O}(\text{g})$	161,1
$\text{O}_2(\text{g})$	205,2
$\text{OH}^- (\text{aq})$	-10,9
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	70,0
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	188,8
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{l})$	109,6
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$	132,7
$\text{N}_2 (\text{g})$	191,6
$\text{NH}_3 (\text{g})$	192,8

Mais ... Comment calcule-t-on la variation d'entropie dans une réaction?

II. VARIATION D'ENTROPIE AU COURS D'UNE RÉACTION CHIMIQUE

1. Entropie de réaction

Soit une réaction chimique dans un système idéalisé : $a A + b B \rightarrow c C + d D$

L'entropie de réaction ΔS qui accompagne cette réaction est égale, par définition, à la différence entre la somme des entropies absolues des produits et la somme des entropies absolues des réactifs dans les conditions de température et de pression de la réaction. Le système étant idéal, les entropies à considérer sont les entropies molaires des constituants purs:

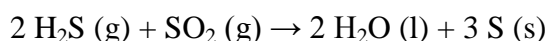
$$\Delta S = \sum n \cdot S^\circ (\text{produits}) + \sum n \cdot S^\circ (\text{réactifs})$$

Avec S° : l'entropie standard (à $P=1 \text{ ATM}$)

n : le coefficient stœchiométrique

Exemple

- Calculez la variation d'entropie (ΔS) de la réaction suivante À partir des entropies standards des réactifs et des produits :



Entropies (S°) ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$): $\text{H}_2\text{S} (\text{g}) = 205,8$; $\text{SO}_2 (\text{g}) = 248,2$; $\text{H}_2\text{O} (\text{l}) = 69,9$; $\text{S} (\text{s}) = 31,8$

$$\Delta S = \sum n \cdot S^\circ (\text{produits}) - \sum n \cdot S^\circ (\text{réactifs})$$

$$\Delta S = (2 \text{ mol. } S^\circ \text{H}_2\text{O} + 3 \text{ mol. } S^\circ \text{S}) - (2 \text{ mol. } S^\circ \text{H}_2\text{S} + 1 \text{ mole. } S^\circ \text{SO}_2)$$

$$\Delta S = (2 \cdot 69,9 + 3 \cdot 31,8) - (2 \cdot 205,8 + 1 \cdot 248,2) \rightarrow \Delta S = - 424,6 \text{ J / K} = - 0,4$$

Remarque: Tous les composants de la réaction ont leur propre entropie. Même si le soufre qui est un élément pur (enthalpie de formation 0), il faut tenir compte de son entropie. Notez également que les entropies apparaissent avec un signe positif, car elles reflètent le degré de désordre moléculaire de chacun des composés.

2. Influence de la température sur l'entropie standard de réaction

Pour évaluer ΔS° à une température quelconque, nous écrirons la loi de Hess en utilisant un cycle thermochimique qui tient compte des changements d'état physique éventuels. Dans le cas où la réaction a

$$\text{lieu sans changement d'état : } \Delta S_T^\circ = \Delta S_T^\circ + \int_{298}^T \frac{\sum c_p}{T} dT$$

Lorsqu'un constituant i passe d'un état physique 1 à un état physique 2, il faut en tenir compte:

Li/Tce

avec: Li, chaleur latente de changement d'état physique du constituant i , Tce, température de changement d'état du constituant i .

Chapitre 7 : Energie et enthalpie libre – Critères d'évolution d'un Système

I. Spontanéité des processus chimiques. Entropie et énergie libre de Gibbs

Qu'est-ce qu'un processus spontané?

C'est celui qui se produit naturellement, c'est-à-dire sans intervention extérieure.

Cependant, le fait qu'un processus ne soit pas spontané ne signifie pas qu'il est impossible, car il peut se produire avec l'aide d'agents externes, tels que la décomposition de NaCl en Cl₂ et Na qui est possible par électrolyse par exemple.

Il est prouvé que de nombreux processus exothermiques sont spontanés, cependant certains processus endothermiques comme la fonte des glaces à la température ambiante sont spontanés aussi, alors il doit y avoir un autre aspect à considérer.

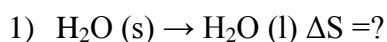
Pour le justifier, nous allons introduire une nouvelle fonction d'état appelée entropie (**S**) qui est interprétée comme une mesure du degré de désordre moléculaire d'un système. Plus grand est l'ordre interne d'un système, moins son entropie l'est (son unité c'est le **J / K**).

Intuitivement, nous pouvons prédire le signe que la variation d'entropie (ΔS) aura:

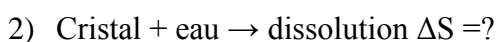
Si l'entropie augmente (désordre le long du processus), ΔS sera + et si elle diminue, ΔS sera -.

Exemple

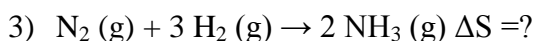
Déterminez le signe de ΔS tout au long des processus chimiques suivants:



La fusion de l'eau est un processus dans lequel l'ordre des molécules d'eau se brise, en augmentant la température, permettant un plus grand degré de liberté. En conséquence, l'entropie du système augmente car elle passe à un état plus désordonné. $\Delta S = +$



La dissolution d'un sel dans l'eau est un processus dans lequel l'eau brise la structure du réseau ionique ordonné. Les ions hydratés sont libres en solution et augmentent l'entropie du système, car il passe à un état plus désordonné. $\Delta S = +$



Si on regarde les coefficients, le nombre de moles gazeuses diminue ($4 \rightarrow 2$), diminuant ainsi le désordre. $\Delta S = -$

Si nous inversons les réactions ci-dessus, le signe de ΔS change (pour la justification opposée).

Le deuxième principe de la thermodynamique stipule que :

Dans tout processus spontané il en résulte une augmentation de l'entropie totale de l'univers. Mathématiquement exprimé par: $\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_{\text{(système S + environnement S)}} > 0$

Il convient de noter que ce principe n'empêche pas l'entropie d'un système de décroître.
(Il suffit que "la chaleur sorte" de lui) mais nécessite que la variation de l'entropie globale soit positive.

II. Énergie libre de Gibbs (G)

C'est la fonction d'état qui simplifie l'étude de la spontanéité des réactions et qui nous permettra de répondre à une multitude de problèmes et d'enjeux par les moyens suivants:

Expression dans laquelle trois grandeurs thermodynamiques déjà étudiées sont liées:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \dots\dots\dots (40)$$

À température et pression constantes, quand

ΔG est négatif (-) le processus est spontané

ΔG est positif (+) le processus n'est pas spontané

$\Delta G = 0$ le processus est en équilibre

Et en nous souvenant des concepts déjà étudiés, nous avons dit cela quand:

ΔH est négatif (-) le processus est exothermique (dégage de la chaleur)

ΔH est positif (+) le processus est endothermique (absorbe de la chaleur)

ΔS est négatif (-) le processus se déroule avec une diminution du désordre

ΔS est positif (+) le processus se déroule avec un désordre croissant

Il y a 4 cas théoriques sur la spontanéité. Nous allons les résoudre avec un "jeu de signe":

1. Exothermique avec augmentation du désordre:

$$\Delta H = - / \Delta S = +$$

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

Processus spontané Quelle que soit la température

2. Endothermique avec diminution du désordre: $\Delta H = + / \Delta S = -$

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

Processus non spontané Quelle que soit la température

3. Endothermique avec augmentation du désordre: $\Delta H = + / \Delta S = +$

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

Ce sera spontané toujours quand $T\Delta S > \Delta H$ (dans ces conditions ΔG sera négatif). Cela se produira au-dessus de **la température d'équilibre**.

La Température d'équilibre (inversion): C'est la température dans laquelle le processus est en équilibre ($\Delta G = 0$). A cette température se passe un changement de spontanéité:

Passer de spontané à non spontané ou vice versa. Se produit quand ΔH et ΔS Ils ont le même signe. La température d'équilibre Se calcule:

$$T = |\Delta H| / |\Delta S|$$

4. Exothermique avec diminution du désordre: $\Delta H = -$ / $\Delta S = -$

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

Ce sera spontané toujours si $|\Delta H| > |T\Delta S|$ car de cette façon, ΔG sera négatif. Cela se produira au dessous **la température d'équilibre** (définie dans le paragraphe précédent).

Exemple

- Justifiez si les affirmations suivantes sont vraies ou fausses:

a) Une réaction exothermique est toujours spontanée.

b) Dans toute réaction spontanée, ΔS doit toujours être positif

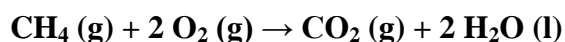
a) Faux,

Une réaction exothermique ($\Delta H = -$) peut être non spontanée ($\Delta G = +$) lorsque ΔS est négatif et que la température est élevée (au-dessus de l'équilibre). Cas 4

b) Faux. Dans une réaction spontanée ($\Delta G = -$), ΔS peut être négatif lorsque ΔH est négatif et la température est basse (en dessous de l'équilibre). Cas 4

Nous allons faire un exercice pratique pour passer en revue la précédente étude et appliquer cette dernière formule, mais cette fois sous la forme d'un problème numérique:

- En tenant compte des valeurs d'enthalpies de formations et d'entropies molaires ci-dessous, calculer pour la réaction suivante:



a) La valeur de ΔH de la réaction.

b) La valeur de ΔS de la réaction.

c) La valeur de ΔG et la spontanéité de la réaction à 100 ° C.

d) La température d'équilibre du processus (s'il en a un).

ΔH° Formation de (kJ / mol): $\text{CH}_4 (\text{g}) = -74,8$; $\text{CO}_2 (\text{g}) = -393,5$; $\text{H}_2\text{O} (\text{l}) = -285,5$

S° (J · mol⁻¹ · K⁻¹): $\text{CH}_4 (\text{g}) = 186,3$; $\text{CO}_2 (\text{g}) = 213,7$; $\text{H}_2\text{O} (\text{l}) = 69,9$; $\text{O}_2 (\text{g}) = 205,1$

a) On calcule ΔH à partir des enthalpies de formation de chaque composé:

$$\Delta H = \sum n \cdot \Delta H^\circ_f (\text{produits}) - \sum n \cdot \Delta H^\circ_f (\text{réactifs})$$

$$\Delta H = (1 \text{ mole. } \Delta H_f \text{ CO}_2 + 2 \text{ moles. } \Delta H_f \text{ H}_2\text{O}) - (1 \text{ mole. } \Delta H_f \text{ CH}_4)$$

$$\Delta H = [1 \cdot (-393,5) + 2 \cdot (-285,5)] - 1 \cdot (-74,8) = -889,7 \text{ kJ}$$

b) Nous calculons ΔS à partir des entropies molaires de chaque composé:

$$\Delta S = \sum n \cdot S^\circ (\text{produits}) - \sum n \cdot S^\circ (\text{réactifs})$$

$$\Delta S = (1 \text{ mole. } S^\circ \text{ CO}_2 + 2 \text{ moles. } S^\circ \text{ H}_2\text{O}) - (1 \text{ mole. } S^\circ \text{ CH}_4 + 2 \text{ moles. } S^\circ \text{ O}_2)$$

$$\Delta S = (1 \cdot 213,7 + 2 \cdot 69,9) - (1 \cdot 186,3 + 2 \cdot 205,1) \rightarrow \Delta S = -243 \text{ J / K} = -0,243 \text{ kJ / K}$$

c) $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$\Delta G = -889,7 \text{ kJ} - [(373 \text{ K} \cdot (-0,243 \text{ kJ} / \text{K}))]$ (attention! Si vous ne transformez pas ΔS de J / k à kJ / K, ce sera faux puisque ΔH est dans kJ)

$\Delta G = -799.06 \text{ kJ}$ Comme ΔG est négatif, le processus est spontané à 100°C .

d) Nous sommes dans le cas 4 de la page précédente ($\Delta H = - / \Delta S = -$) dans laquelle la spontanéité de la réaction dépend de la température du processus. Nous nous souvenons alors que s'il y a une température d'équilibre (ou inversion) qui marque le changement de spontanéité, elle se calcule:

$$T = |\Delta H| / |\Delta S| = |889,7 \text{ kJ}| / |0,243 \text{ kJ} / \text{K}| = 3661,3 \text{ K}$$

En d'autres termes, $3661,3 \text{ K}$ est la température qui marque le changement de spontanéité. À cette température le processus est en équilibre. En dessous de cette température (comme l'exemple $T = 100^\circ \text{C}$) est spontané alors qu'au dessus il devient non spontané.

III. L'énergie libre F :

A volume constant :

Soit la transformation suivante : $D \rightarrow E$

Si on connaît la variation de l'énergie interne ΔU et variation de l'entropie ΔS

On définit une nouvelle fonction d'état F tel que :

$$F = U - TS$$

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S$$

Si

- $\Delta F < 0$: $D \rightarrow E$ c'est la réaction directe qui est possible
- $\Delta F > 0$: $E \rightarrow D$ c'est la réaction indirecte qui est possible
- $\Delta F = 0$: $D \rightleftharpoons E$ c'est un équilibre

IV. Equilibre chimique : Relation de Guldberg et Waage

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



On définit une constante K_c : constante d'équilibre

$[C]$: La concentration de C dans le milieu en mol/l

$[D]$: La concentration de D dans le milieu en mol/l

$[A]$: La concentration de A dans le milieu en mol/l

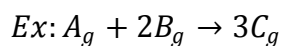
$[B]$: La concentration de B dans le milieu en mol/l

Si A, B, C, D sont des gaz

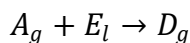
$$PV = nRT \Rightarrow P = \frac{n}{V} RT = CRT$$

$$K_P = \frac{P_C^d \times P_D^d}{P_A^a \times P_B^b} = \frac{[C]^d \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b} \times \frac{(RT)^d \times (RT)^d}{(RT)^a \times (RT)^b}$$

$$K_P = K_C \cdot (RT)^{c+d-a-b}$$



$$K_P = \frac{P_C^3}{P_A \times P_B^2} = K_C (RT)^{3-1-2} = K_C$$



$$K_p = \frac{P_D}{P_A}$$

On néglige la pression du liquide devant le gaz

L'unité de K_C (K_P): elle n'a pas d'unité fixe

2) Variation de K_C avec la T (relation de Van'THoff)

Relation entre K_C et ΔG :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K_C$$

ΔG° : enthalpie libre standard

K_C : constante d'équilibre

T : température

$$\text{Si } \Delta G^\circ = 0 \text{ (équilibre)} \Rightarrow \boxed{\Delta G^\circ = -RT \ln K_C} \dots\dots\dots (41)$$

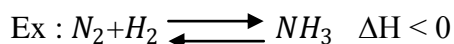
La valeur de la constante d'équilibre K_C varie avec la température

- Relation de VantHoff

Si $\Delta H < 0$ (exothermique)

$$\frac{d \ln K}{dt} = \frac{\Delta H}{RT^2} \dots\dots\dots (42)$$

Si $\Delta H > 0$ (endothermique) $T \nearrow \Rightarrow K_C \searrow$



Si $T_1 > T_2 \Rightarrow K_{CT1} > K_{CT2}$

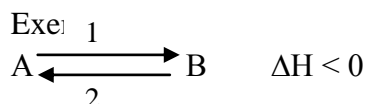
V. Principe de Lechatelier :

Soit l'équilibre $A \rightleftharpoons B$

Les facteurs d'équilibre sont la température T, pression totale P_T , et les concentrations (pression partielles)

« Toute modification d'un facteur d'équilibre entraîne le déplacement de l'équilibre dans le sens qui s'oppose à cette modification »

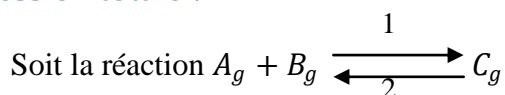
1. Température :



En passant de T_1 à T_2 ($T \nearrow$), est ce que l'équilibre se place dans le sens 2 (sens qui s'oppose au dégagement de la chaleur)

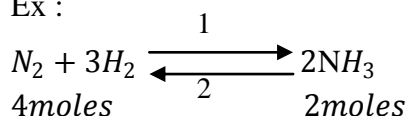
Si ($T \searrow$) déplacement dans le sens 1

a) Pression totale :



- La pression augmente ($P \nearrow$) on a un déplacement dans le sens de diminution du nombre de mole gazeuse.

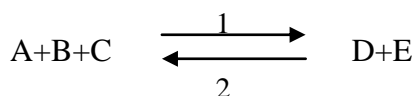
- Ex :



Si $P \nearrow \Rightarrow$ déplacement dans le sens 1 (on passe de 4 mole à 2)

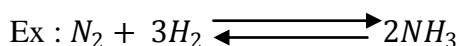
C-variation de la concentration :

Soit la réaction :



Si $[C] \nearrow \Rightarrow$ déplacement dans le sens de disparition de C (sens 1)

b) La variance d'un système : V



La variance est le nombre de facteurs d'équilibre qu'on peut fixer sans détruire cet équilibre.

$$K_C = \frac{[NH_3]^2}{N_2 H_2^3} \longrightarrow \text{relation qui existe entre parametre}$$

nombre de parametres (onstituants N_2, H_2, NH_3, T, P)

la variance d'un équilibre c'est le nombre de facteurs (N_2, H_2, NH_3, T, P) –

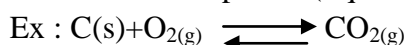
le nombre de relation entre ces facteurs

$$V = C + 2 - \text{fi}$$

V : la variance

C : nombre de constituants (EX : 3 (N_2, H_2, NH_3))

Phi= nombre de phase (liquide, solide, gaz)



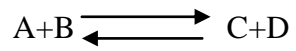
Phi=une phase solide+ une phase gazeuse=2

$$C=3(C, O_2, CO_2)$$

La variance V de cet équilibre est :

$$V = 3 + 2 - 2$$

5) Le coefficient de dissociation :



T=0 n n 0 0

T=T_{eq} n-n'

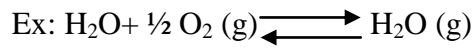
n-2n n-2n n'=2n n'=αn

n : le nombre de mole A à t=0

n' : le nombre de mole A désassocié

$$\alpha = \frac{n'}{n} \quad 0 < \alpha < 1$$

n'=2n



N

n-2n 2αn

ex :

n=1mol I₂ 300K → 500K

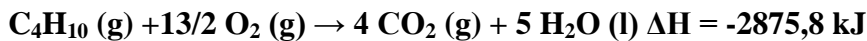
C_{pg}, C_{pe}, C_{ps} P=1atm

REVUE DES EXERCICES CLÉS PAR CONCEPTS

Démontrez ce que vous savez !!!

I. Chaleur de réaction à pression constante (ΔH) et à volume constant (ΔU) (I)

Pour la réaction suivante:



Calculez la quantité d'énergie libérée à 25 ° C lors de l'utilisation de 50 g d'O₂ dans cette réaction:

a) Lorsque le processus est effectué sous pression constante.

b) Lorsque le processus est effectué à volume constant.

Données: $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; Masses atomiques: $\text{O} = 16$

Solution :

a) L'énergie libérée à pression constante fait référence au concept d'enthalpie (ΔH).

Nous savons que la réaction libère 2875,8 kJ à pression constante pour 13/2 mol d'O₂, ainsi qu'il faut calculer l'énergie libérée pour 50 g d'O₂:

$$50 \text{ g de O}_2 \frac{1 \text{ mole de O}_2}{32 \text{ g de O}_2} \cdot \frac{-2875,8 \text{ kJ}}{13/2 \text{ mol de O}_2} = -691,3 \text{ kJ}$$

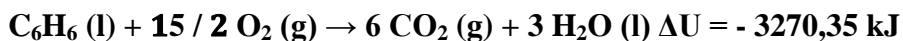
b) L'énergie libérée à volume constant fait référence à la notion d'énergie interne (ΔU). Nous appliquons la formule qui concerne les deux chaleurs (ΔH et ΔU):

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n R \cdot T \rightarrow \Delta U = \Delta H - \Delta n \cdot R \cdot T$$

$$\Delta U = -691,3 \text{ kJ} - (-3,5 \text{ mol } 0,00831 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}) = -682,63 \text{ kJ}$$

II. Chaleur de réaction à pression constante (ΔH) et à volume constant (ΔU) (II)

Calculez les grammes d'oxygène nécessaires pour libérer 1000 kJ à pression constante et pour 25 ° C, en tenant compte de la réaction suivante et de son énergie interne correspondante (ΔU):



Données: $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; Masses atomiques: $\text{O} = 16$

Solution :

Nous appliquons la formule qui concerne les deux chaleurs (ΔH et ΔU): $\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T$

$$\Delta H = -3270,35 \text{ kJ} + (-1,5 \text{ mol } 0,00831 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}) = -3274,06 \text{ kJ}$$

Nous savons que la réaction libère 3274,06 kJ à pression constante pour 15/2 mol d'O₂, ainsi il faut calculer la masse nécessaire d'O₂ pour libérer 1000 kJ:

$$1000 \text{ kJ de O}_2 \frac{15/2 \text{ mole de O}_2}{-3274,06 \text{ g de O}_2} \cdot \frac{32 \text{ g de O}_2}{1 \text{ mol de O}_2} = 73,3 \text{ g de O}_2$$

III. Calcul de l'enthalpie d'une réaction d'enthalpies de formation (I)

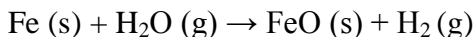
Compte tenu de la réaction $\text{Fe}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{FeO}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$

a) Calcule la variation d'enthalpie standard de la réaction.

b) Calculez les grammes de Fe nécessaires pour libérer 4 508 kJ dans la réaction précédente.

Données: ΔH_f° (kJ / mol): H_2O (g) = -241,8; FeO (s) = -267. Masses atomiques: Fe = 55,9;

Solution:



$$a) \Delta H = \sum n \cdot \Delta H_f^\circ(\text{produits}) - \sum n \cdot \Delta H_f^\circ(\text{réactifs})$$

$$\Delta H = 1 \text{ mol} \cdot \Delta H_f^\circ FeO - 1 \text{ mole} \cdot \Delta H_f^\circ H_2O$$

$$\Delta H = 1 \text{ mol} \cdot (-267 \text{ kJ / mol}) - 1 \text{ mol} \cdot (-241,8 \text{ kJ / mol}) = -25,2 \text{ kJ}$$

b) Puisque 1 mole de Fe donne 25,2 kJ, libère 4 508 kJ:

$$-4,508 \text{ KJ} \frac{1 \text{ mole Fe}}{-25,2 \text{ KJ}} \cdot \frac{55,9 \text{ g de Fe}}{1 \text{ mole de Fe}} = 10 \text{ g de Fe}$$

IV. Calcul d'enthalpies de formation (II)

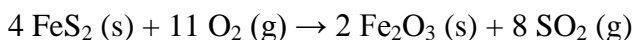
La combustion de la pyrite a lieu selon: $4 FeS_2(s) + 11 O_2(g) \rightarrow 2 Fe_2O_3(s) + 8 SO_2(g)$

a) Calcule l'enthalpie de réaction standard.

b) Calcule la quantité de chaleur dégagée lors de la combustion, à pression constante, de 25 g de pyrite 90% en poids.

Données: ΔH_f° (kJ / mol): FeS_2 (s) = -177,5 ; $\Delta H_f^\circ Fe_2O_3$ (s) = -822,2; $\Delta H_f^\circ SO_2$ (g) = -296,8. Masses atomiques: Fe = 55,8g/mol; S = 32g/mol

Solution:



$$a) \Delta H = \sum n \cdot \Delta H_f^\circ(\text{produits}) - \sum n \cdot \Delta H_f^\circ(\text{réactifs})$$

$$\Delta H = 2 \text{ mol} \cdot \Delta H_f^\circ Fe_2O_3 + 8 \text{ mol} \cdot \Delta H_f^\circ SO_2 - 4 \text{ mol} \cdot \Delta H_f^\circ FeS_2$$

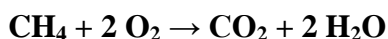
$$\Delta H = 2 \text{ mol} \cdot (-822,2 \text{ kJ / mol}) + 8 \text{ mol} \cdot (-296,8 \text{ kJ / mol}) - 4 \text{ mol} \cdot (-177,5 \text{ kJ / mol}) = -3308,8 \text{ kJ}$$

b) Étant donné que 4 mol de FeS_2 libèrent 3308,8 kJ, 25 g de pyrite (90% FeS_2) dégageront:

$$25 \text{ g pyrite} \frac{90 \text{ g } FeS_2}{100 \text{ g pyrite}} \cdot \frac{1 \text{ mol } FeS_2}{119,8 \text{ g } FeS_2} \frac{-3308,8 \text{ kJ}}{4 \text{ mol } FeS_2} = -155,36 \text{ KJ}$$

V. Calcul d'enthalpies de liaison (I)

À partir des enthalpies de liaison, calculez la variation d'enthalpie pour la réaction:

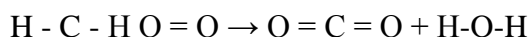


Données: enthalpies de liaison (kJ / mol): C = 0 (707); O = 0 (498); H-O (464); C-H (414)

Solution :



H



H

$\Delta H = \Sigma (\text{énergie de liaisons brisées}) - \Sigma (\text{liaisons énergétiques formés})$

$$\Delta H = (1 \text{ mol} \cdot 4 \cdot 414 \text{ kJ/mol} + 2 \text{ mol} \cdot 1 \, 498 \text{ kJ/mol}) - (1 \text{ mol} \cdot 2 \cdot 707 \text{ kJ/mol} + 2 \text{ mol} \cdot 2 \, 464 \text{ kJ/mol}) \\ = -618 \text{ kJ}$$

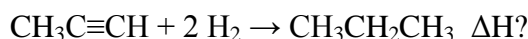
VI. Calcul d'enthalpies de liaison (II)

6. À partir des enthalpies de liaison, calculez la variation d'enthalpie pour la réaction:



Données: enthalpies de liaison (kJ/mol): (C-C) = 347; (C = C) = 830; (C-H) = 415; (H-H) = 436

Solution:



H

H H H



H

H H H

$\Delta H = \Sigma (\text{énergie de liaisons brisées}) - \Sigma (\text{énergies de liaisons formées})$

$$\Delta H = 1 \text{ mol} \cdot (4,415 \text{ kJ/mol} + 1,347 \text{ kJ/mol} + 1,830 \text{ kJ/mol}) + 2 \text{ mol} \cdot 1,436 \text{ kJ/mol} \\ - 1 \text{ mol} \cdot ((2,377 \text{ kJ/mol} + 8,415 \text{ kJ/mol})) = -305 \text{ kJ}$$

VII. Développement de réactions de formations (I)

Sachant que l'enthalpie de formation de CCl_4 (l) est de -135,4 kJ/mol, calcule l'énergie libérée lorsque 50 grammes de Cl_2 sont utilisés dans la formation de CCl_4 .

Données: masse atomique: Cl = 35,5

Solution :

La réaction ajustée pour former 1 mole de CCl_4 à partir de ses éléments:



Puisque 2 moles de Cl_2 dégagent 135,4 kJ, 50 g de Cl_2 vont libérer:

$$50 \text{ g de Cl}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol de Cl}_2}{71 \text{ g de Cl}_2} \cdot \frac{-135,4 \text{ KJ}}{2 \text{ mol Cl}_2} = -47,67 \text{ KJ}$$

VIII. Développement de réactions d'entraînement (II)

Dans la réaction de l'oxygène moléculaire gazeux avec le cuivre pour former de l'oxyde de cuivre (II) 2,30 kJ sont libérés pour chaque gramme de cuivre qui réagit.

Développe et calcule l'enthalpie de formation de l'oxyde de cuivre (II).

Données: masse atomique: Cu = 63,5

Solution :

Nous développons la réaction ajustée pour former 1 mole de CuO à partir de ses éléments:



Puisque nous savons que 2,30 kJ sont libérés pour chaque gramme de cuivre dans la réaction ci-dessus, il faut calculer l'énergie libérée pour 1 mole de CuO (enthalpie de formation):

$$1 \text{ mol de CuO} \cdot \frac{1 \text{ mol de Cu}}{1 \text{ mol de CuO}} \cdot \frac{63,5 \text{ g de Cu}}{1 \text{ g de Cu}} = -146,05 \text{ KJ}$$

IX. Développement de réactions de combustion (I)

Sachant que l'enthalpie de combustion de C₆H₁₄ (l) est de -4192 kJ / mol, calculer les grammes d'oxygène consommé lors de la combustion de C₆H₁₄ lorsque 30 kJ ont été libérés.

Données: masse atomique: O = 16

Solution :

la réaction de combustion pour 1 mole de C₆H₁₄ réagit avec O₂ et les produits sont CO₂ et H₂O:



Puisque 19/2 moles d'O₂ dégagent 4192 kJ, pour éliminer 30 kJ, il nous faut:

$$-30 \text{ KJ} \cdot \frac{19/2 \text{ mol de O}_2}{-4192 \text{ KJ}} \cdot \frac{32 \text{ g de O}_2}{1 \text{ mol O}_2} = 2,17 \text{ g O}_2$$

X. Développement de réactions de combustion (II)

Lors de la combustion de 1 g d'acide acétique (ou d'acide éthanoïque), le CH₃COOH produit 14,5 kJ.

Calculer l'enthalpie de combustion de l'acide acétique.

Données: masse atomique: O = 16; C = 12; H = 1

Solution :

La réaction de combustion pour 1 mole d'acide acétique en sachant qu'il réagit avec O₂, ses produits sont du CO₂ et de l'H₂O:



Puisque nous savons que 14,5 kJ sont libérés pour chaque gramme d'acide acétique on peut calculer l'énergie pour 1 mole de CH₃COOH (enthalpie de combustion):

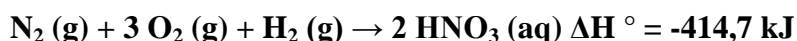
$$1 \text{ mol de CH}_3\text{COOH} \cdot \frac{60 \text{ g de CH}_3\text{COOH}}{1 \text{ mol de CH}_3\text{COOH}} \cdot \frac{-14,7 \text{ KJ}}{1 \text{ g CH}_3\text{COOH}} = -870 \text{ KJ}$$

$$\Delta H \text{CH}_3\text{COOH} = -870 \text{ kJ}$$

XI. Loi de Hess (I)

a) Déterminez l'enthalpie de la réaction dans laquelle 1 mol de N₂O₅ (g) est formé à partir du

Les éléments qui l'intègrent en utilisant les données suivantes:

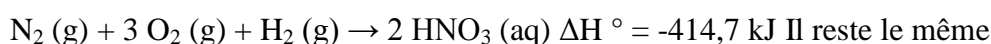
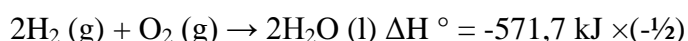


b) Quelle énergie est libérée lorsque 10 g de HNO_3 sont formés à partir de ses éléments?

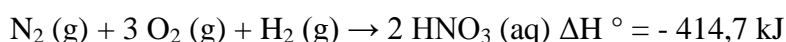
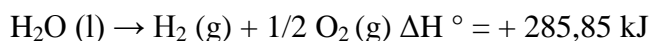
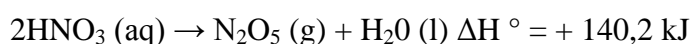
Données: masses atomiques: H = 1; N = 14; O = 16

Solution :

a) Nous apportons des modifications aux réactions que l'exercice nous offre (et ses enthalpies) avec les objectif d'obtenir la réaction qui nous est demandée pour $\text{N}_2 (\text{g}) + 5/2 \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 (\text{g}) \Delta H^\circ$?

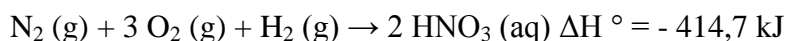


Nous appliquons les changements et ajoutons les équations et leurs enthalpies



L'enthalpie de formation pour 1 mol de $\text{N}_2\text{O}_5 (\text{g})$ à partir de ses éléments est de + 11,35 kJ / mol

b) La déclaration fait référence à la réaction de formation de HNO_3 à partir de ses éléments:



$$10 \text{ g HNO}_3 \frac{1 \text{ mol de}}{1 \text{ mol de HNO}_3} \cdot \frac{-414,7 \text{ KJ}}{2 \text{ Mol HNO}_3} = -32,91 \text{ KJ}$$

XII. Loi de Hess (II)

Les enthalpies standards de combustion à 25 ° C de C (graphite) et de CO gazeux sont respectivement -393 kJ / mol et -283 kJ / mol.

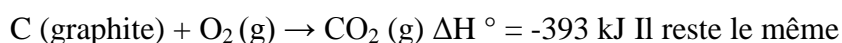
a) Calculez l'enthalpie standard, à 25 ° C, de la formation de CO gazeux.

b) Si 140 g de CO avec un excès de O_2 sont mis à réagir à pression constante pour former du CO_2 gazeux Quelle quantité de chaleur sera libérée dans cette réaction?

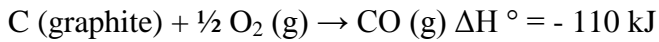
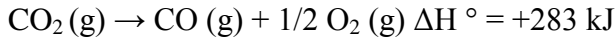
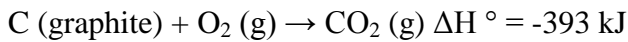
Masses atomiques: C = 12; O = 16.

Solution :

a) les réactions de combustion pour 1 mole de C (graphite) et de CO gazeux nous faisons les changements sur ces réactions (et leurs enthalpies) afin d'obtenir la réaction demandée pour $\text{C} (\text{graphite}) + 1/2 \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{CO} (\text{g}) ; \Delta H^\circ$?

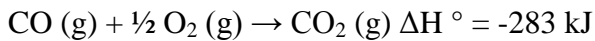


Nous appliquons les changements et ajoutons les équations et leurs enthalpies



L'enthalpie de formation pour 1 mole de CO (g) de ses éléments est de -110 kJ / mol.

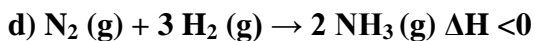
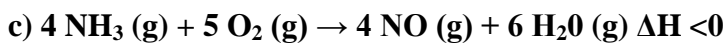
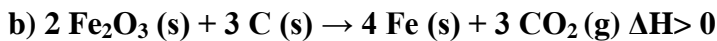
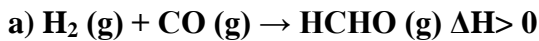
b) La déclaration fait référence à la réaction de combustion du CO:



$$140 \text{ g de CO} \cdot \frac{1 \text{ mol de CO}}{28 \text{ g de CO}} \cdot \frac{-283 \text{ KJ}}{1 \text{ mol de CO}} = -1.415 \text{ KJ}$$

XIII. Spontanéité des processus chimiques (I)

Sans effectuer de calcul, justifier pour chacun des processus suivants s'il sera ou non toujours spontané, si cela ne sera jamais ou si cela dépendra de la température:



SOLUTION:

Pour justifier la spontanéité ou non des processus, il faut connaître le signe de la variation d'entropie selon que le désordre augmente ($\Delta S > 0$) ou diminue ($\Delta S < 0$) et le relie avec le signe de la variation d'enthalpie par l'équation: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$

a) $\Delta S < 0 \Delta H > 0 \Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$$+ - (+ \cdot -) =$$

$$++ = +$$

Processus non spontané

b) $\Delta S > 0 \Delta H > 0 \Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$$+ - (+ \cdot +) =$$

$$+ - = ?$$

Cela dépend de la température: Ce sera spontané si $|T\Delta S| > |\Delta H|$ depuis cette manière ΔG sera négative.

Cela se produira au-dessus de la température d'équilibre

c) $\Delta S > 0 \Delta H < 0 \Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$$- - (+ \cdot +) =$$

$$-- = -$$

Processus spontané

d) $\Delta S < 0 \Delta H < 0 \Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$$- - (+ \cdot -) =$$

$$- + = ?$$

Cela dépend de la température: Ce sera spontané si $|\Delta H| > |T\Delta S|$ car ΔG sera négative. Cela se produira sous la température d'équilibre

XIV. Spontanéité des processus chimiques (II)

Soit la réaction: $2 \text{H}_2\text{S} (\text{g}) + \text{SO}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 3 \text{S} (\text{s})$ $\Delta H = -233,54 \text{ kJ}$

a) Calculez l'entropie de cette réaction à 25°C , dans des conditions standard.

b) À cette température, calcule la valeur de l'énergie libre de Gibbs et si elle est spontanée.

c) Détermine la température à laquelle le processus sera en équilibre.

Données: $S^\circ (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$: $\text{H}_2\text{S} (\text{g}) = 205,8$; $\text{SO}_2 (\text{g}) = 248,2$; $\text{H}_2\text{O} (\text{l}) = 69,9$; $\text{S} (\text{s}) = 31,8$

Solution:

a) On calcule ΔS à partir des entropies molaires de chaque composé:

$$\Delta S = \sum n \cdot S^\circ (\text{produits}) - \sum n \cdot S^\circ (\text{réactifs})$$

$$\Delta S = (2 \text{ mol. } S^\circ \text{H}_2\text{O} + 3 \text{ mol. } S^\circ \text{S}) - (2 \text{ mol. } S^\circ \text{H}_2\text{S} + 1 \text{ mol. } S^\circ \text{SO}_2)$$

$$\Delta S = (2 \cdot 69,9 + 3 \cdot 31,8) - (2 \cdot 205,8 + 1 \cdot 248,2) = -424,6 \text{ J / K} = -0,4246 \text{ kJ / K}$$

b) $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$$\Delta G = -233,54 \text{ kJ} - [(298 \text{ K} \cdot (-0,4246 \text{ kJ / K}))]$$

$$\Delta G = -107 \text{ kJ}$$

Puisque ΔG est négatif, le processus est spontané à 25°C

c) La température d'équilibre (ou inversion) est la température à laquelle le processus est en cours équilibre ($\Delta G = 0$). Par conséquent, en effaçant l'équation $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$:

$$T = |\Delta H| / |\Delta S| = |233,54 \text{ kJ}| / |0,4246 \text{ kJ / K}| = 550,02 \text{ K}$$

C'est-à-dire que 550,02 K est la température qui marque le changement de spontanéité. À cette température le processus est en équilibre. En dessous de cette température (comme l'exemple de 25°C) est spontané alors qu'au dessus il devient non spontané.