

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

Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi Bordj Bou Arréridj

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département des Sciences et Techniques

<p>Cours de Thermodynamique (Chimie II)</p>

Destiné aux étudiants de 1^{er} année Socle Commun Domaine Sciences et Technologie

Proposé par :

Dr. Dadache Derradji

Maitre de conférences classe A au Département des Sciences et Techniques

Année Universitaire 2019/2020

Chapitre I : Généralités sur la thermodynamique

I.1 : Introduction : La thermodynamique est une science qui a pour but l'étude des formes d'énergie et de leurs transformations notamment transformations de chaleur en travail et vice versa

La thermodynamique a pour objet principale l'étude des relations entre la mécanique et la chaleur. Elle étudie les lois qui gouvernent les échanges d'énergie et en particulier celle qui intéresse les transformations de l'énergie calorifique en toute autre forme d'énergie.

Elle peut être abordée sous deux aspects :

- aspect macroscopique ou classique ou phénoménologique. Son étude repose sur des grandeurs directement observables (pression, températures, concentrations)
- aspect microscopique ou statistique. Son étude repose sur la connaissance de la structure de la matière.

La thermodynamique enseignée dans ce cours est envisagée d'un point de vue macroscopique, les variables utilisés sont : la pression P , la température T , le volume V , la concentration n

Donc le but de la thermodynamique est l'étude de l'évolution d'une partie de l'univers dite système en fonction des échanges d'énergies avec ce qui n'appartient pas au système et qui constitue le milieu extérieur.

I.2 description d'un système thermodynamique :

I.2 .1 Définitions : Un système thermodynamique est une quantité mesurable de matière occupant une portion de l'espace limitée par des parois qu'il faut définir , elle soumise à des études théoriques ou expérimentales, ce qui entoure le système constitue le milieu extérieur Un système peut être :

a- Un système ouvert : Le système échange de l'énergie et de la matière avec le milieu extérieur

b- Un système fermé : Le système échange uniquement de l'énergie avec le milieu extérieur

c- Un système isolé : Le système n'échange ni énergie, ni matière avec le milieu extérieur

Exemple :

1/ La matière solide d'une bougie allumée (système ouvert , car de la matière solide est consommée et part à l'extérieur) .

2/ Un moteur à explosion en fonctionnement (système ouvert, car de l'air et du

carburant entrent et les gaz brûlés sortent).

3/ un réveil matin en train de sonner (système fermé, car il n'y a pas d'échange de matière avec l'extérieur).

4/ l'eau liquide qui bout dans une casserole (système ouvert, car de l'eau passe à l'état vapeur et quitte le système).

5/ l'air contenu dans une chambre à air étanche (système fermé, car la chambre à air est étanché).

d - un système est dit **homogène** s'il est constitué d'une seule phase (même phase : même composition chimique et même propriétés physiques en tous ces points), et **hétérogène** dans le cas où il pourra être décomposé en plusieurs phases.

e-équilibre d'un système : un système est en équilibre s'il ne subit aucune évolution en fonction du temps lorsque les actions extérieures ne varient pas et lorsqu'il n'y a aucun transfert (matière énergie) entre le système et l'extérieur. Équilibre thermique (T constante), équilibre mécanique (P constante), équilibre chimique (composition constante), équilibre électrique (potentiel constant).

I.2.2 Variables d'état d'un système : Les variables d'état sont les variables qui définissent à un instant donné l'état macroscopique d'un système.

On les classe suivant deux groupes :

a/ variables d'état intensives : ce sont des variables qui ne dépendent pas de la quantité de la matière tels que : la température **T**, la pression **P**, fraction molaire **x_i** , pression partielle **P_i** , masse volumique **ρ** .

b/ variables d'état extensives : ce sont des variables qui dépendent de la quantité de la matière tels que : la masse **m**, le volume **V**, le nombre de mole **n**.

I.2.3 Equations d'état : certaines variables d'état peuvent être liées entre elles par une relation appelée équation d'état.

Exemple : l'équation d'état d'un gaz parfait $PV = nRT$

I.2.4 Fonction d'état : chaque état du système peut être défini par un ensemble de variables d'état qui forme alors une fonction dont la valeur est caractéristique de l'état considéré mais indépendante du chemin suivi pour l'obtenir.

I.3 transformation d'un système : c'est le passage du système d'un état d'équilibre 1 (dite état initial) à un autre état d'équilibre 2 (dite état final), la transformation peut être physique si elle conserve la nature des constituants, ou chimique (réaction chimique), est une transformation thermodynamique pour laquelle la nature des constituants du système est modifiée.

Il existe différents types de transformations :

a / transformation isotherme : la transformation d'un système est isotherme si elle s'effectue à température constante ($T = C^{ts}$).

b/ transformation isobare : la transformation est isobare si la pression est constante tout au long de la transformation ($P = C^{ts}$).

c/ transformation isochore : le volume est constant tout au long de la transformation ($V = C^{ts}$).

d / transformation adiabatique : transformation au cours de laquelle il n'y a pas d'échange de chaleur avec le milieu extérieur.

e / transformation réversible : une transformation d'un système d'un état A vers un état B est dite réversible si elle est renversible : on peut revenir de l'état final B à l'état initial A en parcourant les mêmes états intermédiaires en sens inverse, en modifiant uniquement les conditions extérieures au système, mais sans changer qualitativement la structure physique de ces conditions.

f/ transformation irréversible : est une transformation qui ne passe pas par des états d'équilibre (brusque, non contrôlée).

g/ transformation cyclique : une transformation est dite cyclique s'il y a retour à l'état initial à fin de transformation.

I.4 Rappel des lois de gaz parfait : un gaz composé de N particules de même masse m_0 , à la température T, est dit parfait si :

- les particules qui le composent sont ponctuelles (dimensions négligeables)
- les particules sont sans interactions (forces intermoléculaires négligeables)

I.4.1 loi de boyle- mariote : à une température donnée (constante) pour une masse donnée de gaz , le produit de la pression par le volume est constant

$$P.V = Cst \rightarrow P = f(V) = Cst/V$$

I.4.2 loi de Charles : à volume constant , la pression d'un gaz est proportionnel à la température : $P/T = Cst \rightarrow P = f(T) = Cst.T$

I.4.3 loi de gay-lussac : a pression constante ; le volume d'un gaz est proportionnel a la température : $V/T = Cst \rightarrow V = f(t) = Cst.T$

I.4.4 équation caractéristique des gaz parfaits : soit une mole de gaz parfait , subit les transformations suivante :

A $\xrightarrow{\quad\quad\quad}$ B $\xrightarrow{\quad\quad\quad}$ C
état1 (P_1, T_1, V_1) $T=Cst$ état2 (P_2, T_2, V_2) $V=Cst$ état3(P_3, T_3, V_3)
d'après la loi de boyle-mariotte la transformation du gaz de A $\xrightarrow{\quad\quad\quad}$ B
a une température constante ($T_1 = T_2$) : $PV = Cst \xrightarrow{\quad\quad\quad} P_A V_A = P_B V_B = Cst$
 $P_1 V_1 = P_2 V_2 = Cst$ ----- (1)
et d'après la loi de charles la transformation du gaz de B $\xrightarrow{\quad\quad\quad}$ C

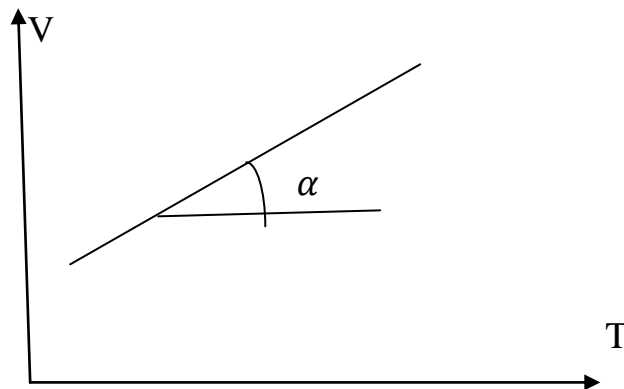
a volume constant ($V_2 = V_3$) : $P/T = \text{Cst} \longrightarrow P_B/T_B = P_C/T_C = \text{Cst}$
 $P_2/T_2 = P_3/T_3$ et comme $T_2 = T_1 \longrightarrow P_2/T_1 = P_3/T_3 \longrightarrow P_2 = T_1 \cdot P_3/T_3$ -----(2)
 de 1 on a : $P_1 V_1 = P_2 V_2 = T_1 \cdot P_3/T_3 \cdot V_2$ (on a : $V_2 = V_3$ et $T_1 = T_2$) implique que
 $P_1 V_1 = T_1 \cdot P_3/T_3 \cdot V_3 \longrightarrow P_1 V_1 / T_1 = P_3 V_3 / T_3 = \text{Cst}$, dans le cas générale
 on peut écrire : $P_1 V_1 / T_1 = P_2 V_2 / T_2 = P_3 V_3 / T_3 = \text{-----} P_i V_i / T_i = \text{Cst}$
 $P_i V_i = \text{Cst} \cdot T \longrightarrow PV = \text{Cst} \cdot T = RT$, pour n mole on a $PV = n RT$, ou R c'est
 une constante appelée constante des gaz parfait .

calcul de R : dans les conditions normales ($P = 1 \text{ atm}$,et $T = 0^\circ\text{C} = 273^\circ\text{K}$) ,
 une mole de gaz parfait occupe un volume de 22,4 L
 d'après la relation $PV = n RT \longrightarrow R = PV/nT = 1 \text{ atm} \cdot 22.4 \text{ l} / 1 \text{ mole} \cdot 273^\circ\text{K}$
 $R = 0,08206 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot ^\circ\text{K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$
 Sachant que $1 \text{ atm} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, on obtient dans le système S.I :
 $R = 8,34 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$, et comme 1 calorie = 4,184 J $\longrightarrow R = 2 \text{ cal}$

I.4.5 transformation dans un gaz parfait :

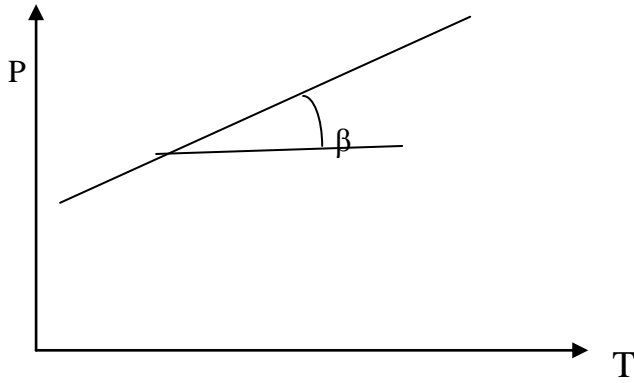
a/ transformation isobare ($P = \text{Cst}$) : $PV = RT \Rightarrow V = RT/P \Rightarrow V = f(T)$
 $PV = RT \rightarrow V = RT/P \rightarrow V = f(T)$

$$\partial V = \frac{PR\partial T - RT\partial P}{P^2} = \frac{R\partial T}{P} \quad (\partial P = 0 \text{ car } P = \text{Cst}) \rightarrow \alpha = \frac{\partial V}{\partial T} = \frac{R}{P}$$



b/transformation isochore ($V = \text{Cst}$) : $PV = RT \rightarrow P = RT/V \rightarrow P = f(T)$

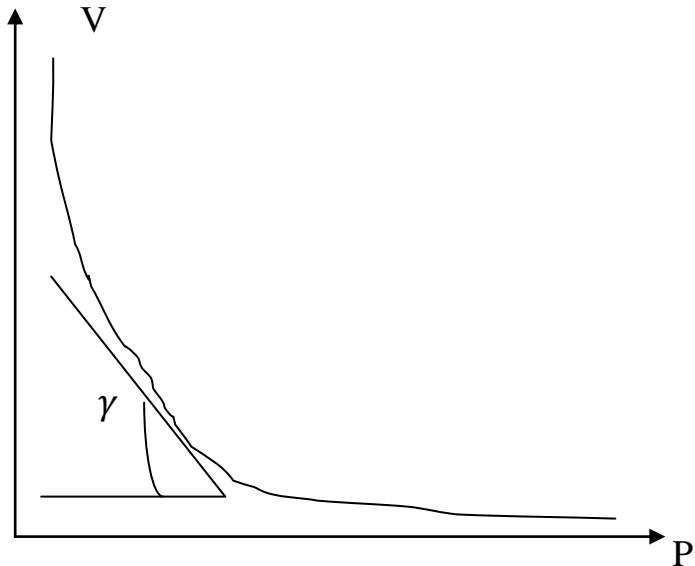
$$\partial P = \frac{VR\partial T - RT\partial V}{V^2} = \frac{R\partial T}{V} \quad (V = \text{Cst} \rightarrow \partial V = 0) \rightarrow \beta = \frac{\partial P}{\partial T} = \frac{R}{V}$$



c/transformation isotherme ($T=Cst$) : $PV = RT \rightarrow V = RT/P \rightarrow V = f(P)$

$$\partial V = \frac{PR \partial T - RT \partial P}{P^2} = \frac{-RT \partial P}{P^2} \quad (T = Cst \rightarrow \partial T = 0) \rightarrow \frac{\partial V}{\partial P} = \frac{-RT}{P^2}$$

$$\gamma = \frac{-\partial V}{\partial P} = \frac{RT}{P^2}$$



I.4.6 coefficient thermodynamique :

a/ coefficient de dilatation a pression constante α : nous avons $\alpha = \frac{\partial V}{\partial T} = \frac{R}{P}$

$$\text{On peut écrire : } \frac{\partial V}{\partial T} = \frac{R}{P} = \frac{R}{RT/V} = \frac{V}{T} \rightarrow \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{T}$$

α c'est un coefficient de dilatation isobare (a pression constante) .

b/ coefficient de compressibilité isochore (volume constant) : $\beta = \frac{\partial P}{\partial T} = \frac{R}{V}$ et

$$\text{comme } V = \frac{RT}{P} \rightarrow \beta = \frac{R}{RT/P} = \frac{P}{T} \rightarrow \beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T}$$

β Coefficient de compressibilité isochore

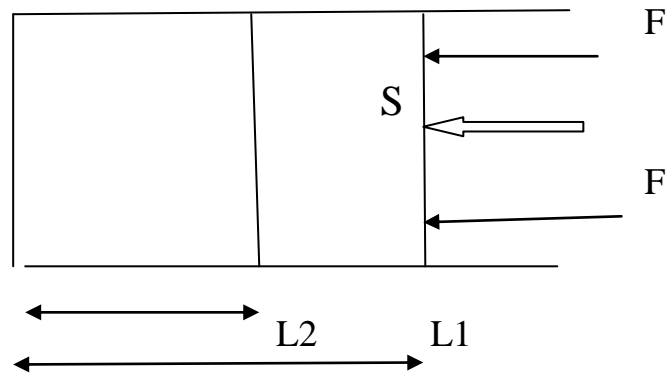
c/ coefficient de compressibilité isotherme : $\gamma = - \frac{\partial V}{\partial T} = \frac{RT}{P^2}$ et on a

$$P = \frac{RT}{V} \rightarrow \gamma = \frac{RT}{(RT/V)^2} = \frac{V^2}{RT} \rightarrow \gamma = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right) = \frac{V}{RT} \text{ et comme}$$

$$PV = RT \rightarrow \frac{V}{RT} = \frac{1}{P} \rightarrow \gamma = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right) = \frac{1}{P} \text{ ou } \gamma \text{ c'est un coefficient de compressibilité isotherme.}$$

I.5 Travail w : par définition le travail w c'est l'énergie produite par le déplacement d'un objet soumis à une force F le long d'une distance d
Travail = force \times distance.

Supposons avoir un cylindre muni d'un piston de surface S et rempli de gaz.



Le piston se déplace sur une distance Δl sous l'action d'une force extérieure F

$$\Delta l = l_2 - l_1 \text{ et on a } \Delta V = V_2 - V_1 = Sl_2 - Sl_1 = S\Delta l$$

$$\text{dans cette condition le travail des forces appliquées est } \Delta w = F \cdot \Delta l = \frac{F}{S} \cdot S \cdot \Delta l$$

$$\text{et comme la pression extérieure } P = \frac{F}{S} \rightarrow \Delta W = P \cdot \Delta V$$

$$\text{pour un déplacement infiniment petit on a : } dw = \frac{F}{S} \cdot S \cdot dl = PdV$$

$$\int dw = \int_{V_1}^{V_2} PdV \rightarrow \Delta w = \int_{V_1}^{V_2} PdV, \text{ Comme le volume diminue implique que}$$

$$\Delta V \text{ est négative, donc : } dw = -PdV \rightarrow \Delta w = - \int PdV$$

- si le gaz se comprime, le système reçoit du travail, dans ce cas le travail est positif $\Delta w > 0$ ($V_1 > V_2$)

- si le gaz se détend le système fournit du travail, donc le travail est négative
 $V_2 > V_1 \rightarrow \Delta w < 0$

Chapitre II : Température et chaleur

II.1 Température :

II.1.1 notion de température : la température est une notion intuitive qui prend naissance dans la sensation de chaud et de froid sans qu'il soit possible de la mesurer ou de la repérer. Les températures ne sont pas de grandeurs mesurables car elles ne sont pas additives. On les repère grâce à des grandeurs thermométriques qui sont mesurables et qui varient avec la température toujours dans le même sens tels que : la pression d'un gaz, le volume d'un gaz ou d'un liquide, la résistance électrique.

II.1.2 concept physique de la température : la température traduit l'énergie d'agitation des molécules, augmenter la température d'un corps revient donc à augmenter l'agitation moléculaire. On peut admettre des vitesses de plus en plus grandes (sans limite supérieure) et une vitesse inférieure nulle correspondant au zéro absolu ($0^\circ\text{K} = -273^\circ\text{C}$).

II.1.3 Phénomènes thermométriques : on détermine la température par l'intermédiaire d'un phénomène physique accompagnant les variations de température.

Exemple : - dilatation d'un liquide : thermomètres à alcool ; à mercure.

- variation d'une résistance : thermomètre à résistance.

- émission d'un rayonnement : pyromètre optique

II.1.4 échelles de température : pour construire une échelle de température il faut nécessairement :

- une relation liant la température à la grandeur thermométrique x .

- des points fixes constituant des repères thermométriques.

Pour expliquer le sens d'une échelle thermométrique prenons une grandeur physique x , supposons qu'à chaque température corresponde une valeur de x , soit le volume ou la pression (dilatation ou compression)

à T_1 \longrightarrow V_1 ou P_1

à T_1 \longrightarrow V_1 ou P_1 $\implies x = f(T)$

la fonction obtenue $x = f(T)$ est appelée échelle thermométrique, et le dispositif permettant de relier la mesure de la grandeur x à la température T constitue un thermomètre.

Parmi les échelles thermométriques la plus simple est l'échelle linéaire de la forme $T = a + bx_T$, où x est une grandeur physique correspondant à la

température T ; a et b sont des constantes.

A cette échelle linéaire correspond : 1/ l'échelle Celsius (centigrade)

2/ l'échelle de thermodynamique (absolu ou kelvin).

II.1.4.1 échelle centigrade (Celsius) : l'échelle centigrade est définie par la fonction thermométrique linéaire : $T = a + bx_T$, cette échelle est repérée par les points fixes suivants : 1/ 0 degré pour la température de la glace fondante sous la pression atmosphérique (1atm).

2/ 100 degré température d'ébullition de l'eau dans les mêmes conditions (1atm)

Si l'on désigne par x_T , x_0 ,et x_{100} les valeurs de la variables de variables thermométriques x , respectivement aux températures T ,0 ,et 100, la relation précédente s'écrit : $0 = a + bx_0 \rightarrow b = -a/x_0$

$$100 = a + bx_{100} \rightarrow 100 = a - \frac{a}{x_0} \cdot x_{100} \quad \text{d'où } 100x_0 = a(x_0 - x_{100})$$

$$\rightarrow a = \frac{100x_0}{x_0 - x_{100}} = -\frac{100x_0}{x_{100} - x_0} \quad \text{donc : } b = -\frac{a}{x_0} = \frac{100x_0}{x_{100} - x_0} / x_0 = \frac{100}{x_{100} - x_0}$$

$$T = a + bx_T = \frac{-100x_0}{x_{100} - x_0} + \frac{100}{x_{100} - x_0} \cdot x_T = 100 \frac{x_T - x_0}{x_{100} - x_0}$$

$$T = 100 \frac{x_T - x_0}{x_{100} - x_0} \rightarrow T(x_{100} - x_0) = 100(x_T - x_0) \rightarrow \frac{x_{100} - x_0}{100} = \frac{x_T - x_0}{T}$$

Tel que l'expression $\frac{x_{100} - x_0}{100}$ représente la centième partie de la variation de la grandeur x quand la température passe de 0°C à 100°C.

Exemple : si la variable thermométrique x est le volume apparent du liquide

utilisé dans le thermomètre, on a donc $T = \frac{V - V_0}{V_{100} - V_0}$

II.1.4.2 Echelle thermodynamique (échelle de kelvin) : cette échelle de température est appelée aussi échelle absolue du gaz parfait, c'est une échelle linéaire définie par la fonction thermométrique : $T = a + bx_T$, et repérée par les points fixes suivants :- la grandeur thermométrique est le produit $\frac{PV}{n}$ d'une masse donnée de gaz parfait .

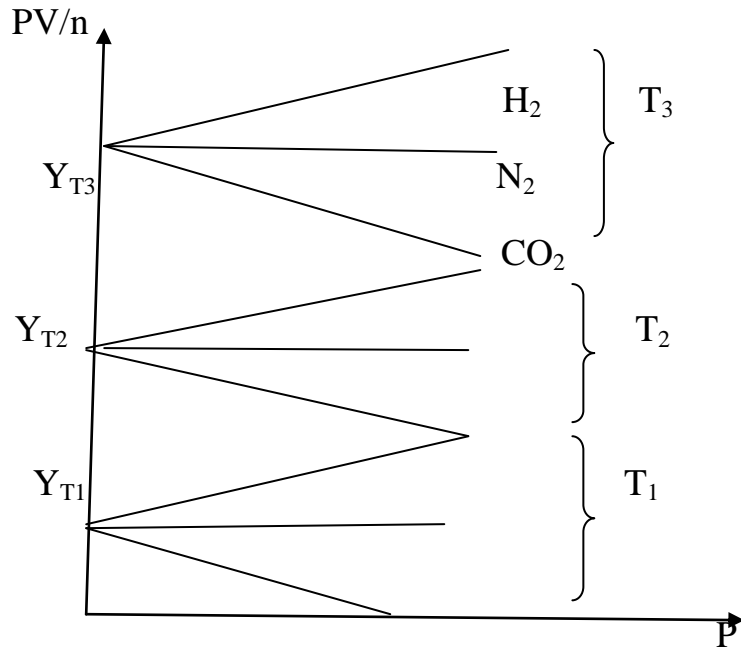
Le produit $\frac{PV}{n}$ tend vers une limite finie non nulle lorsque la pression tend vers zéro, cette limite est la même pour tous les gaz à une température donnée.

Elle est une fonction croissante de la température :

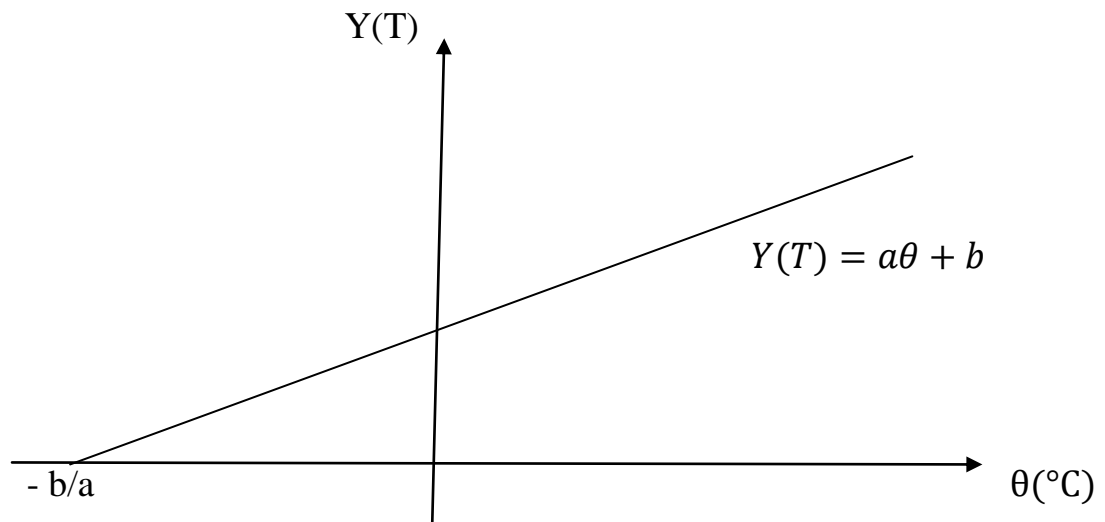
$$PV = nRT$$

$$a \quad T = Cst \rightarrow \frac{PV}{n} = RT \rightarrow \frac{PV}{n} = f(P)$$

à l'aide d'un thermomètre gradué en degré Celsius ($^{\circ}\text{C}$) que $Y(T)$ est une fonction linéaire de la température θ : $Y(T) = a\theta + b$



a et b sont des grandeurs intensives, leurs valeurs numériques ne dépendent donc pas de la quantité de gaz utilisé pour l'étude expérimentale.



Le rapport $-b/a$ est une grandeur intensive représente la température limite pour laquelle $Y(T)$ est nulle, quand tends vers zéro (0), dans ce cas $\theta = -b/a$

La variation linéaire de $Y(T)$ en fonction de T exprimée en $^{\circ}\text{C}$ suggère un changement d'échelle des températures à l'aide d'un changement d'origine.

On définit la nouvelle échelle de température par la relation : $T = \theta + b/a$

la valeur expérimentale de $-b/a$ est $-273,15\text{ }^{\circ}\text{C}$, cette valeur représente la limite inférieure d'agitation moléculaires, dans ce cas la relation de température s'écrit : $T = \theta + 273,15$, ou θ est exprimée en degré Celsius ($^{\circ}\text{C}$).

L'unité de température est le Kelvin ($^{\circ}\text{K}$), et l'origine de cette échelle appelé zéro absolu qui correspond à $\theta = -273,15\text{ }^{\circ}\text{C} = 0\text{ }^{\circ}\text{K}$.

II.1.4.3 Echelle Fahrenheit : cette échelle de température proposée par le physicien allemand Daniel Gabriel Fahrenheit en 1724.

Les points fixes de cette échelle sont :

- la température de la glace fondante à pression atmosphérique ($P = 1\text{ atm}$) correspond à 32°F , et celle de l'eau bouillante à $212\text{ }^{\circ}\text{F}$.

$$[\theta\text{ }^{\circ}\text{F}] = 9/5 T\text{ }(^{\circ}\text{C}) + 32 = 1,8 T\text{ }(^{\circ}\text{C}) + 32$$

II.1.4.4 Thermomètres : pour déterminer la température on utilise plusieurs types de thermomètre

II.1.4.4.1 Le thermomètre à gaz parfait :

Ce sont les thermomètres de référence. Ils représentent un appareillage important et une technologie poussée pour faire les corrections nécessaires. On fait travailler le gaz parfait à volume constant et on étudie ses variations de pression. Le lecteur intéressé pourra se reporter à des ouvrages spécialisés.

II.1.4.4.2 Les thermomètres à dilatation de liquide :

Le mercure est le plus performant car :

Il peut être obtenu très pur par distillation.

Il ne mouille pas le verre.

Il est liquide dans un domaine étendu de température, de $-39\text{ }^{\circ}\text{C}$ à 360°C .

Sa conductivité thermique est très bonne, par suite il se met rapidement en équilibre thermique avec le corps en contact.

Sa capacité calorifique est faible est à peu près égale à celle du verre ($0,5\text{ cal/cm}^3$)

Les thermomètres à liquide comprennent un réservoir dont le volume n'excède pas 1 cm^3 soudé à une tige capillaire de diamètre intérieur de quelques dixièmes

de millimètre . La paroi est mince pour permettre l'établissement rapide de l'équilibre thermique.

Avec une bonne approximation, on peut considérer que le volume V du liquide dans le thermomètre varie avec la température suivant la relation $V = V_0 (1 + \alpha t)$

.Pour le mercure dans le verre, on prend pour α la valeur moyenne $1/6300$.

Au-dessous de -39°C , on utilise l'éthanol jusqu'à -80°C , le toluène jusqu'à -90°C , le pentane jusqu'à -200°C .

Au-dessus de 500°C le gallium permet d'atteindre 1000°C .

II.1.4.4.3 Les thermomètres à tension de vapeur saturant : la vapeur d'un

corps en équilibre avec son liquide est dite saturante, sa pression P_s , n'est fonction que de la température. Parmi les divers expressions utilisées pour représenter P_s , on adopte souvent celle du type $\ln P_s = A - \frac{B}{T} + C \log T$

Ces thermomètres sont utilisés aux basses températures avec des gaz comme O_2 , N_2 , H_2 et He pour lesquels les variations de P_s avec T sont considérables .

II.1.4.4.4 Les thermomètres à résistance : on utilise le fait que la résistance électrique d'un fil métallique dépend de la température .On mesure sa résistance par exemple par la méthode du pont de Wheatstone, la température est le plus souvent définie des relations du type $R = R_0 (1 + At + Bt^2)$.

Les métaux utilisés sont principalement, le platine pour des températures comprises entre -183°C et 630°C , le cuivre pour des températures inférieures à 150°C , le nickel pour des température comprises entre 0°C et 150°C .

II.1.4.4.5 Les thermomètres à quartz : la fréquence de résonance d'un quartz piézoélectrique varie avec la température. Le domaine d'utilisation est entre -200 et 600°C .

II.1.4.4.6 Les pyromètres optiques : ils sont utilisés aux températures très élevées, leur fonctionnement fait appel aux lois de rayonnement thermiques.

II.1.4.4.7 Les thermistances : La résistance d'un échantillon semi-conducteur est très sensible à la température. On utilise des thermistances pour mesurer de très faibles variations de température suivant de des relations de types :

$$R = R_0 \exp \left[\alpha \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]$$

II.2 Chaleur : la notion d'énergie exprime la capacité d'un système d'effectuer un mouvement mécanique, chimique, électromagnétique , nucléaire et calorifique . En thermodynamiques l'énergie peut être étudiée sous forme de chaleur et de travail.

II.2.1 quantité de chaleur : considérons un corps A à la température T_1 est en contact avec un autre corps B à la température T_2 , ($T_1 > T_2$) .

A	B
T₁	T₂

Le corps B s'échauffe et sa température augmente à la température T_f (T_f est la température finale d'équilibre thermique).

Nous examinerons les cas suivants :

a/ Les deux corps A et B de même nature et de même masse donc :

$$T_f = \frac{T_1 + T_2}{2} \rightarrow 2T_f = T_1 + T_2 \rightarrow (T_f - T_1) + (T_f - T_2) = 0$$

b/ Si les deux corps A et B de même nature, mais de masse m_1 et m_2 différentes dans ce cas T_f est :

$$T_f = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2} \rightarrow m_1(T_f - T_2) + m_2(T_f - T_2) = 0$$

Nous pouvons généraliser en cas ou plusieurs corps de même nature , mais de masse m_i et de températures T_i différentes , sont en contact :

$$T_f = \sum m_i T_i / \sum m_i \rightarrow \sum m_i (T_f - T_i) = 0$$

c/ Les deux corps en contact sont de nature et de masse différentes, les déterminations expérimentales conduisent à une relation de la forme :

$$T_f = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2} \rightarrow m_1 c_1 (T_f - T_1) + m_2 c_2 (T_f - T_2) = 0$$

Dans le cas général : $\sum m_i c_i (T_f - T_i) = 0$

Le terme $m_i c_i (T_f - T_i)$ est appelé quantité de chaleur échangée par le corps m_i avec les autres corps en contact avec lui, et on pose par définition :

$$Q = m_i c_i (T_f - T_i) = m_i c_i \Delta T .$$

L'unité pratique de la quantité de chaleur est la calorie : **1cal = 4,18 J**

par définition la calorie est la quantité de chaleur qu'il faut fournir à 1 gramme d'eau pour élever sa température de 1°C (de 14.5°C à 15.5°C) sous la pression de 1 Atm .

Le produit $m_i c_i$ qui caractérise un corps donné de masse m_i est appelé capacité calorifique **K** : $Q_i = m_i c_i (T_f - T_i) = m_i c_i \Delta T \rightarrow \Delta Q = K \Delta T$

$K = \frac{\Delta Q}{\Delta T}$, l'unité de la capacité calorifique **K** est : cal/ degré, (degré °C ou °K)

c_i est un coefficient caractéristique dépend de la nature du corps, ce coefficient est appelé chaleur spécifique. Par définition la chaleur spécifique **c** d'un corps déterminé représente la quantité de chaleur qu'il faut fournir à l'unité de masse (1 g) de ce corps pour élever sa température de 1 degré :

C : cal/g.degré (cal/g.°C ou cal/g.°K).

Chaleur spécifique molaire : c'est la quantité chaleur qu'il faut fournir à une mole d'un corps pour élever sa température de un degré **c** : cal/mole.degré

Chaleur spécifique d'un gaz parfait :

a/ chaleur spécifique d'un gaz parfait à pression constante **c_p** : cal/g.degré ou cal/mole. degré.

b/ chaleur spécifique d'un gaz parfait à volume constant **c_v** : cal/g.degré ou cal/mole.degré .

Chaleur latente de changement d'état : on appelle chaleur latente **L**, la quantité de chaleur dégagée ou absorbée au cours d'un changement d'état de l'unité de masse d'une substance quelconque à température donnée (T= constante).

Donc $L = \frac{Q}{m} \rightarrow Q = L . m$ (**L** : cal/g ou cal/mole) .

On peut distinguer :

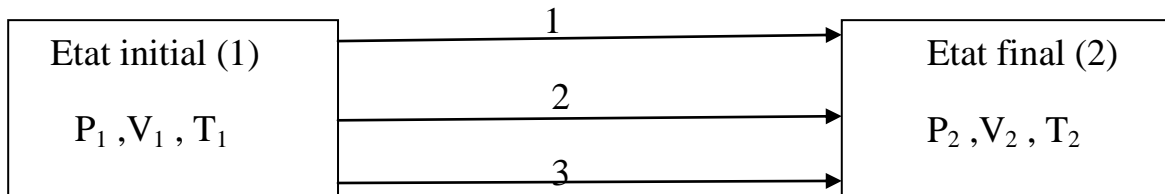
a/ **La chaleur latente de fusion L_F** : c'est la chaleur qu'il faut apporter à 1 gramme de solide pour transformer entièrement en liquide

b/ **La chaleur latente de vaporisation L_V** : c'est la chaleur qu'il faut fournir à 1 gramme de liquide pour transformer entièrement en vapeur.

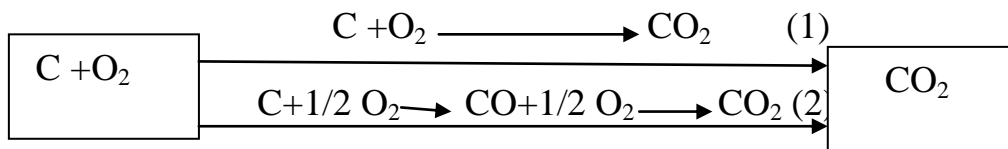
c/ **La chaleur latente de sublimation L_S** : c'est la chaleur qu'il faut apporter à 1 gramme de solide pour transformer entièrement en vapeur.

Chapitre III : Le premier principe de la thermodynamique et ses applications

III.1 Enoncé du premier principe : soit un système fermé qui passe de l'état initial 1 à l'état final 2, suivant plusieurs chemins :



Exemple : la réaction de formation de CO_2 :



Désignons par W et Q le travail et la chaleur échangés par le système avec le milieu extérieur qui l'amène le système de l'état initial (1) à l'état final (2). Le premier principe affirme que cette quantité d'énergie échangée sous forme de travail et de chaleur, c'est-à-dire la somme $W + Q$ s'exprime par l'égalité :

$$W + Q = \Delta U = U_2 - U_1 = \text{Cst}(\text{ constante })$$

quelle que soit la transformation effectuée .

ΔU = est la variation d'énergie interne du système au cours de la transformation qui amène le système de l'état initial (1) à l'état final (2).

U_1 = Energie interne de l'état initial

U_2 = Energie interne de l'état final

III.2 Expressions mathématiques du premier principe : Le principe générale de la conservation d'énergie permet d'écrire :

a/ pour un système subissant une transformation fermée (échangeant avec l'extérieur le travail W et la chaleur Q) que la somme de ces deux grandeurs , est nulle : $W + Q = 0$

b/ pour un système subissant une transformation ouverte i ($A \longrightarrow B$) :

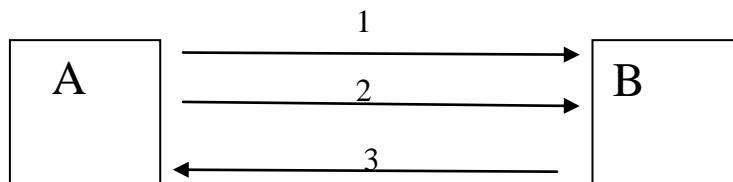
$$W_i + Q_i = \text{Cst}$$

En effet soient deux états différentes d'un même système

Etat initial A $\xrightarrow{\text{W et Q échangés par } \sigma \text{ avec l'extérieur}}$ Etat final B

On peut passer de l'état A à l'état B d'une infinité de manière (par plusieurs chemins) en combinant le travail W et la chaleur Q échangés entre le système et le milieu extérieur, de façon que la somme $W + Q$ reste constante.

Ce résultat peut se déduire du principe relatif à transformations fermées. Soit en effet une évolution $A \longrightarrow B$ d'un système quelconque σ faite de deux manières différentes 1 et 2 et une évolution $B \longrightarrow A$ schématisée par le trajet 3



Soient :

W_1 et Q_1 le travail et la chaleur échangés entre σ et le l'extérieur au cours de 1

W_2 et Q_2 le travail et la chaleur échangés entre σ et le l'extérieur au cours de 2

W_3 et Q_3 le travail et la chaleur échangés entre σ et le l'extérieur au cours de 3

Considérons la transformation fermée (1+3)

$$W_1 + W_3 + Q_1 + Q_3 = 0 \quad (a)$$

Considérons la transformation fermée (2+3)

$$W_2 + W_3 + Q_2 + Q_3 = 0 \quad (b)$$

En comparant les relations (a) et (b) il vient :

$$W_1 + Q_1 = W_2 + Q_2 = \text{Cst}$$

Donc pour n'importe quelle évolution i faisant passer le système σ de l'état initial A à l'état final B : $W_i + Q_i = \text{Cst}$

En conséquence , le premier principe peut aussi s'exprime comme suit :

« lorsqu'un système subit une série de transformations qui l'amène dans un même état final différent de l'état initial , la quantité totale d'énergie $W+Q$ échangée par le système avec le milieu est indépendante du mode de transformation considérée : elle ne dépend que de l'état initial et de l'état final »

Remarque : W et Q dépendent évidemment de mode de transformation considéré ne comporte pas comme la variation d'une fonction d'état .

Leur somme $W + Q = \Delta U = U_2 - U_1$ qui ne dépend pas du mode transformation considéré se comporte comme une variation de fonction d'état.

Conséquences : - Considérons une transformation infinitésimale au cours de laquelle la quantité d'énergie échangée avec le milieu extérieur est ∂W et ∂Q :

$$dU = \partial W + \partial Q$$

dU est une différentielle totale, ∂W et ∂Q n'en sont pas.

- Dans une transformation cyclique, l'état initial coïncide l'état final :

$$U_1 = U_2 \rightarrow \Delta U = 0 \rightarrow W + Q = 0$$

- Dans un système isolé, le système n'échange rien avec le milieu extérieur

$$W = 0, Q = 0 \rightarrow \Delta U = W + Q = 0$$

III.2 Cas particulier des transformations thermomécaniques à volume constant et à pression constante :

a/ transformation à volume constant : $V = Cst \rightarrow dW = -pdV = 0$

et d'après le premier principe $dU = \partial W + \partial Q = 0 + dQ = dQ$

$$\Delta U = \int_1^2 dU = \int dQ = Q_v \rightarrow \Delta U = U_2 - U_1 = Q_v$$

ou Q_v est la quantité de chaleur échangée au cours de la transformation à volume constante .

b/ transformation à pression : d'après le 1^{er} principe $\Delta U = U_2 - U_1$

$$P = Cst \rightarrow W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = -P(V_2 - V_1) \quad \text{et} \quad Q = Q_p$$

Q_p est la quantité de d'énergie calorifique échangée lors d'une transformation à pression constante.

$$D'où \Delta U = U_2 - U_1 = -P(V_2 - V_1) + Q_p$$

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

La somme $U + PV$ est une nouvelle fonction que l'on appelle enthalpie, et que l'on désigne par la lettre H : $H = U + PV \rightarrow Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$

$$H_1 = U_1 + PV_1 \quad \text{et} \quad H_2 = U_2 + PV_2$$

H est une fonction d'état

III.3 Applications du premier principe :

III.3.1 transformations des gaz parfait :

III.3.1.1 Energie interne : Supposons qu'au cours d'une transformation , une mole($n=1$) de gaz parfait passe de l'état 1(P_1, V_1, T_1) à l'état 2 (P_2, V_2, T_2) , par simple chauffage , à volume constant ou à pression constant .

a / Transformation à volume constant : une mole de gaz parfait passe de l'état initial 1, à l'état final 2, à volume constant

$$P_1, V_1, T_1 \xrightarrow{V=Cst (V_1=V_2)} P_2, V_2, T_2$$

le premier principe s'écrit : $\Delta U = W + Q$

$$V = Cst \rightarrow W = 0$$

$$\text{donc: } Q = Q_v = C_v dT = C_v \Delta T = C_v(T_2 - T_1)$$

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

$$dU = C_v dT \rightarrow \int_{U_1}^{U_2} du = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT \rightarrow \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

$$\Delta U = C_v \Delta T \rightarrow C_v = \frac{\Delta U}{\Delta T} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

C_v : Capacité calorifique molaire à volume constant.

b / Transformation à pression constant : maintenant le système subit une évolution à pression constante, qui le fait passer de l'état initial 1 à l'état final 2

$$P_1, V_1, T_1 \xrightarrow{P=\text{Cste} (P_1=P_2)} P_2, V_2, T_2$$

Le premier principe s'écrit : $\Delta U = W + Q$

$$P = \text{Cste} \rightarrow W = -P\Delta V = -P(V_2 - V_1)$$

$$Q = Q_p = C_p \Delta T = C_p(T_2 - T_1)$$

$$\rightarrow \Delta U = W + Q = -P(V_2 - V_1) + C_p(T_2 - T_1)$$

$$\text{On a : } P_1 V_1 = RT_1, \text{ et } P_2 V_2 = RT_2 \rightarrow V_1 = \frac{RT_1}{P_1} \text{ et } V_2 = \frac{RT_2}{P_2}$$

$$\Delta U = -P \left(\frac{RT_2}{P_2} - \frac{RT_1}{P_1} \right) + C_p(T_2 - T_1) = -R(T_2 - T_1) + C_p(T_2 - T_1)$$

Puisque $P = P_1 = P_2 = \text{constante}$

$$\text{Donc : } \Delta U = (C_p - R)(T_2 - T_1) = (C_p - R)\Delta T$$

Conclusion : l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température, on peut donc identifier les deux types de transformations à volume constant, et à pression constante, et considérer que la variation de l'énergie interne est la même, puisque il s'agit du même système.

$$\text{On peut donc écrire : } \Delta U = C_v(T_2 - T_1) = (C_p - R)(T_2 - T_1)$$

D'où on déduit : $C_v = C_p - R \rightarrow C_p - C_v = R$ relation de Mayer.

III.3.1.2 Enthalpie : Soit un système subit une transformation à pression constante, qui le fait passer le système de l'état initial (1) à l'état final (2)

$$P_1, V_1, T_1 \xrightarrow{P=\text{Cste} (P_1=P_2)} P_2, V_2, T_2$$

Le premier principe s'écrit : $\Delta U = W + Q$

$$P = \text{Cste} \rightarrow \Delta U = W_p + Q_p$$

$$W_p = -P(V_2 - V_1) \text{ et } Q_p = C_p (T_2 - T_1)$$

$$\Delta U = -P(V_2 - V_1) + C_p (T_2 - T_1) = C_p \Delta T - P \Delta V$$

à pression constante la variation d'enthalpie s'écrit : $\Delta H = \Delta U + P \Delta V$

$$\text{soit } \Delta H = C_p \Delta T - P \Delta V + P \Delta V = C_p \Delta T$$

$$\Delta H = C_p \Delta T = C_p (T_2 - T_1) \text{ ou } dH = C_p dT \rightarrow \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

$$C_p = \frac{\Delta H}{\Delta T} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \text{ Capacité calorifique molaire à pression constante.}$$

Donc on peut affirmer aussi que l'enthalpie d'un gaz parfait n'est fonction que de la température.

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

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

$$\text{et on a } \Delta U = Q_v \text{ et } \Delta H = Q_p \rightarrow Q_p = Q_v + \Delta nRT$$

III.3.1.3 Transformation isotherme d'un gaz parfait : une transformation

isotherme est une transformation effectuée à température constante.

$$\text{On a donc } \Delta U = 0 \text{ et } \Delta H = 0$$

$$\text{d'après le premier principe : } dU = dQ + dW = 0 \rightarrow dW = -dQ = -PdV$$

$$W = -Q = -\int_{V_1}^{V_2} PdV = -\int_{V_1}^{V_2} RT \frac{dV}{V} = -RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\text{Pour } n \text{ mole de gaz } W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

III.3.1.4 Transformation adiabatique : une transformation adiabatique est une

transformation effectuée sans échange de chaleur avec le milieu extérieur.

$$\text{D'après le premier principe : } dU = dW + dQ \text{ or } dQ = 0 \text{ et } dW = -PdV$$

$$\text{et on a : } dU = C_v dT \rightarrow dU = dW = -PdV = C_v dT$$

$$\rightarrow C_v dT + PdV = 0 \quad (1)$$

$$\text{On différenciant l'équation caractéristique des gaz parfait : } PV = RT$$

$$PdV + VdP = RdT \rightarrow dT = \frac{P}{R} dV + \frac{V}{R} dP \quad (2)$$

$$\text{On portant (2) dans (1) : } C_v \left(\frac{P}{R} dV + \frac{V}{R} dP \right) + PdV = 0 \quad \times R$$

$$C_v(PdV + VdP + RPdP) = 0 \rightarrow (C_v + R)PdV + C_v dP = 0$$

$$\text{D'après la relation de Mayer : } C_p - C_v = R \text{ d'ou } C_v + R = C_p$$

→ $C_p P dV + C_v V dP = 0$ On divisant l'équation par PV :

$$C_p \frac{P dV}{PV} + C_v \frac{V dP}{PV} = 0 \rightarrow C_p \frac{dV}{V} + C_v \frac{dP}{P} = 0 \quad / C_v$$

$$\frac{C_p}{C_v} \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0, \text{ posant } \gamma = \frac{C_p}{C_v}, \text{ et on intégrant :}$$

$$\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0 \rightarrow \gamma \int \frac{dV}{V} + \int \frac{dP}{P} = \int 0$$

$$\gamma \ln V + \ln P = Cste \rightarrow \ln P + \ln V^\gamma = Cst \rightarrow \ln PV^\gamma = Cst$$

Donc on peut écrire : $PV^\gamma = Cste$ formule de Laplace

Remarque : $\gamma = 1.67$ pour les gaz monoatomiques

$$\gamma = 1.4 \quad \text{pour les gaz diatomiques}$$

On combinant la formule de Laplace avec l'équation caractéristique des gaz parfait, on obtient les expressions suivantes reliant soit T et V, soit T et P :

$$PV^\gamma = \left(\frac{RT}{V} \right) V^\gamma = RTV^{\gamma-1} \text{ d'ou: } TV^{\gamma-1} = Cste$$

$$PV^\gamma = P \left(\frac{RT}{P} \right)^\gamma = R^\gamma P^{1-\gamma} T^\gamma \text{ d'ou: } T^\gamma P^{1-\gamma} = Cste$$

Exercice d'application : On considère du gaz d'hydrogène à l'état 1 défini par : $T_1 = 25^\circ\text{C}$, $P_1 = 1 \text{ atm}$, $V_1 = 50 \text{ L}$.

Partant de cet état, on effectue une succession de transformation réversible :

a/ Transformation adiabatique jusqu'à $T_2 = 125^\circ\text{C}$.

b/ Transformation isobare jusqu'à $T_3 = 75^\circ\text{C}$.

c/ Transformation isochore jusqu'à $T_4 = T_1$.

d/ Transformation isotherme jusqu'à l'état 1.

1/ Calculer en mole la quantité de gaz.

2/ Représenté en coordonnées de Clapeyron (P-V) la succession de 4 transformation (on donne $\gamma = 1.4$).

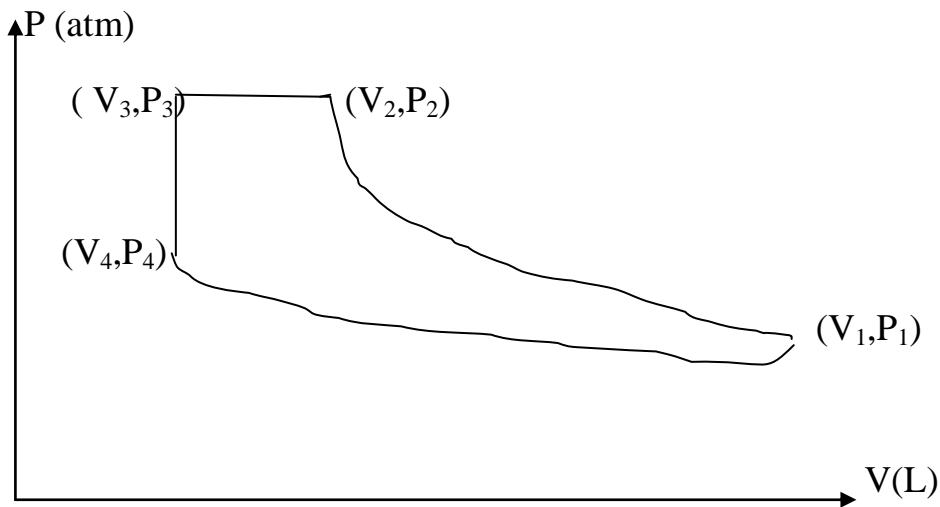
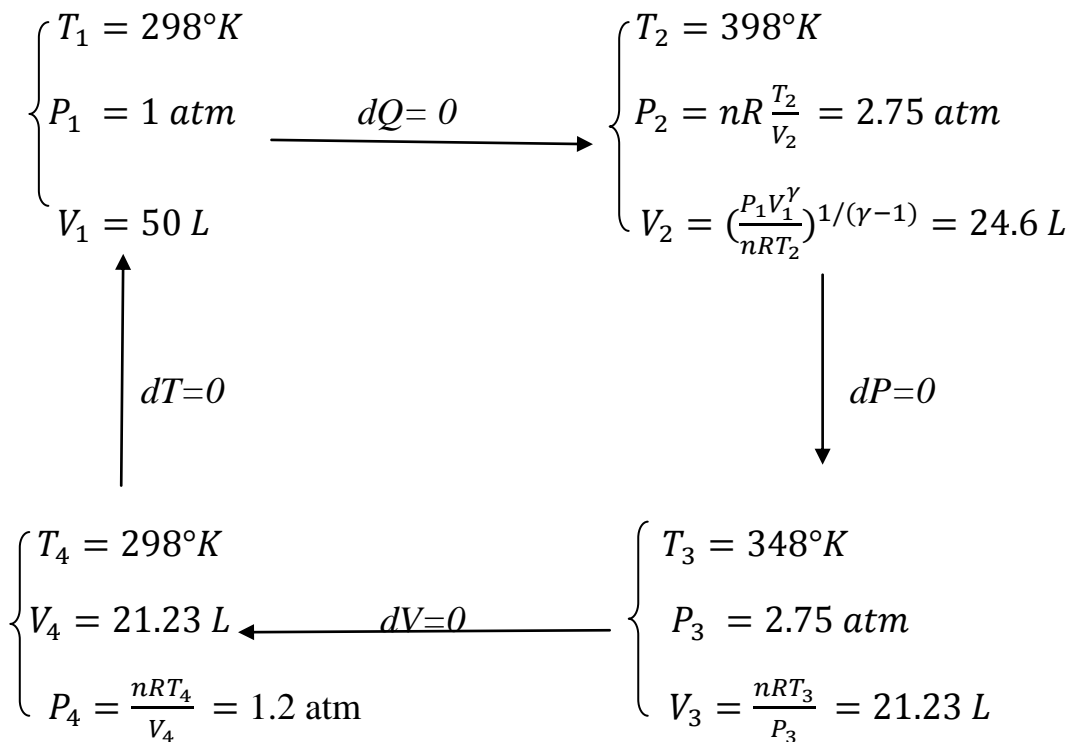
3/ Calculer pour chaque transformation le travail, la chaleur ainsi que la variation de l'énergie interne mise en jeu.

Solution :

1/ Calcul de la quantité de gaz :

$$P_1 V_1 = nRT_1 \rightarrow n = \frac{P_1 V_1}{RT_1} = 2.046 \text{ mole}$$

2/ Représentation en coordonnées de Clapeyron des 4 transformations :



3/ Calcul de W, Q et ΔU pour les 4 transformations :

a/ transformation adiabatique : $dQ = 0$

$$\Delta U = nC_v \Delta T = nC_v (T_2 - T_1) = 4252.6 \text{ J}$$

$$\Delta U = W + Q = 4252.6 \text{ J}$$

$$Q = 0 \rightarrow W = \Delta U = 4252.6 \text{ J}$$

b/ transformations isobare : $P = \text{Cste}$

$$\Delta U = nC_v\Delta T = nC_v(T_3 - T_2) = -2126.3 J$$

$$W = -P\Delta V = -P(V_3 - V_2) = 844.8 J$$

$$\Delta U = W + Q \rightarrow Q = \Delta U - W = -2971.1 J$$

c/ transformation isochore : $V = \text{Cst}$

$$\Delta U = nC_v\Delta T = nC_v(T_4 - T_3)$$

$$V = \text{Cst} \rightarrow W = -P\Delta V = 0$$

$$\Delta U = W + Q \rightarrow Q = \Delta U$$

d/ transformations isotherme : $T = \text{Cste}$

$$\Delta U = nC_v\Delta T = 0$$

$$W = -PdV = -nR \ln \frac{V_1}{V_4} = -4342.2 J$$

$$\Delta U = Q + W = 0 \rightarrow Q = -W = 4342.2 J$$

III.3.2 Thermochimie : la thermochimie est l'application de la première loi de la thermodynamique à la réaction chimique isotherme et isobare.

Le fondement de la thermochimie est l'équation $Q_p = \Delta H$, qui fournit une fonction d'état mesurable expérimentalement, reliée à l'énergie du système.

La réaction chimique est une évolution de matière entre un état initial, celui des substances de départ, et un état final, celui des substances formées. Ces états sont caractérisés par les variables : température, pression, volume, et quantité de substances ; il est alors nécessaire de préciser les conditions dans lesquelles ces réactions sont effectuées. On définit donc un état standard :

-Un corps est à l'état standard lorsqu'il est pris à l'état pur, sous la pression d'une atmosphère et à la température de 298.15°K (25°C).

-Une réaction chimique se déroule dans la condition standard lorsqu'elle est conduite de façon telle que les réactifs et les produits soient pris ou obtenus à l'état standard.

-L'enthalpie standard de réaction dans les conditions standard est notée ΔH_{298K}° , ceci représente donc la réaction la variation d'enthalpie d'une réaction effectuée à 298°K, les réactifs et les produits étant dans leur état standard à 298°K.

- Enthalpie de formation ΔH_f , d'un composé est par définition égale à variation

d'enthalpie accompagnant la réaction de formation à pression constante, d'une mole de ce composé à partir de ses éléments, pris sous leur forme la plus stable dans les conditions de température et de pression considérées.

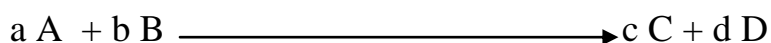
-Enthalpie standard de formation ΔH_f° d'un composé est par définition égale à la variation d'enthalpie accompagnant la réaction de formation à pression constante, d'une mole de ce composé à partir de ces éléments, les réactifs et les produits étant pris dans leur état standard.

Remarque : Enthalpie standard de formation des éléments est nulle

$$\Delta H_{f(N_2)}^\circ = 0, \Delta H_{f(O_2)}^\circ = 0, \Delta H_{f(H_2)}^\circ = 0$$

III.3.2.1 Calcul des chaleur de réaction à différentes températures :

Considérons la réaction suivante effectuée à pression constante



ou : A et B les réactifs

C et D les produits

a,b,c, et d sont des coefficients stœchiométrique

Supposons que l'on connaisse la chaleur de la réaction à une température T_0 , et que l'on désire connaître la chaleur de la réaction à une autre température T.

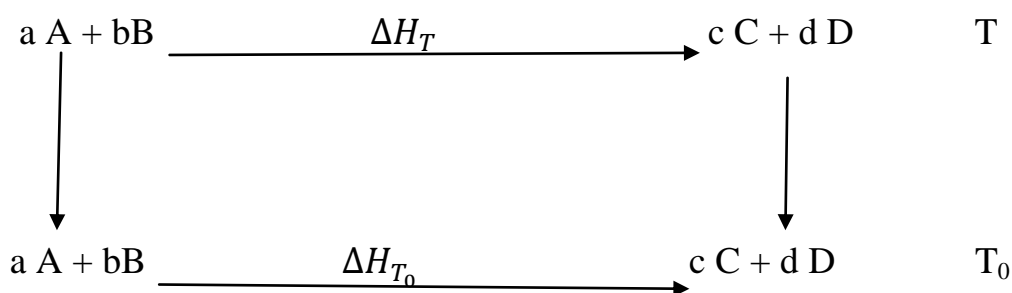
On peut imaginer deux processus différents pour passer de l'état initial à l'état final :

a/ processus direct : on effectue la réaction à la température T

b/ processus indirect : 1/ on fait passer la température des réactifs de T à T_0

2/ on effectue la réaction à la température T_0

3/ on fait passer la température des produits de T_0 à T



$$\Delta H_T = \int_{T_0}^T [a C_P(A) + b C_P(B)] dT + \Delta H_{T_0} + \int_{T_0}^T [c C_P(C) + d C_P(D)] dT$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_0} + \int_{T_0}^T \{[c C_P(C) + d C_P(D)] - [a C_P(A) + b C_P(B)]\} dT$$

$$\text{Posons : } \Delta C_P = [c C_P(C) + d C_P(D)] - [a C_P(A) + b C_P(B)]$$

$$\Delta C_P = \sum C_P(\text{produits}) - \sum C_P(\text{réactifs})$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_0} + \int_{T_0}^T \Delta C_P dT \quad 1^{\text{er}} \text{ relation de Kirchhoff}$$

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = \Delta C_P \quad \text{Forme différentielle de la relation de Kirchhoff}$$

Dans le cas d'une réaction effectuée à volume constant, un raisonnement identique abouti aux expressions suivantes :

$$\Delta C_V = \sum C_V (\text{produits}) - \sum C_V (\text{réactifs})$$

$$\Delta U_T = \Delta U_{T_0} + \int_{T_0}^T \Delta C_V dT \quad 2^{\text{eme}} \text{ relation de Kirchhoff}$$

Exemple : L'enthalpie de combustion d'une mole de benzène liquide à 20°C est 3265 KJ . Calculer l'enthalpie de combustion d'une mole de benzène vapeur à 80°C, sous la pression d'une atmosphère. On donne

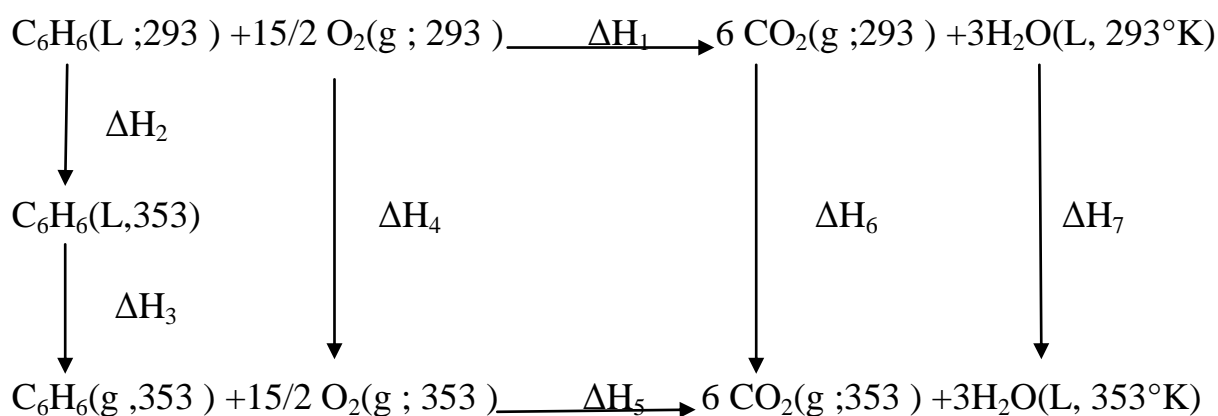
$$C_P(\text{benzène liquide}) = 1.9 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$$

$$C_P(\text{eau liquide}) = 4.2 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{vap}}(\text{benzène à } 80^\circ\text{C}) = 395.4 \text{ J.g}^{-1}$$

$$C_P(\text{O}_2) = C_P(\text{CO}_2) = 29.3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Solution : On établit le cycle de transformation suivant



$$\Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 - \Delta H_1 - \Delta H_6 - \Delta H_7 = 0$$

ΔH_2 : chaleur de passage d'une mole de benzène de 293°K à 353°K

$$\Delta H_2 = M \times C_P(\text{benzène liq}) \Delta T = 78 \times 1.9 \times 60 = 8892 \text{ J.mol}^{-1}$$

ΔH_3 : chaleur de vaporisation d'une mole de benzène

$$\Delta H_3 = M \times \Delta H_{\text{vap}} = 78 \times 395.4 = 30841.20 \text{ J.mol}^{-1}$$

ΔH_4 : passage de 15/2 mole d'oxygène gaz de 293°K à 353°K

$$\Delta H_4 = n.C_p. \Delta T = 15/2 \times 29.3 \times 60 = 13185 \text{ J.mol}^{-1}$$

ΔH_6 : passage de 6 mole de $\text{CO}_2(\text{g})$ de 293°K à 353°K

$$\Delta H_6 = n.C_p (\text{CO}_2) \Delta T = 6 \times 29.3 \times 60 = 10548 \text{ J.mol}^{-1}$$

ΔH_7 : passage de 3 mole de $\text{H}_2\text{O}(\text{L})$ de 293°K à 353°K

$$\Delta H_7 = n.C_p (\text{H}_2\text{O}) \Delta T = 3 \times 18 \times 4.2 \times 60 = 13608 \text{ J.mol}^{-1}$$

ΔH_1 : chaleur de combustion du benzène liquide à 20°C

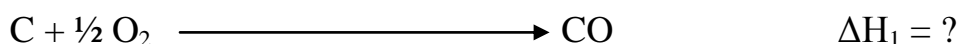
ΔH_5 : chaleur de combustion du benzène vapeur à 80°C

$$\Delta H_5 = \Delta H_1 + \Delta H_6 + \Delta H_7 - \Delta H_2 - \Delta H_3 - \Delta H_4 = 3236 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

III.3.2.2 Détermination indirecte des chaleurs de réaction :

Dans le cas de certaines réactions, la chaleur de réaction ne peut être mesurée directement .Mais comme elle ne peut dépendre que de l'état initial et final, on utilise une suite de réactions intermédiaires connus, dont les chaleurs sont mesurables pour aboutir au résultat désiré.

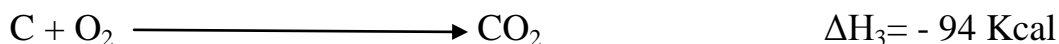
Exemple : Supposons que l'on veuille déterminé l'enthalpie accompagnant la réaction d'oxydation de carbone en oxyde de carbone :



la détermination expérimentale de ΔH_1 est impossible, la réaction étant inévitablement suivie de la réaction d'oxydation de CO en CO_2 :



le bilan des deux réactions est le suivant :

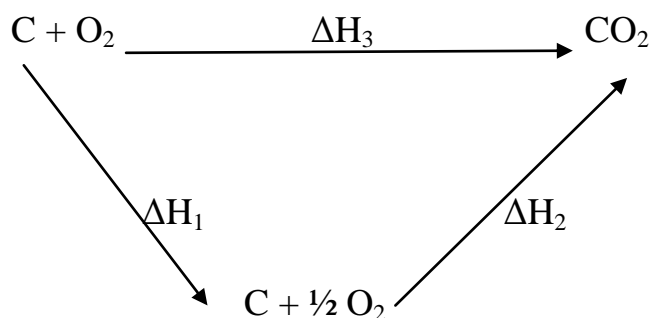


On peut imaginer deux processus différentes pour passer de l'état initial $\text{C} + \text{O}_2$ à l'état final CO_2 :

processus direct : oxydation de C en CO_2 (ΔH_3)

processus indirect : a/ oxydation de C en CO (ΔH_1)

b/ oxydation de CO en CO_2 (ΔH_2)



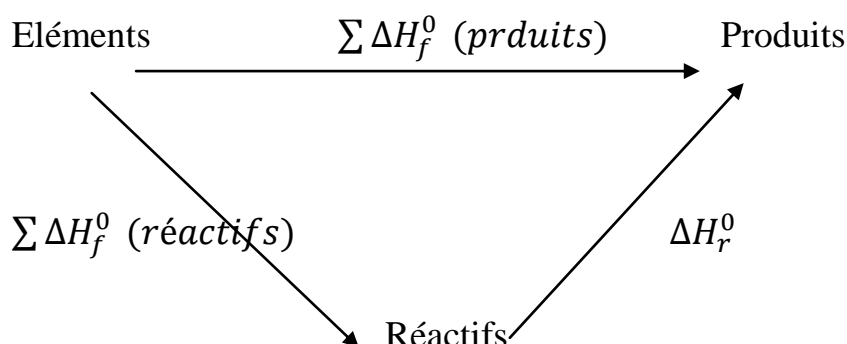
$$\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2 \longrightarrow \Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_2 = -26.4 \text{ Kcal}.$$

III.3.2.3 Détermination des chaleurs de réaction à partir des enthalpies de

formation : Dans une réaction chimique on peut imaginer deux processus différents pour obtenir des produits :

a/ formations des produits à partir des éléments.

b/ formations des réactifs à partir des éléments puis transformation des réactifs en produits.



$$\sum \Delta H_f^0 (\text{produits}) = \sum \Delta H_f^0 (\text{réactifs}) + \Delta H_R^0$$

$$\rightarrow \Delta H_R^0 = \sum \Delta H_f^0 (\text{produits}) - \sum \Delta H_f^0 (\text{réactifs}) \quad \text{loi de Hess}$$

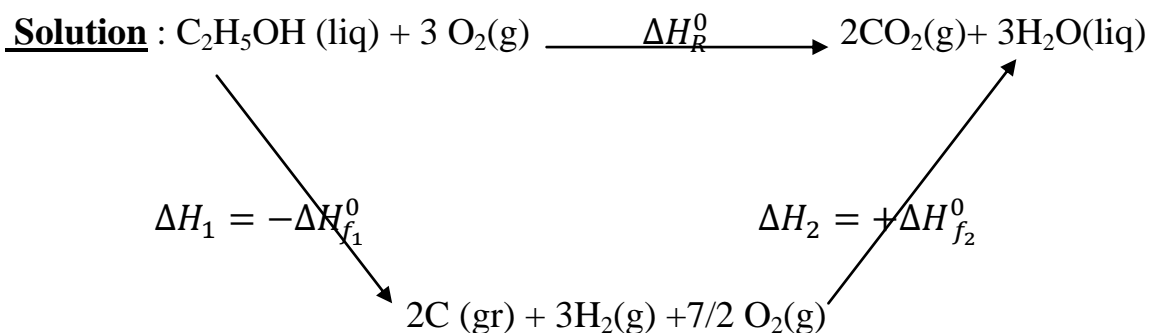
Exemple : Calculer la chaleur de combustion à pression constante de l'éthanol liquide à 298°K , on donne à 298°K:

$$\Delta H_f^0 (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_{\text{liq}} = -277.3 \text{ KJ.M}^{-1}$$

$$\Delta H_f^0 (\text{CO}_2)_g = -393.13 \text{ KJ.M}^{-1}$$

$$\Delta H_f^0 (\text{H}_2\text{O})_{\text{liq}} = -285.58 \text{ KJ.M}^{-1}$$

$$\Delta H_f^0 (\text{O}_2)_g = 0$$



D'après la loi de Hess : $\Delta H_R^0 = \Delta H_1 + \Delta H_2$

$$\Delta H_1 = -\Delta H_{f1}^0 = -\Delta H_f^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_{\text{liq}} \text{ et } \Delta H_2 = 2\Delta H_f^0(\text{CO}_2)_g + 3\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O})_{\text{liq}}$$

$$\Delta H_R^0 = -(-277.3) + 2(-393.13) + 3(-285.58) = -1365.66 \text{ KJ.M}^{-1}$$

III.3.2.4 Détermination des chaleurs de réaction a partir des énergies de

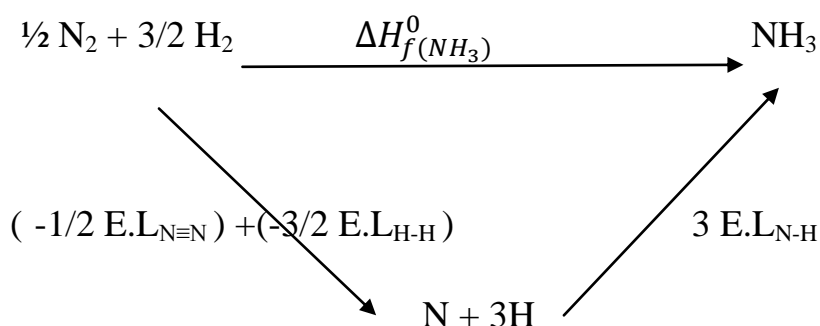
liaison : Comme dans le cas précédent, on peut construire un cycle, ou bien appliquer la loi de Hess, pour faire le bilan thermodynamique des liaisons formées et des liaisons détruits au cours d'une réaction, ce qui permet de calculer l'enthalpie de la réaction.

Exemple : Déterminer l'enthalpie de formation de NH_3 , à partir des données suivantes : $\Delta H_{N-H}^0 = E.L_{N-H} = -390.41 \text{ KJ.M}^{-1}$

$$\Delta H_{H-H}^0 = E.L_{H-H} = -434.72 \text{ KJ.M}^{-1}$$

$$\Delta H_{N\equiv N}^0 = E.L_{N\equiv N} = -945.52 \text{ KJ.M}^{-1}$$

Solution : L'enthalpie de formation de NH_3 correspond à la réaction :



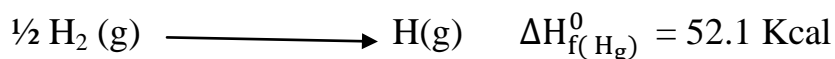
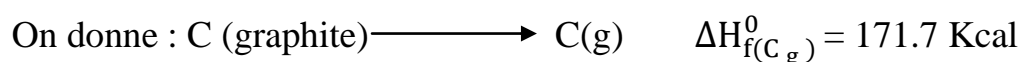
$$\Delta H_{f(\text{NH}_3)}^0 = (-1/2 E.L_{\text{N}\equiv\text{N}}) + (-3/2 E.L_{\text{H-H}}) + 3 E.L_{\text{N-H}}$$

$$\Delta H_{f(\text{NH}_3)}^0 = -1/2 (-945.52) - 3/2 (-434.72) + 3(-390.41) = -46.4 \text{ KJ.M}^{-1}$$

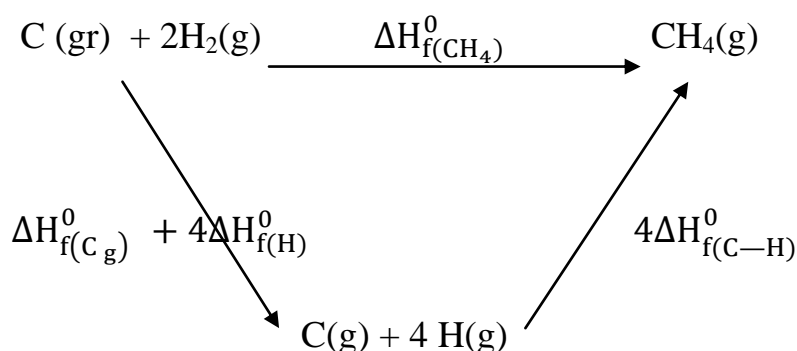
III.3.2.5 Calcul de l'énergie d'une liaison covalente : l'énergie d'une liaison covalente est l'énergie libérée au cours de la formation de cette liaison covalente entre deux atomes pris à l'état gazeux, sous la pression de 1 atmosphère à la température $T=298^\circ\text{K}$.

L'énergie d'une liaison est toujours négative puisque l'établissement de la liaison correspond à une stabilité accrue du système donc à une perte d'énergie. L'énergie de dissociation correspond à la réaction inverse, elle est égale en valeur absolue à l'énergie de liaison mais de signe opposé. Elle est toujours positive, car il faut fournir de l'énergie pour rompre la liaison covalente.

Exemple : Calculer l'énergie de la liaison C—H dans le méthane CH_4 .



$$\Delta H_{f(\text{CH}_4)}^0 = -18 \text{ Kcal}$$



$$\Delta H_{f(\text{CH}_4)}^0 = \Delta H_{f(\text{C}_g)}^0 + 4\Delta H_{f(\text{H})}^0 + 4\Delta H_{f(\text{C-H})}^0$$

$$\Delta H_{f(\text{C-H})}^0 = \frac{\Delta H_{f(\text{CH}_4)}^0 - \Delta H_{f(\text{C}_g)}^0 - 4\Delta H_{f(\text{H})}^0}{4} = -99.5 \text{ Kcal}$$

III.3.2.6 Calcul de l'énergie réticulaire d'un cristal ionique : L'énergie

réticulaire d'un cristal ionique est l'énergie de formation d'une mole de cristal à partir de ces ions pris à l'état gazeux.

Exemple : Calcul de l'énergie réticulaire du chlorure de sodium NaCl. On peut imaginer deux processus différents pour passer de l'état initial Na (solide) et $\frac{1}{2}$ Cl₂ (gaz) à l'état final Na⁺Cl⁻ (cristal).

Processus direct : formation de NaCl à partir des éléments Na et $\frac{1}{2}$ Cl (gaz) .

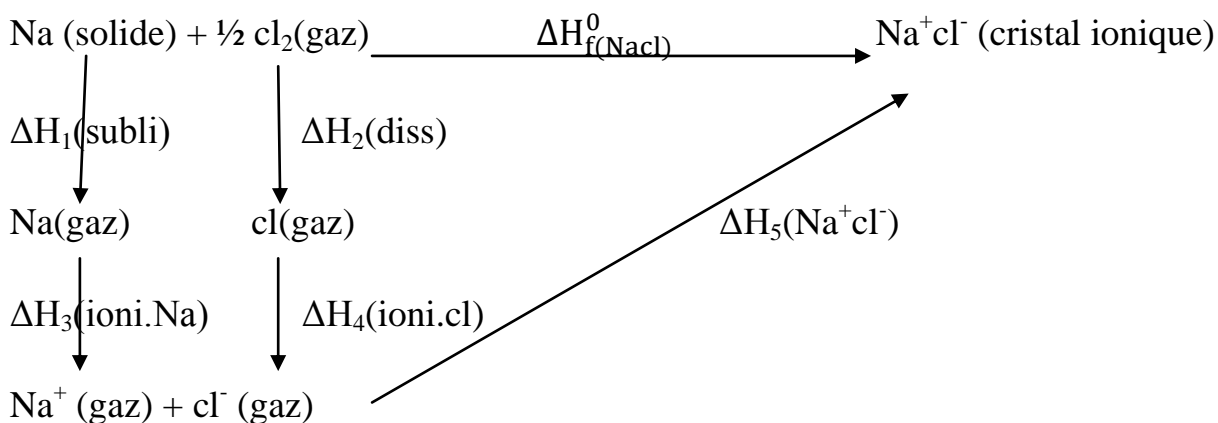


Processus indirect :

1/ sublimation de Na (solide) et dissociation de Cl₂ (gaz).

2/ ionisation de Na (gaz) et Cl (gaz).

3/ formation du cristal ionique Na⁺Cl⁻ à partir des ions Na⁺ et Cl⁻ à l'état gazeux.



$$\Delta H_{\text{f(NaCl)}}^0 = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5$$

$$\Delta H_1(\text{sublimation de Na}) = 26 \text{ Kcal}$$

$$\Delta H_2(\text{dissociation de Cl}_2) = 58 \text{ Kcal}$$

$$\Delta H_3(\text{ionisation de Na}) = 117 \text{ Kcal}$$

$$\Delta H_4(\text{ionisation de Cl}) = -88 \text{ Kcal}$$

$$\Delta H_{\text{f(naCl)}}^0 = -99 \text{ Kcal}$$

$$\Delta H_5 = \Delta H_{\text{f(naCl)}}^0 - (\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4) = -183 \text{ Kcal} .$$

Chapitre IV : Deuxième principe de la thermodynamique

IV.1 Introduction : Le premier principe qui affirme l'équivalence entre les différentes formes d'énergie, n'indique pas dans quel sens se fait une transformation (affirme la conservation de l'énergie). Par exemple un corps chaud A en contact avec un autre corps froid B, le corps chaud se refroidit, tandis que le corps froid se réchauffe, et cela se poursuit jusqu'à ce que les deux corps soit à la même température (température d'équilibre thermique).

Corps chaud A + corps froid B \longrightarrow (corps A + corps B)

T_A

T_B

(même température T)

Le processus inverse est impossible, bien que le premier principe soit toujours satisfait, c'est-à-dire n'est pas interdite par le premier principe, d'où le besoin de disposer d'un deuxième principe de la thermodynamique qui renseignant sur le sens d'évolution des systèmes. Ou principe qui permet de prévoir le sens des transformations irréversible, ce principe est le principe de Carnot ou deuxième principe de la thermodynamique.

IV.2 Enoncé du deuxième principe :

1^{er} Enoncé : Enoncé de Clausius : Le passage de la chaleur d'un corps froid à un corps chaud n'a jamais lieu spontanément , ou n'a jamais lieu sans compensation

2^{eme} Enoncé : Enoncé de Kelvin : à l'aide d'un système qui décrit un cycle de transformation et qui n'est en contact qu'avec un seul source de chaleur , il est impossible de recueillir de travail.

C'est-à-dire le deuxième énoncé impose à toute machine thermique de fonctionner au minimum entre deux sources de chaleur.

Le second principe de la thermodynamique à été introduit à partir de considération liées au fonctionnement de machine thermique, le problème était de savoir quel pouvait être le rendement maximal de machine permettant de transformer la chaleur en travail. Pour préciser quantitativement la signification de principe, nous allons introduire un modèle de machine thermique idéal fonctionnant selon un cycle simple dite : **machine de Carnot.**

IV.3 Machine et cycle de Carnot : on appelle source de chaleur tous corps capable de fournir ou d'absorber de la chaleur.

Une machine de Carnot est une machine diatherme réversible (évoluant entre deux sources de chaleur), elle fonctionne selon un cycle composé de deux

transformations isotherme et de deux transformations adiabatique.

Cycle de Carnot : soit un système évoluant entre deux sources de chaleur, source chaude 1 de température T_1 et source froide 2 de température T_2 , Q_1 et Q_2 sont les quantités de chaleur que le système échangé entre le système et milieu extérieur au cours de la transformation fermée :

D'après le 1^{er} principe : $W + Q_1 + Q_2 = 0$

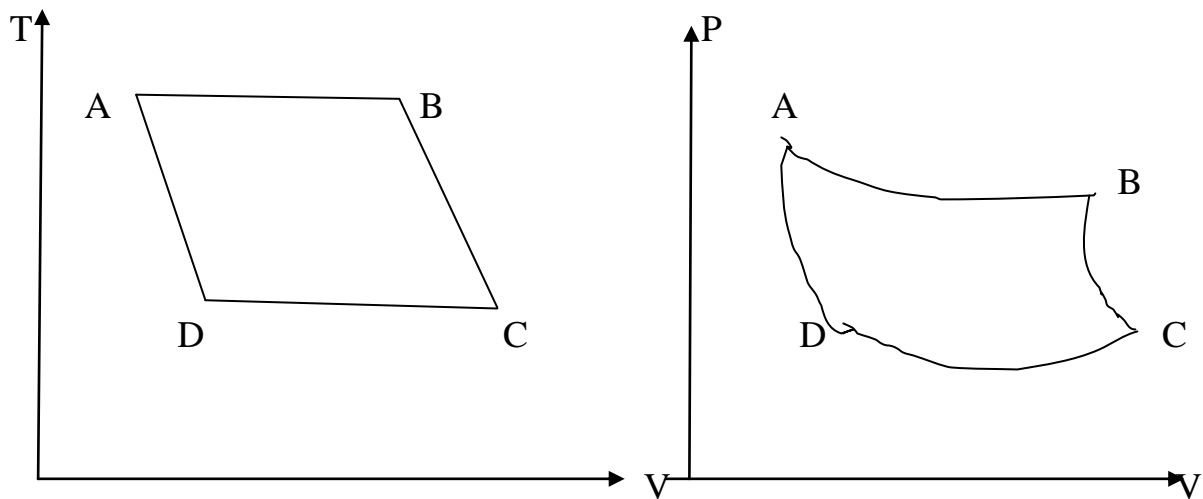
Considérons un cycle fermé de transformation réversible d'un gaz parfait constitué par les étapes suivantes :

a/ détente isotherme à la température T_1 de la source chaude.

b/ détente adiabatique durant laquelle la température du système varie de T_1 à T_2

c/ compression isotherme à la température T_2 de la source froide

d/ compression adiabatique de T_2 à T_1



Représentation graphique du cycle de Carnot en coordonnées (P, V) et (T, V)

a/Détente isotherme à T_1 (trajet A-B) : dans ce cas la variation de l'énergie

interne du gaz est nulle : $\Delta U_{AB} = Q + W = 0$

donc le travail fourni est égal à la chaleur absorbé :

$$Q + W = 0 \rightarrow Q = -W$$

$$dW = -PdV \rightarrow W = \int_{V_A}^{V_B} PdV = -RT_1 \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$Q_1 = -W = RT_1 \ln \frac{V_B}{V_A} \quad (1)$$

b/Détente adiabatique jusqu'à T_2 (trajet B-C) : dans ce cas $W_{ad} = - \int_{V_B}^{V_C} PdV$

Compte tenu de la relation : $PV^\gamma = Cst \rightarrow P = \frac{Cst}{V^\gamma}$

$$\rightarrow W_{ad} = - \int_{V_B}^{V_C} \frac{Cst}{V^\gamma} dV = \frac{Cst}{\gamma-1} (V_C^{1-\gamma} - V_B^{1-\gamma})$$

$$\text{En même temps : } P_C V_C^\gamma = P_B V_B^\gamma = Cst \rightarrow P_C = Cst \cdot V_C^{-\gamma}$$

$$P_C V_C = Cst \cdot V_C^{-\gamma} \cdot V_C = Cst \cdot V_C^{1-\gamma} \text{ et de même } P_B V_B = Cst \cdot V_B^{1-\gamma}$$

$$\rightarrow V_C^{1-\gamma} = \frac{P_C V_C}{Cst} \text{ et } V_B^{1-\gamma} = \frac{P_B V_B}{Cst}$$

En remplaçant : $P_C V_C$ et $P_B V_B$ par RT_2 et RT_1 , on obtient :

$$W_{ad} = \frac{Cst}{1-\gamma} (V_C^{1-\gamma} - V_B^{1-\gamma}) = \frac{Cst}{1-\gamma} \left(\frac{RT_2}{Cst} - \frac{RT_1}{Cst} \right)$$

$$W_{ad} = \frac{RT}{\gamma-1} (T_2 - T_1) = C_V (T_2 - T_1)$$

$$\text{On a : } P_B V_B = Cst \cdot V_B^{1-\gamma} = RT_1 \text{ et } P_C V_C = Cst \cdot V_C^{1-\gamma} = RT_2$$

$$\rightarrow \frac{RT_1}{RT_2} = \frac{Cst \cdot V_B^{1-\gamma}}{Cst \cdot V_C^{1-\gamma}} \rightarrow \frac{T_1}{T_2} = \frac{V_B^{1-\gamma}}{V_C^{1-\gamma}} \rightarrow \frac{T_1}{V_B^{1-\gamma}} = \frac{T_2}{V_C^{1-\gamma}}$$

$$T_1 \cdot V_B^{\gamma-1} = T_2 \cdot V_C^{\gamma-1} \quad (2)$$

c/ compression isotherme à la température T_2 (trajet C-D) :

$$\text{dans ce cas } T_2 = \text{constante : } W_2 = - \int_{V_C}^{V_D} P dV = -RT_2 \ln \frac{V_D}{V_C} = RT_2 \ln \frac{V_C}{V_D}$$

$$\text{et } Q_2 = -W = +RT_2 \ln \frac{V_D}{V_C} \rightarrow Q_2 = -RT_2 \ln \frac{V_C}{V_D} \quad (3)$$

d/ compression adiabatique de T_2 à T_1 (trajet D-A) : enfin la compression adiabatique, qui permet de passer de l'état D à l'état A est caractérisé par la

$$\text{relation : } T_2 V_D^{\gamma-1} = T_1 V_A^{\gamma-1} \quad (4)$$

la comparaison des relations (2) et (4) montre que :

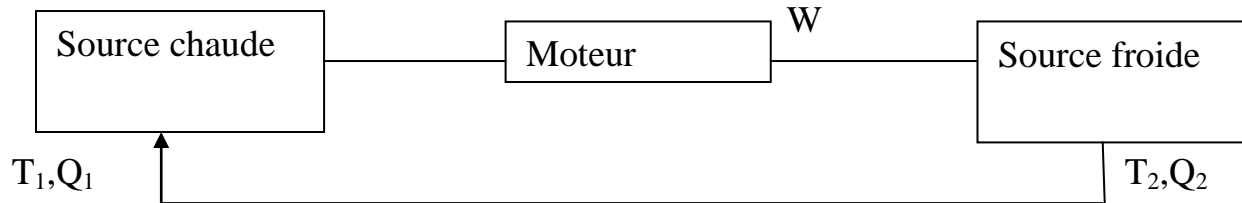
$$\frac{T_1 V_B^{\gamma-1}}{T_1 V_A^{\gamma-1}} = \frac{T_2 V_C^{\gamma-1}}{T_2 V_D^{\gamma-1}} \rightarrow \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D} \quad (5)$$

A partir des équations (1) et (3) on aura :

$$\frac{Q_1}{T_1} = R \ln \frac{V_B}{V_A} \text{ et } \frac{Q_2}{T_1} = -R \ln \frac{V_C}{V_D}$$

Compte tenu de : $\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$, on peut écrire : $\frac{Q_1}{T_1} = -\frac{Q_2}{T_2}$

D'où : $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$ (6) Relation de Clausius.



$Q_1 + Q_2 =$ Quantité de chaleur transformée en travail

$$Q_1 + Q_2 = RT_1 \ln \frac{V_B}{V_A} + RT_2 \ln \frac{V_D}{V_C} = R(T_2 - T_1) \ln \frac{V_B}{V_C}$$

Le rendement d'un cycle : on définit le rendement η d'un moteur thermique ditherme quelconque comme le rapport de l'énergie mécanique créée (la quantité de chaleur transformée en travail), à l'énergie emprunté au réservoir chaud (quantité de la chaleur de source chaude).

$$\eta = -\frac{W}{Q_1} = \frac{\text{travail cédé par la machine}}{\text{quantité de chaleur reçue par la machine}}$$

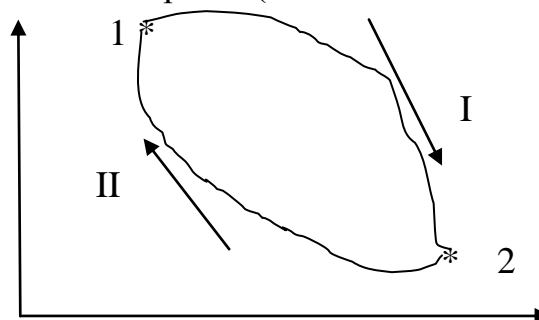
$$\text{On a : } W + Q_1 + Q_2 = 0 \rightarrow W = -(Q_1 + Q_2)$$

$$\eta = \frac{(Q_1 + Q_2)}{Q_1} \quad \varphi = \frac{R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_B}{V_A}}{RT_1 \ln \frac{V_B}{V_A}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ ne dépend que de la température

IV.4 Entropie :

IV.4.1 Notion d'entropie : Considérons un cycle réversible et décomposons le en processus réversibles infiniment petits (c'est-à-dire en un certain nombre de cycle de Carnot).



La relation (6) : $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$, appliquée à l'ensemble des cycles de Carnot s'écrit : $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_1} + \frac{Q_3}{3} + \dots\dots\dots + \frac{Q_n}{T_n} = 0 \rightarrow \sum_1^n \frac{Q_i}{T_i} = 0$ (7)

En supposons un nombre infini de sources et une infiniment petite variation de la température et de la chaleur de l'une à l'autre , on a pour un cycle réversible : $\int \frac{dQ_{rev}}{T} = 0$ (8)

ou dQ_{rev} représente la quantité élémentaire de chaleur échanger , à la température T entre le système et le milieu extérieur au cours d'un processus infinitésimal réversible.

L'expression (8) d'après la figure est égal à :

$$\int_{cycle} \frac{dQ_{rev}}{T} = \int_1^2 \left(\frac{dQ_{rev}}{T}\right)_I + \int_2^1 \left(\frac{dQ_{rev}}{T}\right)_{II} = 0$$

$$\text{D'où : } \int_1^2 \left(\frac{dQ_{rev}}{T}\right)_I = - \int_2^1 \left(\frac{dQ_{rev}}{T}\right)_{II} \rightarrow \int_1^2 \left(\frac{dQ_{rev}}{T}\right)_I = \int_1^2 \left(\frac{dQ_{rev}}{T}\right)_{II}$$

Cette équation montre que la quantité : $\int \frac{dQ_{rev}}{T}$ est indépendante du chemin suivi par la température, elle dépende uniquement de l'état initial et l'état final du système.

$$\text{Donc si on pose : } dS = \frac{dQ_{rev}}{T} \rightarrow \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T}$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T}, \text{ ou } S \text{ est un fonction d'état appelée entropie.}$$

Par définition l'entropie est grandeur qui permet d'évaluer la dégradation de l'énergie d'un système.

L'entropie S est une quantité extensive, et dS est une différentielle totale exacte.

IV.4.2 Signification physique de l'entropie : la notion d'entropie est liée à la possibilité de mouvement existant à l'échelle microscopique (mouvement de vibration, de rotation, et translation des molécules). L'entropie constitue en quelque sorte une mesure de désordre régnant à l'échelle moléculaire.

La variation d'entropie au cours d'une transformation caractérise l'ordre perdu ou gagné lors de cette transformation.

IV.4.3 : 3^{ème} Enoncé du deuxième principe : tout système est caractérisé par une fonction d'état S appelée « Entropie ».

Remarque :- Lorsqu'un système isolé subit une transformation réversible, sa variation d'entropie est nulle ($\Delta S = S_2 - S_1 = 0$), ceci signifie que lors d'une évolution réversible, l'entropie d'un système isolé reste constante.

-Un système isolé subissant une transformation irréversible, est caractérisé par une variation d'entropie positive ($\Delta S > 0$), autrement dit, toute transformation naturelle d'un système isolé entraîne toujours une augmentation de l'entropie.

Cas particuliers : Expression différentielle des fonctions **U** et **H** :

a/ d'après le premier principe on a : $dU = \partial Q + \partial W$ avec $\partial W = -PdV$

et d'après le deuxième principe : $dS = \frac{dQ}{T} \rightarrow dQ = TdS$

Donc $dU = TdS - PdV$ ou $\Delta U = T\Delta S - P\Delta V$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = P \text{ et } \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$$

b/ on a $H = U + PV \rightarrow dH = dU + d(PV)$

et on a $dU = TdS - PdV \rightarrow dH = TdS - PdV + PdV + VdP$

$dH = TdS + VdP \rightarrow \Delta H = T\Delta S + V\Delta P$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T \text{ et } \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V$$

IV.5 Expression de l'entropie (S) en fonction des différentes variables macroscopiques :

IV.5.1 Expression de S en fonction de T et V :

on a $dU = TdS - PdV \rightarrow dS = \frac{dU}{T} + P \frac{dV}{T}$

En tenant compte de : $dU = C_V dT$ et $P = \frac{RT}{V}$

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \rightarrow \Delta S = S_2 - S_1 = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Remarque : la relation $dS = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}$ nous permet d'établir l'équation d'une transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait.

Pour une transformation adiabatique on a : $dS = 0 \rightarrow C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = 0$

Puisque $C_P - C_V = R$

$$C_V \frac{dT}{T} + (C_P - C_V) \frac{dV}{V} = 0 \quad \text{On divise sur } C_V$$

$$\frac{dT}{T} + \left(\frac{C_P}{C_V} - 1\right) \frac{dV}{V} = 0 \quad \text{et on a } \frac{C_P}{C_V} = \gamma$$

$$\frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0 \rightarrow \ln T + (\gamma - 1) \ln V = \text{Cst} \rightarrow T \cdot V^{\gamma-1} = \text{Cst}$$

IV.5.2 Expression de S en fonction de P et V :

l'équation caractéristique d'un gaz parfait s'écrit :

$PV = RT \rightarrow PdV + VdP = RdT$, On divise les deux termes de l'équation sur

$$PV \rightarrow \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = R \frac{dT}{PV} \rightarrow \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = \frac{RdT}{RT} = \frac{dT}{T}, (PV = RT)$$

$$\rightarrow \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = \frac{dT}{T}$$

$$\text{Et on a : } dS = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = C_V \left(\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} \right) + \frac{RdV}{V}$$

$$dS = (C_V + R) \frac{dV}{V} + C_V \frac{dP}{P}, \quad (C_P = C_V + R)$$

$$dS = C_P \frac{dV}{V} + C_V \frac{dP}{P}, \quad \text{après intégration on a :}$$

$$\Delta S = C_P \ln \frac{V_2}{V_1} + C_V \ln \frac{P_2}{P_1}$$

De même pour une transformation adiabatique :

$$\Delta S = 0 \rightarrow C_P \frac{dV}{V} + C_V \frac{dP}{P} = 0 \rightarrow \frac{C_P}{C_V} \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = \gamma \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0$$

$$\gamma \ln V + \ln P = \text{Cst} \rightarrow PV^\gamma = \text{Cst}$$

IV.5.3 Expression de S en fonction de P et T :

$$dH = TdS + VdP \rightarrow dS = \frac{dH}{T} \rightarrow V \frac{dP}{P}$$

$$\text{En tenant compte de } dH = C_P dT \text{ et } V = \frac{RT}{P}$$

$$\rightarrow dS = C_P \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P}$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_P \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

De même pour une transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait :

$$dS = 0 \rightarrow C_P \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P} = 0 ; (C_P - C_V = R)$$

$$C_P \frac{dT}{T} - (C_P - C_V) \frac{dP}{P} = 0 \quad /C_V$$

$$\frac{C_P}{C_V} \frac{dT}{T} - \left(\frac{C_P}{C_V} - \frac{C_V}{C_V} \right) \frac{dP}{P} = 0 \rightarrow \gamma \frac{dT}{T} - (\gamma - 1) \frac{dP}{P} = 0$$

$$\gamma \ln T - (\gamma - 1) \ln P = Cst \rightarrow T^\gamma \cdot P^{1-\gamma} = C^{st}$$

Remarque : -Au cours d'un changement d'état, pour 1 mole

$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$, ou T et ΔH désigne respectivement la température à laquelle s'effectue le changement d'état, et l'enthalpie molaire latente.

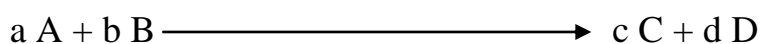
- au cours d'un chauffage ou refroidissement d'un corps :

a/ à pression constante : $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ_P}{T} = \int_{T_1}^{T_2} C_P \frac{dT}{T} = C_P \ln \frac{T_2}{T_1}$

b/ à volume constant : $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_V \frac{dT}{T} = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$

IV.6 Variation de l'entropie accompagnant une réaction chimique :

Soit la réaction chimique suivante :



l'entropie étant une fonction d'état, la variation d'entropie accompagnant une réaction chimique effectuée à la température T est :

$$\Delta S_{R(T)} = [cS_T(C) + dS_T(D)] - [aS_T(A) + bS_T(B)]$$

$$\rightarrow \Delta S_{R(T)} = \sum \delta_i S_T(\text{produits}) - \sum \delta_j S_T(\text{réactifs})$$

Dans la condition standard, la variation d'entropie est :

$$\Delta S_{R(298^\circ K)} = \sum \delta_i S^\circ_{298}(\text{produits}) - \sum \delta_j S^\circ_{298}(\text{réactifs})$$

δ_i et δ_j désignent respectivement les coefficients stœchiométriques des produits et des réactifs dans la réaction.

IV.6 Le troisième principe de la thermodynamique :

Dans un cristal parfait à 0°K, les molécules occupent des places définies et régulièrement disposées. Comme ces molécules sont toutes dans le même état énergétique, leur permutation éventuelle fournira un solide rigoureusement

identique en sorte que la probabilité thermodynamique du cristal est égal à un(1) et que son entropie est nulle .

On pourra donc énoncer ainsi le troisième principe de la thermodynamique ou principe de **NERST** : « **L'entropie de tout corps pur cristallisé sous sa forme la plus stable, est nulle au zéro absolu : $S^{\circ}_{0K} = 0$** » .

b. détermination de l'entropie molaire absolue d'un corps à une température constante T et sous pression P bien déterminées : A partir du principe de NERST, il est possible de déterminer l'entropie molaire absolue d'un corps à une température T et sous une pression P déterminées.

Considérons une mole de d'un corps A et supposons qu'existent, pour A :

- de 0°K à $T_T^{\circ}\text{K}$ une variété cristalline α .
- à $T_T^{\circ}\text{K}$ une transition cristalline $\alpha \rightarrow \beta$ (enthalpie de transformation $\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}$)
- de $T_T^{\circ}\text{K}$ à $T_F^{\circ}\text{K}$ la seconde variété cristalline β .
- à $T_F^{\circ}\text{K}$ la fusion de A (enthalpie de fusion ΔH_F).
- à $T_V^{\circ}\text{K}$ la vaporisation de A (enthalpie de vaporisation ΔH_{vap}).

Et proposons nous de calculer l'entropie molaire absolue de A à une température $T^{\circ}\text{K} > T_V^{\circ}\text{K}$ et sous une pression P à laquelle ont été déterminés les domaines d'existence des phases considérés et les températures de changement de phase.

Nous avons :

- de 0°K à $T_T^{\circ}\text{K} \rightarrow \Delta S_1 = \int_0^{T_T} \frac{C_{P\alpha} dT}{T}$

- à $T_T^{\circ}\text{K} \rightarrow \Delta S_2 = \frac{\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}}{T_t}$

- de $T_T^{\circ}\text{K}$ à $T_F^{\circ}\text{K} \rightarrow \Delta S_3 = \int_{T_t}^{T_F} \frac{C_{P\beta} dT}{T}$

- à $T_F^{\circ}\text{K} \rightarrow \Delta S_4 = \frac{\Delta H_F}{T_F}$

- de $T_F^{\circ}\text{K}$ à $T_V^{\circ}\text{K} \rightarrow \Delta S_5 = \int_{T_F}^{T_{liq}} \frac{C_{Pliq} dT}{T}$

- à $T_V^{\circ}\text{K} \rightarrow \Delta S_6 = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_v}$

- au-dessous de $T_V^{\circ}\text{K} \rightarrow \Delta S_7 = \int_{T_v}^T \frac{C_{Pgaz} dT}{T}$

d'où, pour toute cette suite de transformation :

$$S = S_T - S_0 = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 + \Delta S_5 + \Delta S_6 + \Delta S_7$$

$$S_T = \int_0^{T_t} \frac{C_{P\alpha} dT}{T} + \frac{\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}}{T_t} + \int_{T_t}^{T_F} \frac{C_{P\beta} dT}{T} + \frac{\Delta H_F}{T_F} + \int_{T_F}^{T_{liq}} \frac{C_{Pliq} dT}{T} + \frac{\Delta H_{vap}}{T_v} + \int_{T_v}^T \frac{C_{Pgaz} dT}{T}$$

c. chaleurs spécifiques : les chaleurs spécifiques de tous les corps mesurées, soit à pression constante, soit à volume constant, tend vers zéro lorsque la température s'approche du zéro absolu.

L'entropie d'un corps à 0°K est indépendante de son état allotropique, une chaleur de changement d'état à 0°K est toujours nulle.

Exercice d'application:

1/ On chauffe 1 litre d'eau de 25°C à 150°C sous 1 atmosphère.

a/ calculer la quantité de chaleurs qu'il faut fournir lors de cet échauffement.

b/ quelle est la variation d'entropie ΔS lors de cet échauffement ?

Pouvait-on prévoir son signe ?

2/ on mélange dans un calorimètre un litre d'eau à 60°C à 0.2 litre d'eau à 20°C.

a/ quelle sera la température du mélange ?

b/ même question si l'on remplace l'eau par de l'eau oxygénée (H_2O_2).

c/ quelle est la variation d'entropie lors du mélange de l'eau ?

d/ quelle est la variation de l'entropie lors du mélange d'un litre d'eau à 60°C à un litre d'eau à 20°C ?

3/ calculer la variation d'entropie au cours de la solidification d'un litre d'eau à 0°C et sous une atmosphère.

4/ un récipient thermiquement isolé (calorimètre) contient 50 grammes d'eau à 18°C, sous la pression atmosphérique. le récipient a une capacité thermique (ou calorifique) K de 41.18 JK^{-1} .

On ajoute 60 grammes de glace, à la température -15°C , lorsque l'équilibre est atteint, le mélange est constitué d'eau à l'état liquide et solide.

a/ Quelle est la masse de glace présentée ?

b/ Quelle est la variation d'entropie au cours du mélange ?

Données :

$$C_{P(H_2O)g} = 33.6 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$C_{P(H_2O)l} = 75.2 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$C_{P(H_2O)s} = 37.6 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

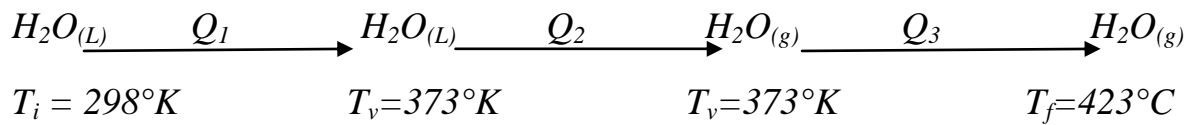
$$C_{P(H_2O_2)l} = 89.56 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ_v = 40.59 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ_{fusion} = 5.98 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Corrigé :

1/ a) Quantité de chaleur qu'il faut à 1 litre d'eau pour le chauffer de 25°C à 150°C :



$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3$$

Soit n le nombre de moles d'eau contenu dans 1L

$$Q_1 = n C_P(H_2O_{(L)})\Delta T \quad Q_2 = n\Delta H^\circ_V \quad Q_3 = n C_P(H_2O_{(g)})\Delta T$$

$$Q = n[C_P(H_2O_{(L)})(100-25) + \Delta H^\circ_V + C_P(H_2O_{(g)})(150-100)]$$

$$Q = 2662 \text{ kJ.L}^{-1} \quad \text{avec } n = 100\text{g}/18 = 55.56 \text{ mol.L}^{-1}$$

b) variation d'entropie ΔS :

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

$$\Delta S_1 = nC_P(H_2O)_L \ln \frac{T_v}{T_i} = 938 \text{ J.K}^{-1} \quad \Delta S_2 = \frac{n\Delta H_v}{T_v} = 6046 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta S_3 = nC_P(H_2O)_g \ln \frac{T_f}{T_v} = 234.8 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta S = 938 + 6046 + 234.8 = 7219 \text{ J.K}^{-1}$$

$\Delta S > 0$ car le désordre augmente au cours d'un échauffement isobare de T_i à T_v puis de T_v à T_f et surtout au cours d'une vaporisation.

2/ a) température du mélange d'eau :

T_1 : température de la source chaude ($T_1 = 333^\circ K$)

V_1 : volume de source chaude ($V_1 = 1\text{L}$)

T_2 : température de la source froide ($T_2 = 293^\circ K$)

V_2 : volume de la source froide ($V_2 = 0.2 \text{ L}$)

$Q_1 + Q_2 = 0$ (système isolé)

soit T_3 la température finale du mélange

$$n_1 C_p (T_3 - T_1) + n_2 C_p (T_3 - T_2) = 0$$

$$\frac{\rho V_1}{M} (T_3 - T_1) + \frac{\rho V_2}{M} (T_3 - T_2) = 0$$

$$V_1 (T_3 - T_1) = V_2 (T_3 - T_2)$$

$$\text{D'où } T_3 = \frac{V_1 T_1 + V_2 T_2}{V_1 + V_2} = 53.3^\circ C \quad (1)$$

b) température du mélange d'eau oxygénée (peroxyde d'oxygène) : la

température du mélange d'un corps pur à 2 températures différentes est indépendante de la nature du corps pur.

$T_3 = 53.3^\circ\text{C}$ pour le mélange d'eau oxygénée (mélange en même proportions que le précédent)

c) variation d'entropie lors du mélange de l'eau :

la température du mélange est égale à 53.3°C .

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

soit ΔS_1 la variation d'entropie lors du refroidissement du litre d'eau.

Soit ΔS_2 la variation d'entropie lors de l'échauffement de 0.2 litre d'eau.

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} n C_P dT \quad C_P \text{ correspond à la capacité calorifique de l'eau liquide}$$

$$\Delta S_1 = n_1 C_P \ln \frac{T_f}{T_1} = -85 \text{ J.K}^{-1} \text{ avec } n_1 = 55.56 \text{ mole et } T_f = 326.3^\circ\text{K}$$

$$\Delta S_2 = n_2 C_P \ln \frac{T_f}{T_2} = 90 \text{ J.K}^{-1} \text{ avec } n_2 = 55.56/5 = 11.11 \text{ mole}$$

$$\Delta S = -85 + 90 = 5 \text{ J.K}^{-1}$$

d) variation d'entropie lors du mélange d'un litre d'eau à 60°C à un litre d'eau à 20°C :

d'après la relation (1), la température du mélange T_f est : $T_f = (T_1 + T_2)/2 = 40^\circ\text{C}$

$$\Delta S_1 = n_1 C_P \ln \frac{T_f}{T_1} = -258.8 \text{ J.K}^{-1} \text{ avec } n_1 = 55.56 \text{ mole et } T_f = 313^\circ\text{K}$$

$$\Delta S_2 = n_2 C_P \ln \frac{T_f}{T_2} = 275.9 \text{ J.K}^{-1} \text{ avec } n_2 = 55.56 \text{ mole}$$

$$\Delta S = -258.8 + 275.9 = 17.1 \text{ J.K}^{-1}$$

3/ variation d'entropie au cours de la solidification :

$$\Delta S_{sol} = n \frac{\Delta H_{sol}}{T_{sol}} = -n \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}} = -\frac{1000}{18} \left(\frac{5.98}{273} \right) = -1.217 \text{ kJ.L}^{-1}$$

4/ a) masse de glace présente :

le mélange contient sous forme liquide et sous forme solide, d'où à l'état final :

$T_f = 273^\circ\text{C}$ et $P = 1 \text{ atm}$.

le récipient étant thermiquement isolé, $Q = 0$.

n_s = nombre de mole de glace qui sont passées de la température -15°C à 0°C .

n_l = nombre de moles d'eau à l'état liquide qui sont passées de la température de 18°C à 0°C .

n_{glace} = nombre de moles de glace fondu.

$$Q = K(0 - 18) + n_s C_P (H_2O)_s (0 - (-15)) + n_l C_P (H_2O)_l (0 - 18) +$$

$$n_{\text{glace}} \Delta H_{\text{fusion}}, \text{ avec } n_s = 60/18 = 3.33 \text{ mole et } n_l = 50/18 = 2.78 \text{ mole}$$

$$-41.18 \times 18 + 3.33 \times 37.6 \times 15 - 2.78 \times 75.2 \times 18 + 5980 \cdot n_{glace} = 0 \rightarrow$$

$$n_{glace} = 0.439 \text{ mole}$$

Masse de glace ayant fondu = $0.439 \times 18 = 7.90 \text{ g}$

masse de glace présente = $60 - 7.90 = 52.1 \text{ g}$

b) variation d'entropie au cours du mélange :

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

ΔS_1 = variation d'entropie au cours du refroidissement des n_1 moles d'eau.

ΔS_2 = variation d'entropie au cours de l'échauffement des n_s moles de glace

ΔS_3 = variation d'entropie au cours de la fusion des n_{glace} moles de glace

$$\Delta S_1 = n_1 C_P(H_2O)_l \ln \frac{273}{291} = -13.35 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = n_s C_P(H_2O)_s \ln \frac{273}{258} = 7.08 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_3 = n_{glace} \frac{\Delta H_{fusion}}{273} = 9.62 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S = -13.35 + 7.08 + 9.62 = 3.35 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Chapitre V : Applications des principes thermodynamique

V.1 : Energie libre F : évolution d'un système isotherme à volume constant :

Considérons une transformation isotherme réversible faisant passer un système de l'état initial 1 à l'état final 2.

D'après le premier principe : $dU = \partial W + \partial Q \rightarrow \partial W = dU - \partial Q$

et selon le deuxième principe : $dS = \frac{\partial Q_{rev}}{T} \rightarrow \partial Q_{rev} = TdS$

Donc $\partial W = dU - TdS$

la transformation est effectuée à volume constant: $\partial W = 0 \rightarrow dU - TdS = 0$

et comme la température est constante $\rightarrow d(U - TS) = 0$

$$(U_2 - U_1) - T(S_2 - S_1) = 0 \rightarrow (U_2 - TS_2) - (U_1 - TS_1) = 0$$

Puisque, U et S se sont des fonctions d'état dépendent uniquement de l'état final et l'état initial, implique que $(U - TS)$ est une fonction d'état que l'on appelé énergie libre de HELMOTZ, désigné par **F**.

$$F = U - TS \rightarrow \Delta F = F_2 - F_1 = (U_2 - TS_2) - (U_1 - TS_1) = \Delta U - T\Delta S$$

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

F, est une fonction d'état, représente l'énergie utilisable par le système à température et volume constant.

V.2 : Enthalpie libre G : évolution d'un système isotherme à pression constante :

Dans ce cas le système subit une variation de volume $\Delta V = V_2 - V_1$, suivant une transformation à température et pression constantes.

D'après le premier principe : $dU = \partial W + \partial Q$, et selon le deuxième principe

$$dS = \frac{\partial Q}{T} \rightarrow \partial Q = TdS.$$

$$\text{et on a : } \partial W = -PdV \rightarrow dU = TdS - PdV \rightarrow dU + PdV - TdS = 0$$

$$\text{Puisque } T \text{ et } P = \text{Cst} \rightarrow d(U + PV - TS) = 0$$

$$(U_2 + PV_2 - TS_2) - (U_1 + PV_1 - TS_1) = 0$$

$$\text{Et on a } H = U + PV \rightarrow d(U + PV - TS) = d(H - TS) = 0$$

$$(H_2 - TS_2) - (H_1 - TS_1) = 0 \rightarrow (\Delta H - T\Delta S) = 0$$

H et S se sont des fonctions d'état dépendent uniquement de l'état initial et l'état

final, implique que $(H - TS)$ est une nouvelle fonction d'état appelée enthalpie libre $G = H - TS$.

$$\Delta G = G_2 - G_1 = (H_2 - TS_2) - (H_1 - TS_1) = \Delta H - T\Delta S$$

G , représente l'énergie utilisable par le système au cours de l'évolution, à température et pression constantes.

V.3 : Le signe de ΔG et ΔF :

V.3.1 : signe de ΔF :

a) $\Delta F < 0$: l'évolution système non isolé de l'état 1 à l'état 2 est possible.

Le travail fourni donc il est négatif et par suite ΔF est négatif.

En conséquence à température et pression constantes, le système non isolé évolué dans le sens d'une diminution de l'énergie libre.

b) $\Delta F > 0$: l'évolution du système de l'état 1 à l'état 2 est impossible.

c) $\Delta F = 0$: le système est en équilibre.

V.3.2 : signe de ΔG :

a) $\Delta G < 0$: G du système diminue au cours de la transformation, celle-ci peut se réaliser spontanément.

b) $\Delta G > 0$: G du système augmente au cours de la transformation, celle-ci ne peut se réaliser spontanément, c'est-à-dire la transformation inverse qui se réalisera.

c) $\Delta G = 0$: G est constante, le système est en équilibre.

Le signe de ΔG celui est celui de l'expression $(\Delta H - T\Delta S)$, quatre cas possible :

1/ $\Delta H < 0$ et $\Delta S > 0$: la transformation exothermique, fourni de la chaleur au milieu extérieur, dans ce cas ΔG est négative quelque que soit la température T .

2/ $\Delta H > 0$ et $\Delta S < 0$: la transformation endothermique, absorbe de la chaleur du milieu extérieur, donc ΔG est positive quelque que soit la température T .

3/ $\Delta H < 0$ et $\Delta S < 0$: le signe de ΔG dépend de la température T .

4/ $\Delta H > 0$ et $\Delta S > 0$: dans ce cas aussi le signe de ΔG dépend de la température

Remarque : puisque la plupart des processus (surtout les réactions chimiques) se produisent à température et pression constantes, on utilisera la fonction thermodynamique ΔG , pour prévoir le sens d'une transformation donnée, en vue de cela il suffit de calculer la variation de ΔG .

V.4 variation de l'enthalpie libre avec la température et pression :

par définition $G = H - TS$ dont la différentielle s'écrit $dG = dH - TdS - SdT$

nous avons d'autre par établi que : $dH = TdS + VdP$

soit en portant cette valeur dans l'expression de la différentielle de G :

$$dG = Tds + VdP - TdS - SdT \rightarrow dG = VdP - SdT$$

L'enthalpie libre est une grandeur extensive et de même nature que l'énergie, la relation précédente devient :

$$\text{à température constante : } dG = VdP \rightarrow \Delta G = \int VdP$$

$$\text{on a } V = RT/P \rightarrow \Delta G = RT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} \rightarrow \Delta G = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$\text{à pression constante : } dG = -SdT \rightarrow \Delta G = - \int SdT$$

Donc la variation d'enthalpie libre associé à une mole de gaz parfait lors d'une transformation thermomécanique isotherme sera donnée par la relation :

$$\Delta G = RT \ln \frac{P_2}{P_1}, \text{ si on choisi comme valeur } P_1 \text{ celle de l'état standard (} P_1 = 1 \text{ atm)}$$

la relation devient pour une mole de gaz parfait :

$$\Delta G = G_2 - G_1 = RT \ln P \rightarrow G_T^P = G_T^0 + RT \ln P .$$

Pour un mélange de gaz parfait la relation précédente s'applique à chaque des constituants du mélange, si P_i est la pression partielle du constituant i son enthalpie libre molaire est : $G_T^P(i) = G_T^0(i) + nRT \ln P_i$

L'enthalpie libre molaire est appelée potentiel chimique : $\mu_i = (\delta G / \delta n_i)_{T,P}$

$$\Delta G = n_i RT \ln P_i \rightarrow \Delta \mu_i = \delta G / \delta n_i = RT \ln P_i$$

$$G_T = G_i^0 + n_i RT \ln P_i \rightarrow \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i$$

V.5 Variation de l'enthalpie libre au cours d'une réaction chimique :

Les variations standard d'enthalpie libre associées aux réactions chimiques peuvent être calculées à l'aide de la relation : $\Delta G_R^0 = \Delta H_R^0 - T \Delta S_R^0$

On appelle enthalpie libre standard de formation ΔG_f^0 d'un composé, la variation d'enthalpie libre qui accompagne la formation d'une mole de ce composé à partir de corps simples dans les conditions standards .

ΔG_f^0 , peuvent se calculer si l'on connaît les ΔH_f^0 et ΔS_f^0 des réactions correspondante.

L'enthalpie libre standard d'une réaction quelconque :

$$\Delta G_R^0 = \sum \nu_i \Delta G_f^0(\text{produits}) - \sum \nu_j \Delta G_f^0(\text{réactifs})$$

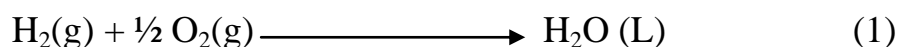
ν_i et ν_j étant les coefficients stœchiométrique des produits et des réactifs.

L'enthalpie libre d'une réaction chimique à température quelconque T est :

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0$$

Exercice :

1) Calculer les entropies standard à 298°C des réactions suivantes :



Justifier leur signe : est-il en accord avec l'interprétation statistique de l'entropie ?

2) La vaporisation du brome est-elle spontanée à 298°K ? 3) Quelle est la température de vaporisation du brome sous un bar ?

	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O} (\text{L})$	$\text{Br}_2(\text{L})$	$\text{Br}_2(\text{g})$
$S^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	130.57	205.06	188.79	152.33	245.41

$$\Delta H_f^\circ(\text{Br}_\text{L}) = 0$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{Br}_\text{g}) = 30.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Corrigé :

1) Enthalpie standard à 298°K :

Réaction (1) :

$$\Delta S_r^\circ = S^\circ(\text{H}_2\text{O})_\text{L} - 0.5 S^\circ(\text{O}_2)_\text{g} - S^\circ(\text{H}_2)_\text{g} = -44.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Réaction (2)} : \Delta S_r^\circ = S^\circ(\text{Br}_2)_\text{g} - S^\circ(\text{Br}_2)_\text{L} = 93.08 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Le signe est en accord avec l'interprétation statistique de l'entropie, en effet

1^{er} réaction $\Delta v_{(\text{g})} = -3/2$, le désordre diminue, $\Delta S < 0$

2^{ème} réaction $\Delta v_{(\text{g})} = 1$, le désordre augmente, $\Delta S > 0$

2) Spontanéité de la vaporisation du brome à 298°K :

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \Delta S_r^\circ = 2.96 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{avec } \Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{Br}_2)_\text{g} = 30.7$$

$\Delta G_r^\circ > 0$, la réaction est endergonique.

La vaporisation du brome n'est pas spontanée à 298°K.

A 25°C, le brome est l'état liquide et sa pression de vapeur est inférieure à 1 bar.

3) Température de vaporisation du brome sous un bar :

à l'équilibre entre les 2 phases, sous 1 bar : $\Delta G_r^\circ = 0$

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \Delta S_r^\circ = 0 \rightarrow T_V = \Delta H_r^\circ / \Delta S_r^\circ = 329.8^\circ \text{K} = 56.8^\circ \text{C}$$

Chapitre VI : Les équilibres chimiques

VI.1 Introduction : Lorsqu'on met en présence des composés chimiques, trois observations sont possibles dans le système isolé :

- a) Le système conserve les mêmes propriétés macroscopiques (pression, température, composition chimique), on dit qu'il n'y a pas de réaction.
- b) La transformation apparente s'arrête avant que la consommation ne soit totale et dans son état final le système est constitué par un mélange en équilibre de réactifs non consommés et de produits, on dit que la réaction est incomplète.
- c) Evolution jusqu'à disparition d'une ou plusieurs substances réagissantes, on dit que la réaction est totale ou complète.

Les trois types d'observations conduisent à une conclusion, que l'équilibre des systèmes chimiques se manifeste selon les substances considérées :

- Après une réaction totale.
- Après une réaction incomplète.
- Ou par l'absence de réaction.

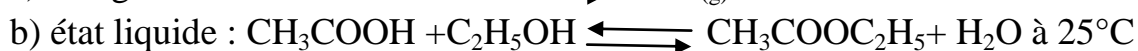
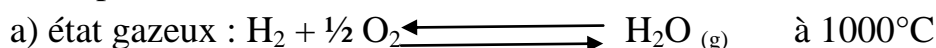
Cependant les résultats observés ne sont valables que dans des conditions bien déterminées.

L'étude des équilibres chimiques doit permettre la compréhension et l'interprétation de ces phénomènes.

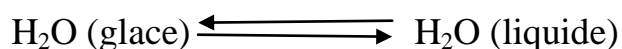
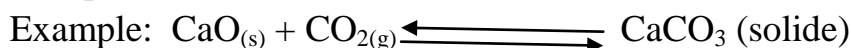
L'équilibre chimique soit homogène ou hétérogène :

1/ Equilibre homogène : les substances sont toutes à l'état gazeux, ou toutes à l'état liquides, ou encore à l'état dissous dans une même substance

Exemple :

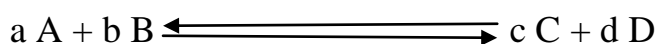


2/ Equilibre hétérogène : le milieu est constitué de gaz et solide ou de solide et de liquide .



VI.2 Loi d'action de masse : constante d'équilibre :

Soit l'équilibre homogène suivante :

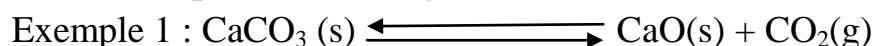


Nous avons à l'équilibre : $K_c(T) = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$

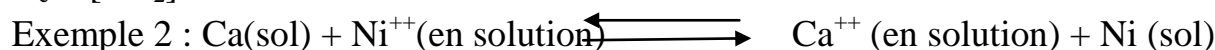
K_c est appelée constante d'équilibre, qui dépend de la température et de la nature des substances considérés ; l'indice c rappelle que la loi est relative aux concentrations des substances.

$[A], [B], [C]$ et $[D]$,sont les concentrations molaires des réactifs A ,B ,et des produits C,D.

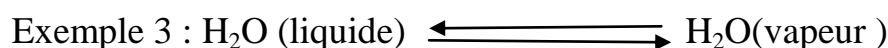
Cas d'un équilibre hétérogène :



$$K_c = [\text{CO}_2]$$



$$K_c = [\text{Ca}^{++}] / [\text{Ni}^{++}]$$

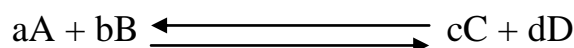


$$K_c(T) = [\text{H}_2\text{O}]_{\text{vapeur}}$$

Remarque : La loi d'action de masse s'applique à la phase vapeur ,dans un équilibre ou il ya des gaz , et à la phase liquide seule dans un équilibre liquide-solide .

Cas particulier des systèmes gazeux :

considérons l'équilibre homogène gazeux



Soit V le volume du système, et T la température absolue du système

Appelons $n_A, n_B, n_C,$ et n_D les nombres de moles , et P_A, P_B, P_C et P_D les pressions partielles de A, B, C, et D respectivement.

L'équation d'état des gaz parfait appliquée à A, B, C et D s'écrit :

$$P_A V = n_A R T \rightarrow P_A = \frac{n_A}{V} R T = [A] R T$$

$$\text{Car } \frac{n_A}{V} = [A] \rightarrow [A] = P_A (R T)^{-1}$$

$$\text{de même : } [B] = P_B (R T)^{-1}, [C] = P_C (R T)^{-1} \text{ et } [D] = P_D (R T)^{-1}$$

La loi d'action de masse $K_c(T) = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$ devient :

$$K_c(T) = \frac{[P_C (R T)^{-1}]^c \cdot [P_D (R T)^{-1}]^d}{[P_A (R T)^{-1}]^a \cdot [P_B (R T)^{-1}]^b} = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} [R T]^{(a+b-c-d)}$$

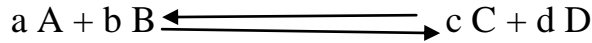
$$\text{Soit : } \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = K_c(T) R T^{(c+d-a-b)} = K_p(T)$$

$$K_p(T) = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \rightarrow K_p(T) = K_c(T) R T^{\Delta n}$$

$$K_C(T) = K_P(RT)^{-\Delta n} \text{ ou : } \Delta n = (c + d) - (a + b)$$

VI.3 Détermination de K_P à partir des fonctions thermodynamiques :

Soit la réaction chimique suivante :



à Température constante : $dG = VdP = n \frac{RT}{P} dP \rightarrow G_T - G_T^\circ = nRT \ln P$

$$G_T = G_T^0 + nRT \ln P$$

Ecrivons alors les enthalpies libres des deux membres de l'équilibre considérés :

$$\text{Equilibre 1 : } G_1 = G_1^0 + RT[a \ln P_A + b \ln P_B]$$

$$\text{Equilibre 2 : } G_2 = G_2^0 + RT[c \ln P_C + d \ln P_D]$$

Si $G_1 \neq G_2$ il se produit une évolution dans le sens de la plus faible enthalpie libre. à l'équilibre $G_1 = G_2$, soit :

$$G_1^0 + RT[a \ln P_A + b \ln P_B] = G_2^0 + RT[c \ln P_C + d \ln P_D]$$

$$\text{Posons : } \Delta G^0 = G_2^0 - G_1^0$$

$$\Delta G^0 = RT[a \ln P_A + b \ln P_B] - RT[c \ln P_C + d \ln P_D]$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = -RT \ln K_P(T)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_P(T) \rightarrow K_P(T) = e^{-\left(\frac{\Delta G^0}{RT}\right)}$$

VI.4 Variation de la constante d'équilibre avec la température :

$$\text{On a : } dG = VdP - SdT$$

$$\text{à pression constante on a : } dG = -SdT \rightarrow S = -\partial G / \partial T$$

$$G = H - TS \rightarrow G = H + T \partial G / \partial T$$

Soit : $\Delta G = \Delta H + T \partial \Delta G / \partial T$ on dérivant par T^2 et on évoluant les termes en ΔG , on déduit :

$$\Delta G = \Delta H + T \partial \Delta G / \partial T \rightarrow -\Delta H = -\Delta G + T \partial \Delta G / \partial T$$

$$\frac{\Delta H}{T^2} = -\frac{\Delta G}{T^2} + \frac{1}{T} \frac{\partial \Delta G}{\partial T}, \text{ le second membre de l'équation est la dérivée par rapport à } T$$

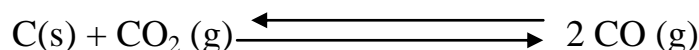
de $\frac{\Delta G}{T} \rightarrow \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T} \right) = -\frac{\Delta H}{T^2}$, cette expression constitue la relation de Gibbs-Helmoltz, appliquée à :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_P(T) \rightarrow \frac{\Delta G^0}{RT} = -\ln K_P$$

Elle conduit à : $\frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$

Exercice : On introduit dans un ballon vide du carbone solide ,du dioxyde de carbone CO₂, et du monoxyde de carbone CO à 1000°K de telle manière que l'on ait P(CO₂) = 2 atm. ,P(CO) = 0.5atm. ,et que le nombre de mole de carbone soit en excès devant celui des 2 gaz.

L'enthalpie libre standard de la réaction suivante est égale à -5336 J :



1/ Est-on à l'équilibre ? Si ce n'est pas le cas , dans quel sens va évoluer la réaction pour atteindre l'équilibre ?

2/ Calculer la constante d'équilibre K_a à 1000°K .

3/ Donner la valeur de K_p.

4/ Donner l'expression de K_c en fonction des concentrations et donner sa valeur.

5/ Déterminer à l'équilibre pour chaque gaz :

a) Leur pression partielle.

b) Leur concentration.

6/ Dans quel sens se déplace l'équilibre si l'on ajoute :

a) Du carbone solide.

b) Du monoxyde du carbone.

c) Un gaz inerte

Corrigé :

1/ Sens d'évolution de l'équilibre : L'enthalpie libre standard de la réaction est négative, la valeur de K_a est donc supérieur à 1 ainsi que celle de K_p, en effet :

$$K_a = \frac{a^2(CO)}{a(CO_2)} = \frac{P^2(CO)}{P(CO_2) \cdot P_{ref}} = \frac{K_P}{P_{ref}} \text{ avec } P_{ref} = 1 \text{ bar}$$

Calcul du quotient Q : $Q = \frac{[P(CO)]_0^2}{[P(CO_2)]_0} = \frac{0.5^2}{2} = 0.125 \text{ atm}$

Q étant inférieure à 1, l'équilibre n'est pas établi lors de l'introduction des 2 gaz et du carbone.

La réaction va évoluer dans le sens 1 pour qu'à l'équilibre, la valeur de Q correspond à celle de K_p.

2/ Valeur de la constante d'équilibre K_a à 1000°K :

$$K_a = e^{\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right)} = e^{\left(\frac{5336}{8.314 \times 1000}\right)} = 1.9$$

3/ Valeur de K_P : $K_P = K_a P_{ref} = 1.9 \times 1 = 1.9 \text{ bar} = 1.88 \text{ atm}$

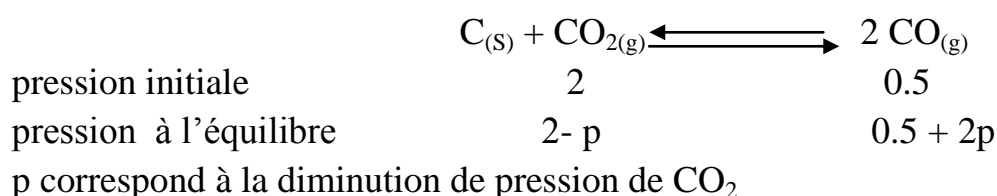
4/ Expression et valeur de K_C :

Pour un gaz i : $C_i = \frac{n_i}{V} = \frac{P_i}{RT}$

$$K_C = \frac{[CO]^2}{[CO_2]} = \frac{(nCO)^2}{V^2} \left(\frac{V}{nCO_2}\right) = \frac{(P_{CO})^2}{P_{CO_2}} \left(\frac{1}{RT}\right) = \frac{K_P}{RT} = 1.9 / (0.083 \times 1000)$$

$$K_C = 2.29 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

5/ a) Pression partielle de chaque gaz à l'équilibre :



$$K_P = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} = \frac{(0.5+2p)^2}{2-p} = 1.88 \rightarrow 4p^2 + 3.88p - 3.51 = 0 \rightarrow p = 0.57 \text{ atm}$$

A l'équilibre : $P_{CO} = 1.64 \text{ atm}$ et $P_{CO_2} = 1.43 \text{ atm}$

b) concentration de chaque gaz à l'équilibre :

$$[CO_2] = \frac{P_{CO_2}}{RT} = \frac{1.43}{0.082 \times 1000} = 1.74 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[CO] = \frac{P_{CO}}{RT} = \frac{1.64}{0.082 \times 1000} = 2.0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

6/ Sens de déplacement de l'équilibre si l'on ajout :

a) du carbone solide : aucun déplacement, le carbone étant solide.

b) du monoxyde du carbone : déplacement dans le sens 2, l'équilibre évoluant dans le sens de la disparition de l'ajout.

c) un gaz inerte : aucun déplacement, le volume étant constant.

Références bibliographiques

- [1] R.Ouahes, B.Devallez , " Chimie Generale ", Editions OPU-Alger (1986).
- [2] P.Souchay, " Chimie Physique , Thermodynamique Chimique" , edition masson paris (1968).
- [3] J.Amiel , "Cours de chimie", Dunod-Paris (1971).
- [4] E.Boulanger, "Chimie Physique, tome 2 : Thermodynamique chimique", Edition R.Atlani (1997).
- [5] J.Philippe Perez , "Thermodynamique , fondements et applications" ,edition Dunod paris (2001).
- [6] F. Doumene , Eléments de Thermodynamique et Thermique , université paris VI (2008-2009).
- [7] B.Baharmst , R.Barlet , Thermodynamique et cinétique chimiques , edition dunod , paris (1996).
- [8] P.Arnaud , Cours de chimie générale , edition dunod (2013).