

THERMOCHEMIE



Dr M. SAWADOGO

I : INTRODUCTION A LA NOTION DE THERMODYNAMIQUE

II : PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

III : ETUDE DU 2ème PRINCIPE DE THERMODYNAMIQUE

IV : 3ème PRINCIPE : ENTROPIE ABSOLUE

V : EQUILIBRES CHIMIQUES

CHAPITRE I : INTRODUCTION A LA NOTION DE THERMODYNAMIQUE

Introduction

□ La thermodynamique étudie les lois qui gouvernent les échanges d'énergie, en particulier celles qui concernent les transformations de l'énergie calorifique en toute autre forme d'énergie. Elle a de très nombreuses applications en chimie telles que :

Introduction (suite)

- Evaluer l'énergie échangée au cours d'une réaction ;
- Trouver le sens d'évolution de cette réaction

Introduction (suite)

□ La thermodynamique classique est envisagée d'un point de vue phénoménologique ; elle est basée sur l'étude des propriétés macroscopiques de la matière telle que la température, la pression, la f.e.m., etc.

Introduction (suite)

□ La thermodynamique statistique recherche un modèle microscopique pouvant rendre compte des phénomènes observés.

Introduction (suite)

□ Notre étude portera sur la thermodynamique classique qui repose sur trois principes, c'est-à-dire trois propositions établies à partir de données expérimentales.

I. Définitions et conventions utilisées en thermodynamique

1. Système et milieu extérieur

- ✓ **Système** : c'est la partie de l'univers soumise à des études expérimentales
- ✓ **Milieu extérieur** : c'est le reste de l'univers. Le système est séparé du milieu extérieur par une **enveloppe** (qui peut être réelle ou imaginaire).

I. Définitions et conventions utilisées en thermodynamique (suite)

□ *Différents types de systèmes*

✓ *Système ouvert* : il y a échange de matière et d'énergie entre le système et le milieu extérieur. Exemple : l'homme

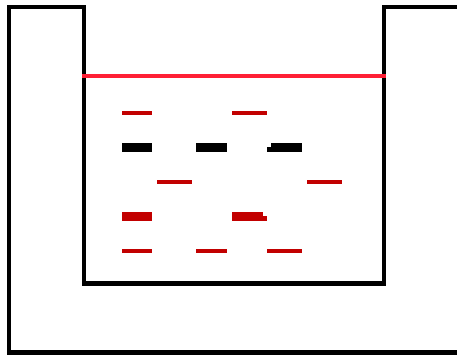
✓ *Système fermé* : il y a seulement échange d'énergie avec le milieu extérieur ;

Exemple : poste radio

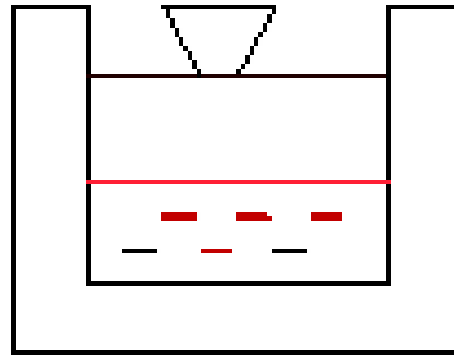
I. Définitions et conventions utilisées en thermodynamique (suite)

✓ *Système isolé* : pas d'échange d'énergie ni de matière avec l'extérieur.

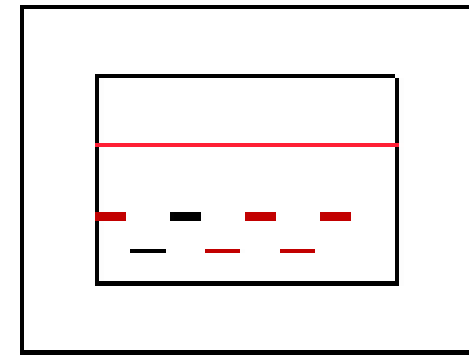
Exemple : l'univers, le thermos



ouvert



fermé



isolé

I. Définitions et conventions utilisées en thermodynamique (suite)

2. *Différentes formes d'énergie et convention de signe lors des échanges d'énergie*

□ L'énergie échangée entre un système et le milieu extérieur peut se manifester sous différentes formes qui ont la possibilité de se convertir les unes en les autres :

I. Définitions et conventions utilisées en thermodynamique (suite)

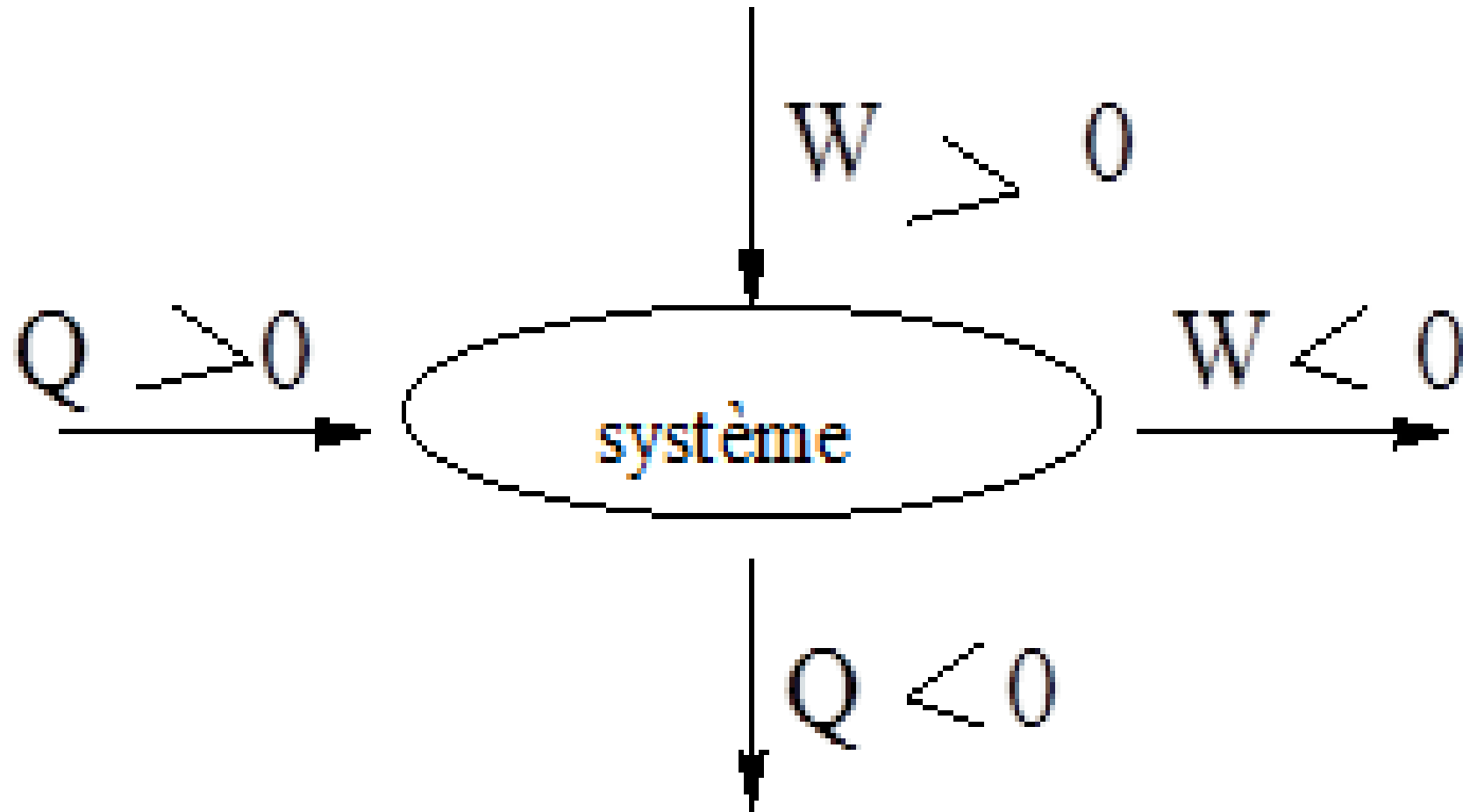
- ✓Energie électrique,
 - ✓Energie rayonnante,
 - ✓Energie mécanique (W),
 - ✓Energie calorifique ou thermique (Q), etc...
- Dans la suite du chapitre, les transformations considérées ne feront intervenir que W et Q .

I. Définitions et conventions utilisées en thermodynamique (suite)

Convention de signe en thermodynamique

□ Lorsqu'un système échange de l'énergie avec le milieu extérieur sous quelques formes que ce soit, les quantités d'énergie reçues par le système sont affectées d'un **signe +** et celles cédées par le système sont affectées d'un **signe -**.

I. Définitions et conventions utilisées en thermodynamique (suite)



I. Définitions et conventions utilisées en thermodynamique (suite)

3. *Etat d'un système*

□ Pour définir l'état d'un système, il faut indiquer sa composition (concentration molaire, fraction molaire N , pression partielle P_i , etc.). Les grandeurs macroscopiques permettant de spécifier l'état thermodynamique d'un système sont la température, la pression et le volume.

I. Définitions et conventions utilisées en thermodynamique (suite)

□ On distingue les variables d'état extensives (volume, masse), liées à l'étendue du système (dépendent de la quantité de matière), et les variables d'état intensives (température, pression) qui sont indépendantes de l'étendue du système.

I. Définitions et conventions utilisées en thermodynamique (suite)

4. *Equation d'état*

□ C'est une relation mathématique qui permet de relier les variables d'état. Exemple : soit un système défini par une quantité connue n de gaz parfait (GP) contenu dans un cylindre fermé par un piston. Si le gaz est parfait, l'équation d'état s'écrit : **$PV = nRT$** . C'est l'équation d'état des GP

I. Définitions et conventions utilisées en thermodynamique (suite)

- **R** est appelé **constante des gaz parfaits**
- $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$, si **P** est en ***pascal*** (Pa) et **V** en ***m*³**.
- $R = 0,082 \text{ L.atm.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$, si **P** est en ***atm*** et **V** en ***Litre*** (L) ;
- $R = 1,98 \text{ cal. mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ car **1 cal** = 4,19 J.

I. Définitions et conventions utilisées en thermodynamique (suite)

5. *Fonction d'état*

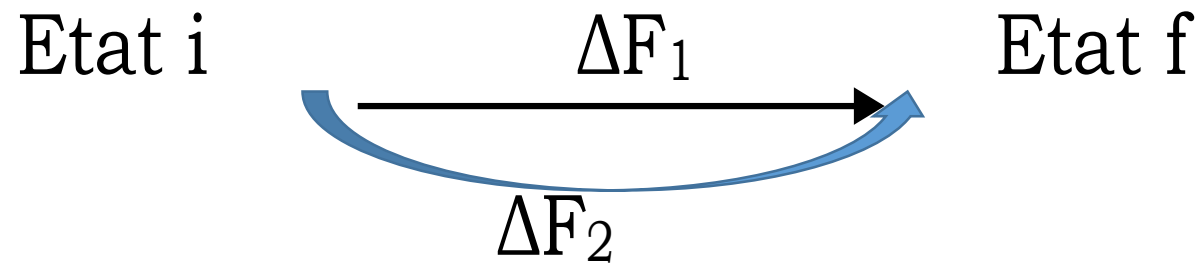
□ La fonction F des variables P, T, V, \dots est une fonction d'état si la valeur prise par F pour un état donné du système dépend seulement des valeurs des variables d'état dans l'état considéré et ne dépend pas des modifications subies précédemment par le système.

I. Définitions et conventions utilisées en thermodynamique (suite)

- Etat i $\longrightarrow F_i = F(P_i, V_i, T_i, \dots)$;
- Etat f $\longrightarrow F_f = F(P_f, V_f, T_f, \dots)$

I. Définitions et conventions utilisées en thermodynamique (suite)

- Si F est une fonction d'état, sa variation entre un état i et un état f dépend seulement de la valeur des variables d'état et ne dépend pas du chemin suivi par F pour aller de l'état i à l'état f .



i.e : $\Delta F = \Delta F_1 = \Delta F_2$

I. Définitions et conventions utilisées en thermodynamique (suite)

- ✓ Si F est une fonction d'état, sa différentielle est une différentielle totale exacte et notée dF .
- ✓ La variation d'une fonction d'état F le long d'une boucle est nulle.

$$\oint dF = \int_i^{f=i} dF = 0$$

I. Définitions et conventions utilisées en thermodynamique (suite)

✓ Si $F(x, y)$, $\Rightarrow dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right) dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right) dy$.

✓ F étant une fonction d'état, alors :

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right) = \frac{d}{dy} \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right). \text{ C'est l'égalité d'Euler.}$$

I. Définitions et conventions utilisées en thermodynamique (suite)

6. *Etat d'équilibre*

- Un système est dit dans un état d'équilibre lorsque les variables d'état ont la même valeur en tout point du système et restent constantes au cours du temps.
- En chimie, un système physico-chimique est dit en équilibre lorsque l'équilibre mécanique ($\sum F = 0$, $P = \text{cte}$), chimique, thermique ($T = \text{cte}$) sont simultanément réalisés.

I. Définitions et conventions utilisées en thermodynamique (suite)

7. Transformation

a. Définition

- Un système subit une transformation s'il passe d'un état 1 à un état 2. Ce passage peut engendrer ou non un échange d'énergie ou de matière. L'essentielle pour nous est de connaître les quantités de travail W et de chaleur Q échangées.

I. Définitions et conventions utilisées en thermodynamique (suite)

Les différentes transformations sont :

- Transformation à $P = \text{cte}$ → *transformation isobare*
- Transformation à $V = \text{cte}$ → *transformation isochore*
- Transformation à $T = \text{cte}$ → *transformation isotherme*
- Transformation à $Q = 0$ (c'est à dire sans échange de chaleur avec l'extérieur) → *transformation adiabatique.*

I. Définitions et conventions utilisées en thermodynamique (suite)

b. Transformation réversible- transformation irréversible

□ Une **transformation réversible** est une transformation qui passe infiniment lentement d'un état d'équilibre à un autre état d'équilibre en faisant appel à une succession d'états, assimilables chacun à un état d'équilibre,

I. Définitions et conventions utilisées en thermodynamique (suite)

□ c'est-à-dire qu'entre deux de ces états d'équilibre infiniment voisins, les valeurs des variables d'état ne changent que de quantités infinitésimales et il est toujours possible de revenir à l'état d'équilibre précédent par un changement infiniment petit de variables d'état.

I. Définitions et conventions utilisées en thermodynamique (suite)

□ Une ***transformation irréversible*** est une transformation non réversible (la transformation est brutale, les étapes intermédiaires sont mal définies).

I. Définitions et conventions utilisées en thermodynamique (suite)

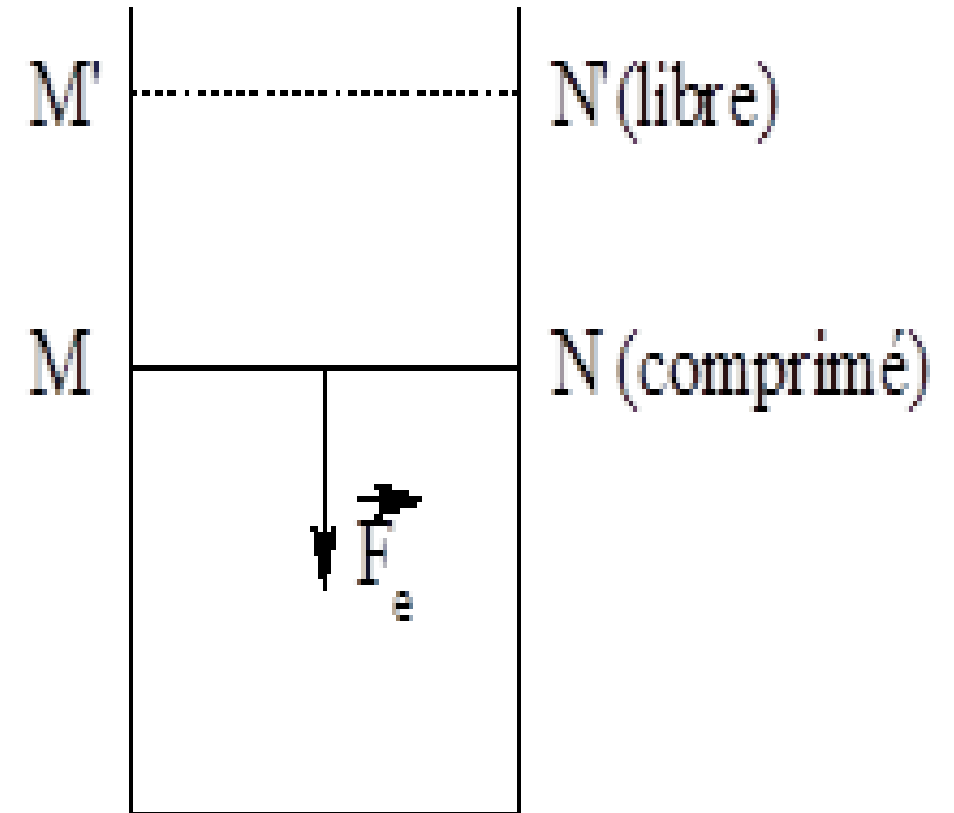
8. *Echange de travail avec l'extérieur*

□ Soit un gaz parfait contenu dans un cylindre et fermé par un piston de surface (section) S , coulissant librement (*sans frottements*). La pression extérieure est \mathbf{P}_e , la pression atmosphérique est \mathbf{P}_{atm} .

I. Définitions et conventions utilisées en thermodynamique (suite)

□ L'expression de la force extérieure est :

$$F_e = P_e \cdot S$$



I. Définitions et conventions utilisées en thermodynamique (suite)

□ Le gaz est comprimé à une pression supérieure à la pression atmosphérique (P_{atm}), la température étant constante.

□ Lorsqu'on enlève le *poids marqué* sur le piston, ce dernier remonte. On met ainsi brutalement le gaz en contact avec l'atmosphère. On veut savoir « ***quelle est la nature de la transformation et quel sera le travail contre la force de pression*** »

I. Définitions et conventions utilisées en thermodynamique (suite)

Réponse :

- La transformation étant brutale, il s'agit d'une transformation irréversible.
- La transformation est donc irréversible et isotherme ($T = \text{cte}$), les étapes intermédiaires sont mal définies.

I. Définitions et conventions utilisées en thermodynamique (suite)

- Lorsque l'on enlève brutalement la contrainte, F_e n'existe plus et c'est F_{atm} qui devient la force extérieure. F_{atm} et le déplacement élémentaire dl sont de sens contraire. Le travail élémentaire δW est donné par :

I. Définitions et conventions utilisées en thermodynamique (suite)

- $\delta W = - F_{atm} . dl ;$

or $F_{atm} = P_{atm} . S.$ On a donc:

- $\delta W = - P_{atm} . S . dl = - P_{atm} . dV$ car $S . dl = dV$ (volume élémentaire)

D'où

$$\delta W = - P_{atm} . dV$$

I. Définitions et conventions utilisées en thermodynamique (suite)

- Pour une transformation finie, on a :

$$\Delta W = -P_{atm} \cdot \Delta V = -P_{atm} (V_2 - V_1)$$

- On a donc $W_{irrev} = -P_{atm} (V_2 - V_1)$ (1)

I. Définitions et conventions utilisées en thermodynamique (suite)

➤ *Cas d'un travail réversible*

□ Si la pression du gaz diminue progressivement et de façon continue de sorte que la pression intérieure soit à chaque instant pratiquement la même que la pression extérieure, le travail sera dit réversible.

I. Définitions et conventions utilisées en thermodynamique (suite)

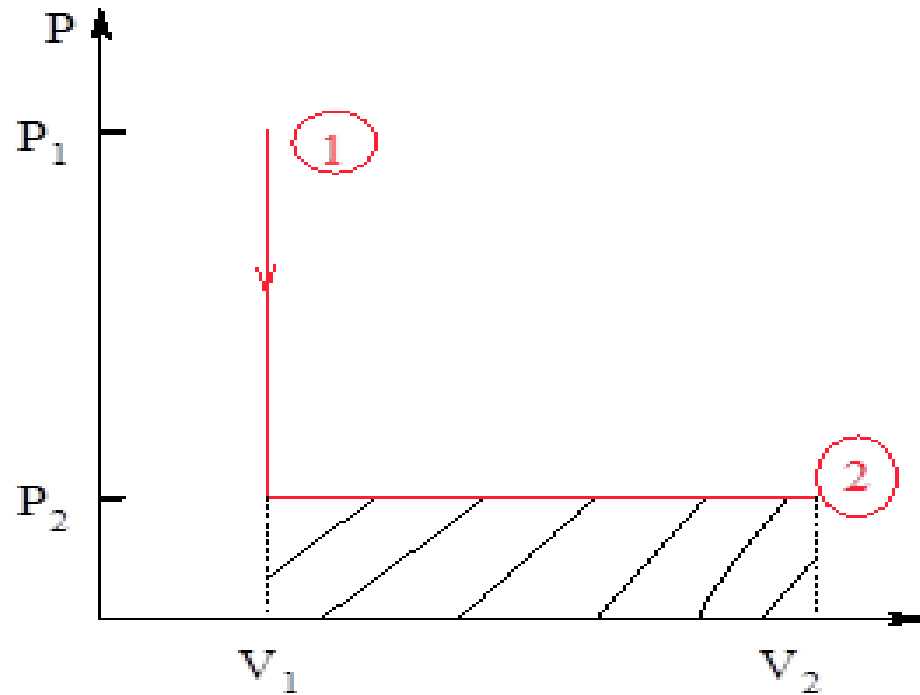
□ Au cours de la transformation la pression atmosphérique est telle que :

$$\bullet P = \frac{nRT}{V} \Rightarrow \delta W_{\text{rev}} = - PdV = -nRT \frac{dV}{V} \quad \text{et}$$

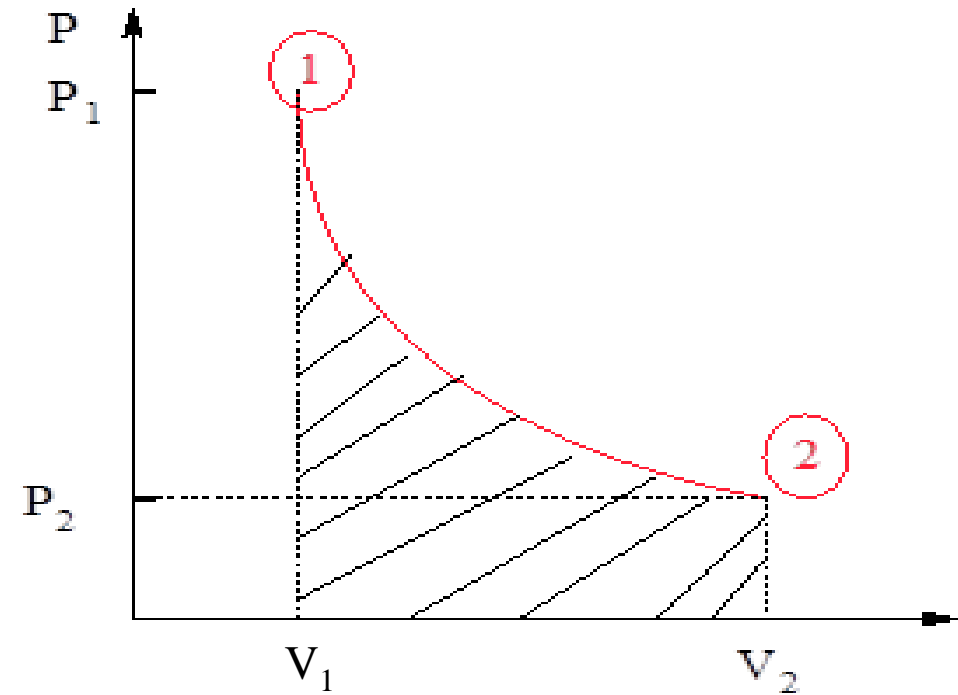
$$W = \int -nRT \frac{dV}{V} = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$\boxed{W_{\text{rev}} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}} \quad (2)$$

I. Définitions et conventions utilisées en thermodynamique (suite)



Détente irréversible



Détente réversible

I. Définitions et conventions utilisées en thermodynamique (suite)

□ On constate que le travail n'est pas le même en fonction du chemin suivi [(1) et (2)]; le travail n'est donc pas une fonction d'état.

I. Définitions et conventions utilisées en thermodynamique (suite)

8. *Echange de chaleur avec l'extérieur*

□ Comme pour le travail, les échanges ne se feront réversiblement avec l'extérieur que si celui-ci est constamment en équilibre avec le système. La chaleur passe du corps le plus chaud vers le corps le plus froid et on peut la calculer avec les paramètres du système.

I. Définitions et conventions utilisées en thermodynamique (suite)

❖ *Les coefficients calorifiques*

□ Pour une transformation élémentaire réversible, la quantité de chaleur échangée par un système de quantité de matière n s'exprime par :

I. Définitions et conventions utilisées en thermodynamique (suite)

a) Pour un corps défini par les deux paramètres (P, T) :

$$\delta Q = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right) dT (P = \text{cte}) + \left(\frac{\partial Q}{\partial P} \right) dP (T = \text{cte})$$

$$\Rightarrow \boxed{\delta Q = n c_p dT + n h dP}$$

c_p : capacité calorifique molaire à pression constante ;

h : chaleur latente molaire à $P = \text{cte}$.

I. Définitions et conventions utilisées en thermodynamique (suite)

• Si $P = \text{cte}$, $dP = 0$ et on $\delta Q = nc_p dT$

$$\Rightarrow Q = \int_{T_1}^{T_2} nc_p dT$$

I. Définitions et conventions utilisées en thermodynamique (suite)

b) Pour un corps défini par les deux paramètres (V, T)

$$\delta Q = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right) dT (V = cte) + \left(\frac{\partial Q}{\partial V} \right) dV (T = cte)$$

$$\Rightarrow \boxed{\delta Q = n c_v dT + n l dV}$$

c_v : capacité calorifique molaire à volume constant ;

l : chaleur latente molaire à $V = cte$

I. Définitions et conventions utilisées en thermodynamique (suite)

• Si $V = \text{cte}$, $dV = 0$ et on $\delta Q = \mathbf{nc_v dT}$

\Rightarrow

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} nc_v dT$$

I. Définitions et conventions utilisées en thermodynamique (suite)

• Exercice d'application

- I. Evaluer au cours d'une transformation à la pression atmosphérique la chaleur Q et le travail W échangés par une mole de gaz parfait chauffé de 0°C à 80°C . On donne : $P_{\text{atm}} = 1\text{atm}$; $c_v = 21,05 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $C_p = 29,36 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- II. Reprendre les calculs de Q et W pour une transformation à $V = \text{cte}$

I. Définitions et conventions utilisées en thermodynamique (suite)

• Résolution

$$\text{I. } P_1 = 1 \text{ atm}$$

$$T_1 = 0^\circ\text{C} = 273 \text{ K}$$

$$V_1 = ?$$



$$P_1 = 1 \text{ atm}$$

$$T_2 = 80^\circ\text{C} = 353 \text{ K}$$

$$V_2 = ?$$

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

I. Définitions et conventions utilisées en thermodynamique (suite)

- La transformation est à $P = \text{cte}$, donc une transformation isobare. On aura :
- $\delta Q = nc_p dT \Rightarrow Q_p = \int_{T_1}^{T_2} nc_p dT = nc_p(T_2 - T_1)$
- A.N. : $Q_p = 1 \times 29,36 \times (353 - 273)$

\Rightarrow

$$\mathbf{Q_p = 2348,8 \text{ J}}$$

I. Définitions et conventions utilisées en thermodynamique (suite)

* *Calcul de W*

- $\delta W = -P dV \Rightarrow W = \int_{V_1}^{V_2} -P_1 dV = -P_1(V_2 - V_1),$
car P = cte.

- Or $PV = nRT,$ $\Rightarrow V = \frac{nRT}{P},$ c'est à dire

$$V_1 = \frac{nRT_1}{P_1} \text{ et } V_2 = \frac{nRT_2}{P_2}$$

I. Définitions et conventions utilisées en thermodynamique (suite)

- Donc $W = -nRP_1\left(\frac{T_2}{P_2} - \frac{T_1}{P_1}\right)$. La pression étant constante, on a : $P_1 = P_2 = P$.
- Par suite, **$W = -nR(T_2 - T_1)$**
- A.N. $W = -1 \times 8,31 \times (353 - 273) = 665,12 \text{ J}$

$$\mathbf{W = -665,12 \text{ J}}$$

I. Définitions et conventions utilisées en thermodynamique (suite)

II. Pour une transformation à $V = \text{cte}$, on a :

$$\bullet \delta Q = nc_v dT \quad \Rightarrow \quad Q = Q_v = \int_{T_1}^{T_2} nc_v dT = nc_v(T_2 - T_1)$$

• A.N.

$$\mathbf{Q = 1684 \text{ J}}$$

I. Définitions et conventions utilisées en thermodynamique (suite)

* *Calcul de W*

- $\delta W = - P dV$. à $V = \text{cte}$, $dV = 0 \Rightarrow \delta W = 0$ d'où:

$$\mathbf{W = 0}$$

CHAPITRE II: PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

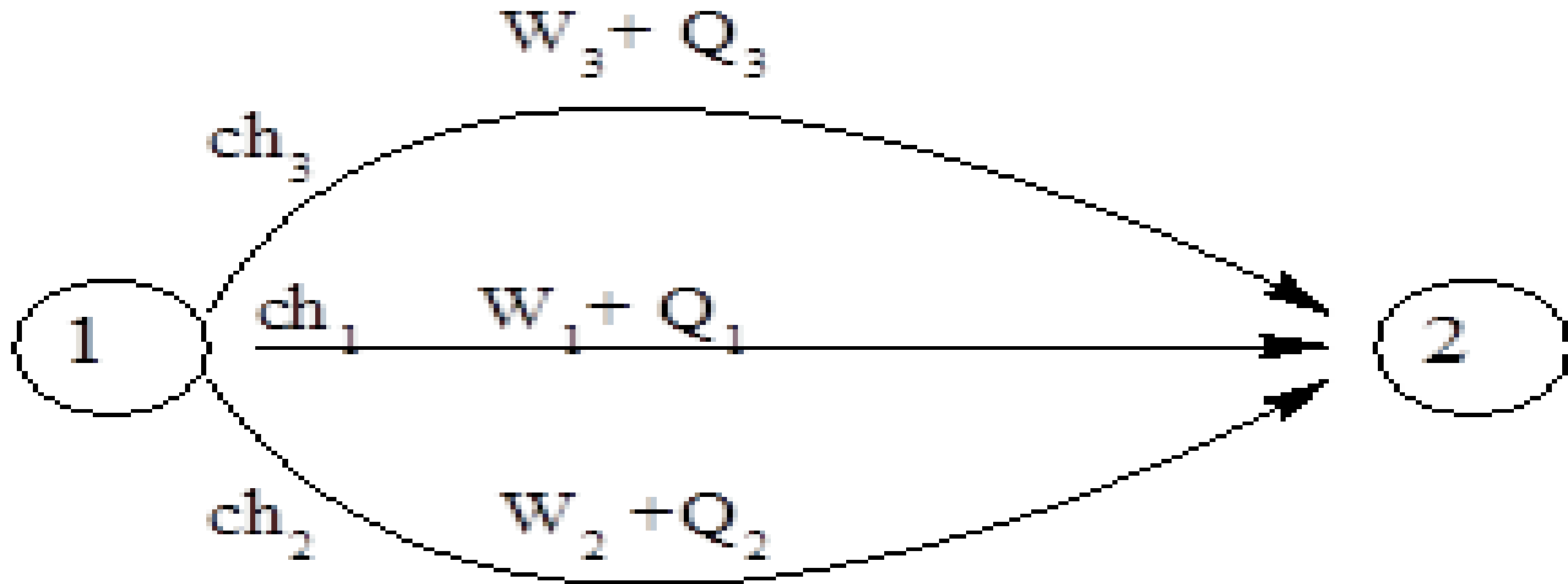
I. Bilan de l'énergie

□ Soit un système fermé passant d'un état thermodynamique (1) à un autre état thermodynamique (2). Au cours de la transformation, il y a échange avec le milieu extérieur d'une énergie calorifique Q et d'une énergie mécanique W .

I. Bilan de l'énergie (suite)

- ❑ Le premier principe affirme que l'énergie totale échangée, c-à-d la somme $Q_i + W_i$ est constante quel que soit le chemin suivi.
- ❑ Ainsi, le premier principe ou ***principe de conservation*** de l'énergie affirme le caractère indestructible de l'énergie.

I. Bilan de l'énergie (suite)



$$W_1 + Q_1 = W_2 + Q_2 = W_3 + Q_3$$

I. Bilan de l'énergie (suite)

□ **Remarque** : l'énergie d'un système isolé est constante. En effet, il n'existe pas de phénomènes internes au système pouvant créer de l'énergie. L'énergie qui apparaît provient de la transformation d'une forme d'énergie à une autre. Elle existait avant.

II. Enoncé du premier principe

□ Pour tout système fermé, il existe une fonction d'état, grandeur extensible et conservative appelée énergie interne et notée U dont les variations sont égales à la somme du travail W et de la chaleur Q reçus du milieu extérieur.

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q$$

II. Enoncé du premier principe (suite)

Remarques :

1. **U** est une fonction d'état ne dépendant que l'état initial et de l'état final, nullement du chemin suivi
2. Pour une transformation élémentaire, **$dU = \delta W + \delta Q$** . **W** et **Q** ne sont pas des fonctions d'état ; d'un chemin à un autre, **W** et **Q** peuvent changer mais leur somme ne change pas.
3. L'énergie interne d'un système isolé se conserve.

III. ΔU au cours de transformations particulières

1. *Transformation cyclique*

$$\Delta U = \oint dU = \int_i^{f=i} = 0$$

Pour un cycle, $\Delta U = 0 \quad \Rightarrow \quad W + Q = 0$
 $\Rightarrow \quad W = -Q.$

III. ΔU au cours de transformations particulières

Conséquence : si un système parcourt un cycle fermé en échangeant avec son milieu extérieur que du travail W et de la chaleur Q , s'il reçoit W , alors il cède Q et réciproquement.

III. ΔU au cours de transformations particulières

2. Transformation à $V = \text{cte}$

$$dU = \delta w + \delta Q = -PdV + \delta Q = dQ_v$$

car $dV = 0$ (transfo isochore)

On a donc : $dU = dQ_v = nc_v dT$

$$\Rightarrow \Delta U = Q_v = \int_{T_1}^{T_2} c_v dT$$

III. ΔU au cours de transformations particulières

1. Transformation isobare ($P = \text{cte}$) : fonction enthalpie H

- $\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q$
- A $P = \text{cte}$, $W = -P(V_2 - V_1)$ et $Q = Q_p$. On a donc : $U_2 - U_1 = -P(V_2 - V_1) + Q_p$
 $\Rightarrow Q_p = (U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_1 V_1).$

III. ΔU au cours de transformations particulières

Q_p mesure les variations d'une fonction d'état, appelée enthalpie **H**. on pose :

- $H = U + PV$ et $\Delta H = H_2 - H_1 = \Delta U + \Delta(PV)$
- $dH = dU + d(PV) = \delta w + \delta q + PdV + VdP$
- $dH = -PdV + cpdT + hdP + PdV + VdP$

III. ΔU au cours de transformations particulières

• $dH = c_p dT + (h + v) dP$. A $P = \text{cte}$, $dP = 0$ et on a :

$$dH = dQ_p = c_p dT$$

pour n moles et pour une transformation finie, on a :

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n C_p dT$$

III. Applications du 1^{er} principe

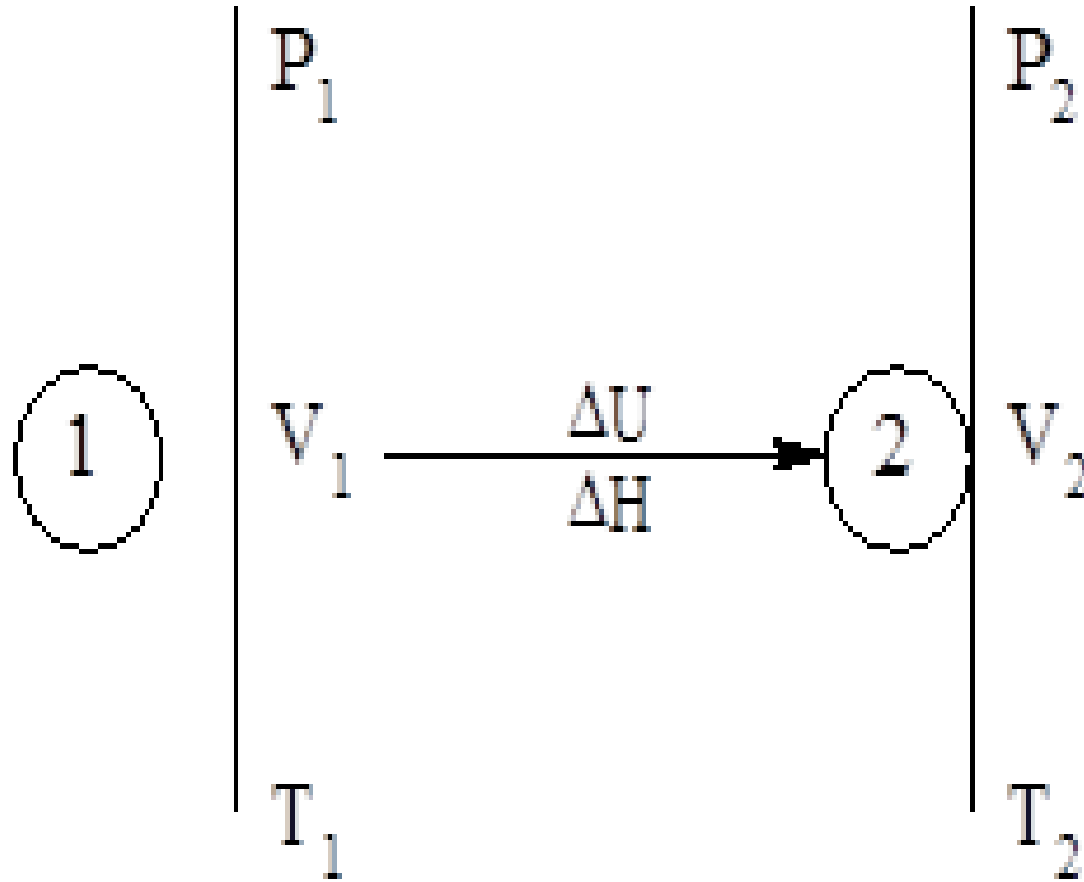
- Il s'agit ici de déterminer ΔU et ΔH qui vont accompagner les différentes transformations.
- Rappel : l'énergie interne d'un système isolé se conserve

III. Applications du 1^{er} principe (suite)

1. Applications aux systèmes gazeux sans transformations physico-chimiques

□ On considère un système passant d'un état (1) $[P_1, V_1, T_1]$ à un état (2) $[P_2, V_2, T_2]$. On va calculer ΔU et ΔH qui vont accompagner ces différentes transformations.

III. Applications du 1^{er} principe (suite)



III. Applications du 1^{er} principe (suite)

- $dU = cvdT + (l - p)dV$
- $dH = cpdT + (h + v)dP$
- Pour les gaz parfaits, l'expérience de Joule a permis de montrer que :

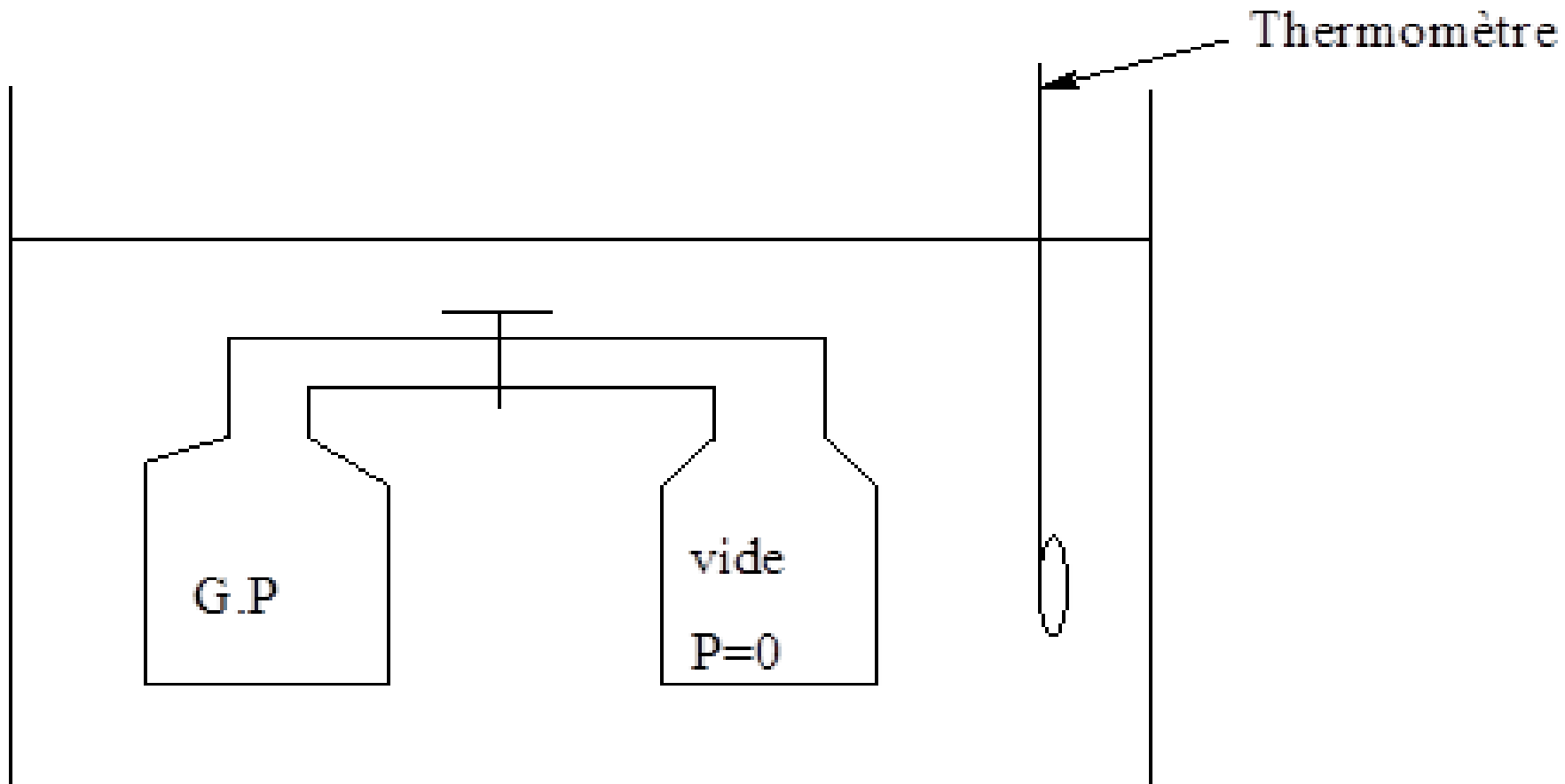
$$h = -v$$

et

$$l = p$$

III. Applications du 1^{er} principe (suite)

Expérience de Joule



III. Applications du 1^{er} principe (suite)

□ Expérience : on cherche à déterminer expérimentalement la variation d'énergie d'une masse gazeuse qu'on détend de façon isotherme.

III. Applications du 1^{er} principe (suite)

- Pour avoir l'état 2, on ouvre le robinet, le gaz se détend et occupe le volume total. On constate que la température est restée constante au cours de l'opération (la transformation est donc isotherme).

III. Applications du 1^{er} principe (suite)

□ Interprétation :

- On sait que $dU = \delta W + \delta Q$. Or $\delta W = -PdV = 0$ car il s'agit là d'un travail contre une pression nulle ($P_{\text{ext}} = 0$)
- D'autre part $\delta Q = 0$ car il n'y a pas de transfert de chaleur (la température du milieu n'a pas changé)

III. Applications du 1^{er} principe (suite)

Ainsi donc, à $T = \text{cte}$, $\Delta U = 0$.

- **1^{ère} loi de Joule** : l'énergie interne U ne dépend que de la température
- **2^{ème} loi de Joule** : l'enthalpie H ne dépend que de la température

On peut ainsi montrer aisément que pour les gaz parfaits, $l = p$ et $h = -v$

III. Applications du 1^{er} principe (suite)

En effet, $dU = dH = 0$.

- $dH = c_p dT + (h+v)dP = 0 \Rightarrow dT = 0 ; (h + v) = 0$ car $dP \neq 0 \Rightarrow h = -v$
- $dU = c_v dT + (l-p)dV = 0 \Rightarrow dT = 0 ; (l - p) = 0$ car $dV \neq 0 \Rightarrow l = p$.

On retrouve donc, pour les gaz parfaits :

III. Applications du 1^{er} principe (suite)

$$\blacksquare dH = n c_p dT \quad \Rightarrow$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n c_p dT$$

$$\blacksquare dU = n c_v dT \quad \Rightarrow$$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} n c_v dT$$

III. Applications du 1^{er} principe (suite)

❖ Quelques conséquences de l'expérience de Joule

- *Relation de Mayer*

• On sait que :

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

$$\bullet n c_p dT - n c_v dT = n R dT$$

$$\Rightarrow \boxed{c_p - c_v = R} \quad \text{C'est la relation de Mayer.}$$

III. Applications du 1^{er} principe (suite)

- ***Relation de LAPLACE***

Considérons un gaz qui subit une transformation adiabatique

- Pour le couple (P,T), $\delta Q = cpdt + hdp = 0 \Rightarrow cpdt = -hdp$ (1)
- Pour le couple (V,T), $\delta Q = crdt + ldv = 0 \Rightarrow cvdt = -ldv$ (2)

III. Applications du 1^{er} principe (suite)

- $\frac{(1)}{(2)} \Rightarrow \frac{cp}{cv} = \frac{hdp}{ldv}$. On pose $\gamma = \frac{cp}{cv} \Rightarrow \gamma = \frac{hdp}{ldv}$

- Or pour un gaz parfait, $h = -v$ et $l = p$

$\Rightarrow \gamma = \frac{vdp}{p dv}$. On sépare les variables et on intègre.

III. Applications du 1^{er} principe (suite)

$$\gamma \frac{dv}{v} = -\frac{dp}{p} \Rightarrow \int \frac{dp}{p} + \int \gamma \frac{dv}{v} = cte \quad \text{car}$$

$$\frac{dp}{p} + \gamma \frac{dv}{v} = 0$$

$$\Rightarrow \ln p + \gamma \ln v = cte \Rightarrow \ln p + \ln v^\gamma = cte$$

$$\Rightarrow \ln(pv^\gamma) = cte \Rightarrow \boxed{pv^\gamma = cte}$$

c'est la relation de LAPLACE

III. Applications du 1^{er} principe (suite)

2. Application à la réaction chimique: *thermochimie.*

- Dans ces applications, on considère les transformations physico-chimiques qui donnent :
 - * $aA + bB \rightarrow cC + dD.$
 - * *Mélange de A et B \rightarrow mélange (A, B)*
 - * *Changement d'état physique : $A\varphi_1 \rightleftharpoons A\varphi_2$*

III. Applications du 1^{er} principe (suite)

□ **Chaleur de réaction** : On appelle chaleur de réaction à la température T l' E calorifique échangée entre le système et le milieu extérieur lorsque les réactifs ont réagi dans les proportions stœchiométriques pour donner les produits et les réactifs restants à la même température T .

III. Applications du 1^{er} principe (suite)

□ A toute réaction chimique est associée une chaleur de réaction que l'on voudrait déterminer (soit par mesure ou par calcul). Toute chaleur de réaction sera soit $Q_v = \Delta U$, soit $Q_p = \Delta H$. Cette chaleur sera Q_v dans les cas suivants :

III. Applications du 1^{er} principe (suite)

- **1^{er} cas** : la réaction se déroule entre phases condensées sans que n'interviennent un dégagement gazeux.
- **2^e cas** : la réaction se déroule dans une enceinte indéformable (bombe calorimétrique par exemple)

III. Applications du 1^{er} principe (suite)

- **3^e cas** : la réaction se déroule en faisant intervenir des phases gazeuses mais le nombre de moles de gaz reste constant entre i et f.

Cette chaleur sera Q_p quand la réaction se déroule à $p = \text{cte}$ (le plus souvent à la pression atmosphérique).

III. Applications du 1^{er} principe (suite)

- Relation entre Q_p et Q_v ou ΔH et ΔU .

$$H = u + pv \Rightarrow dH = dU + d(pv)$$

$$\Rightarrow \Delta H = \Delta U + \Delta(pv) \text{ et } pv = nRT$$

$$\Rightarrow \Delta H - \Delta U = \Delta(nRT)$$

$$\Rightarrow \Delta H - \Delta U = RT\Delta n$$

$$\Rightarrow Q_p - Q_v = RT\Delta n.$$

III. Applications du 1^{er} principe (suite)

- Δn représente la variation du nombre de mole de gaz.
- $\Delta n = n_f - n_i$.
- Si on a : $aA(g) + bB(g) \rightarrow cC(g) + dD(g)$,
alors $\Delta n = (c + d) - (a + b)$
- Si on a : $aA(s) + bB(g) \rightarrow cC(l) + dD(g)$,
alors $\Delta n = d - b$

III. Applications du 1^{er} principe (suite)

□ **Remarque** : La relation entre ΔU et ΔH permet de déterminer l'une d'entre elle et d'en déduire l'autre. Comme la détermination de ΔH demande un dispositif expérimental moins contraignant, c'est elle que l'on déterminera le plus souvent en 1^{er}.

III. Applications du 1^{er} principe (suite)

□ Pour comparer les chaleurs de réactions, il faut que les conditions dans lesquelles se déroulent ces réactions soient comparables en l'absence d'origine pour U et H . Pour des raisons de commodités on définit un état standard (état sous lequel y a réaction).

III. Applications du 1^{er} principe (suite)

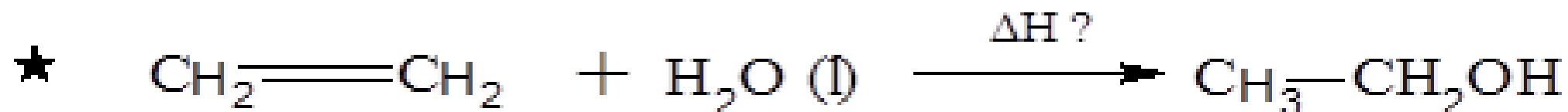
□ L'état standard pour un corps pur est l'état physique sous lequel ce corps est le plus stable à la pression $P_0 = 10^5$ Pa et à la température T considérée (le plus souvent à 298k).

III. Applications du 1^{er} principe (suite)

□ Dans les conditions standard, ΔH qui accompagne la réaction de formation d'une mole d'un composé à partir des corps purs simples constitutifs de ce composé est appelé **enthalpie standard de formation** du composé et est notée ΔH_f° .

III. Applications du 1^{er} principe (suite)

□ Exemple :



Ici ce n'est pas l'enthalpie standard de formation de l'ethanol.



C'est l'enthalpie standard de formation de l'ethanol.

III. Applications du 1^{er} principe (suite)

□ On écrit aussi ΔH^0_r pour désigner
l'enthalpie standard de réaction

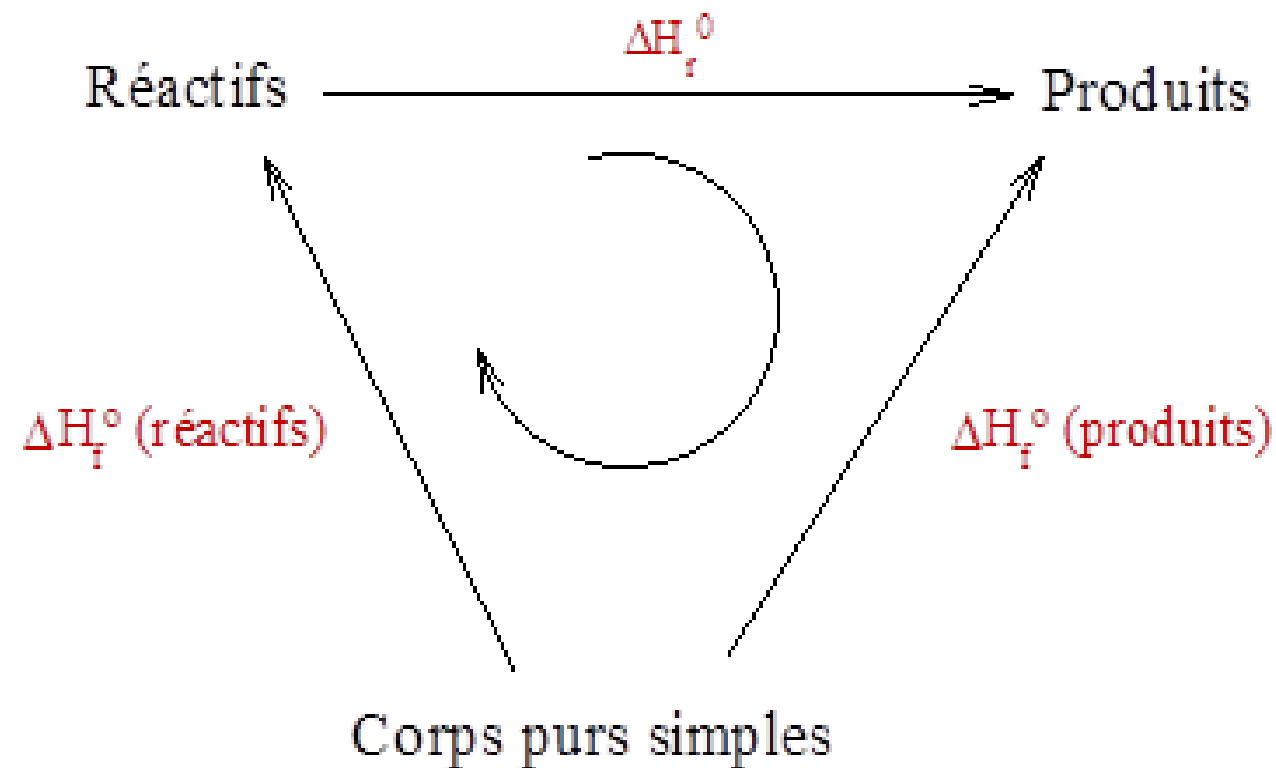
Remarques : Il existe des tables qui donnent ΔH_f° de nombreuses composées.

□ Pour tous les corps purs simple $\Delta H_f^\circ = 0$
(O_2, H_2, N_2, \dots)

III. Applications du 1^{er} principe (suite)

3. Détermination des chaleurs de réactions :

a) A partir des tables de ΔH_f°

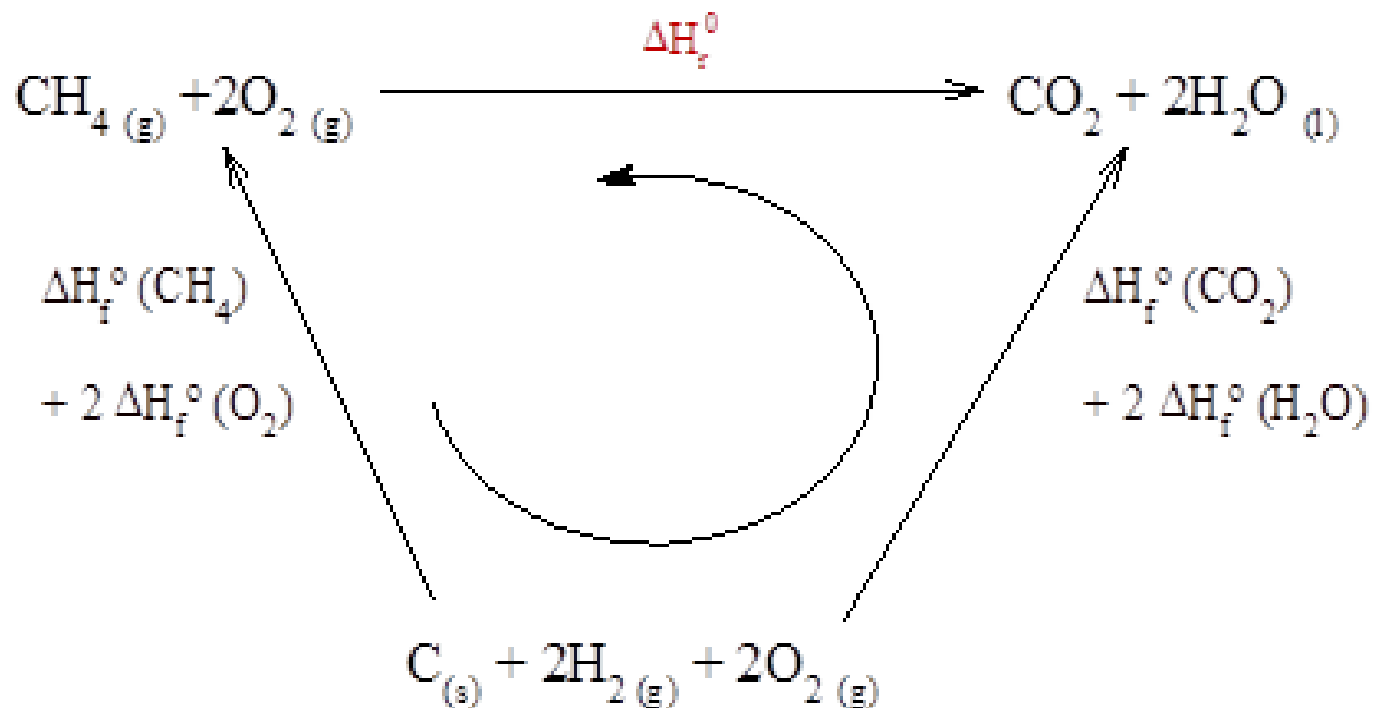


III. Applications du 1^{er} principe (suite)

□ Le long du cycle, on a : $\Delta H_r^\circ - \Delta H_f^\circ (\text{produits}) + \Delta H_f^\circ (\text{réactifs}) = 0$

$$\Rightarrow \Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ (\text{produits}) - \Delta H_f^\circ (\text{réactifs})$$

Exemple :



III. Applications du 1^{er} principe (suite)

• Cas général

$$\Delta H^{\circ}r = \sum_{\text{Produits}} (n\Delta H_f^{\circ}) - \sum_{\text{réactifs}} (n\Delta H_f^{\circ})$$

C'est la loi de HESS

III. Applications du 1^{er} principe (suite)

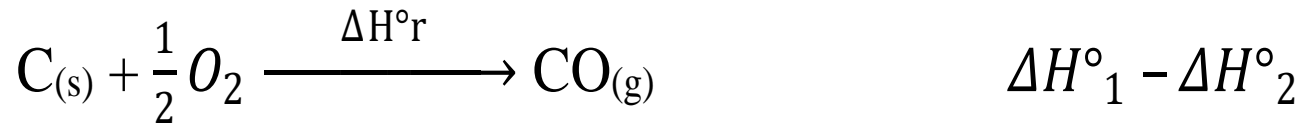
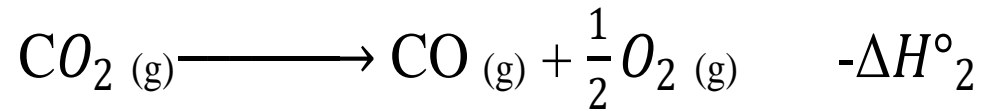
b. A partir de réactions à ΔH°_r connues

- Exemple : Calculer ΔH°_r à 298 K, de la réaction : $\text{C}_{(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{(g)}$ connaissant :
 - pour $\text{C}_{(s)} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_{2(g)}$, ΔH°_1 ;
 - pour $\text{CO}_{(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)}$, ΔH°_2

III. Applications du 1^{er} principe (suite)

On peut utiliser :

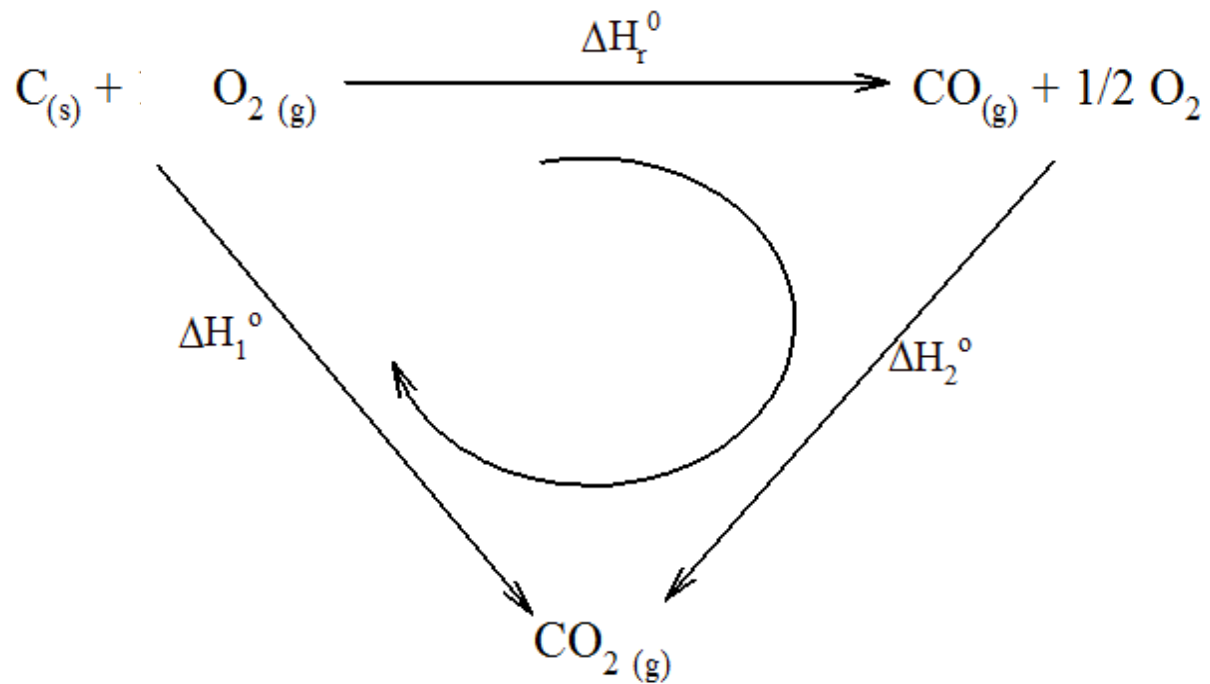
- *la méthode des additions (ou des combinaisons)*



$$\Rightarrow \Delta H^\circ_r = \Delta H^\circ_1 - \Delta H^\circ_2$$

III. Applications du 1^{er} principe (suite)

- *La méthode des cycles*



$$\Delta H_r^0 + \Delta H_2^0 - \Delta H_1^0 = 0$$
$$\implies \Delta H_r^0 = \Delta H_1^0 - \Delta H_2^0$$

III. Applications du 1^{er} principe (suite)

- Exemple d'application.

L'enthalpie standard de la réaction de combustion de l'hydrogène arsénié :

$2A_sH_{3(s)} + 3O_2 \longrightarrow A_{s2}O_{3(s)} + 3H_2O_{(l)}$ est égal à -1724,6kJ.

Calculer $\Delta H_f^\circ (A_{s2}O_{3(s)})$ connaissant :

$$\Delta H_f^\circ (A_sH_{3(s)}) = 171,8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ (H_2O)_{(l)} = -241,8 \text{ kJmol}^{-1}$$

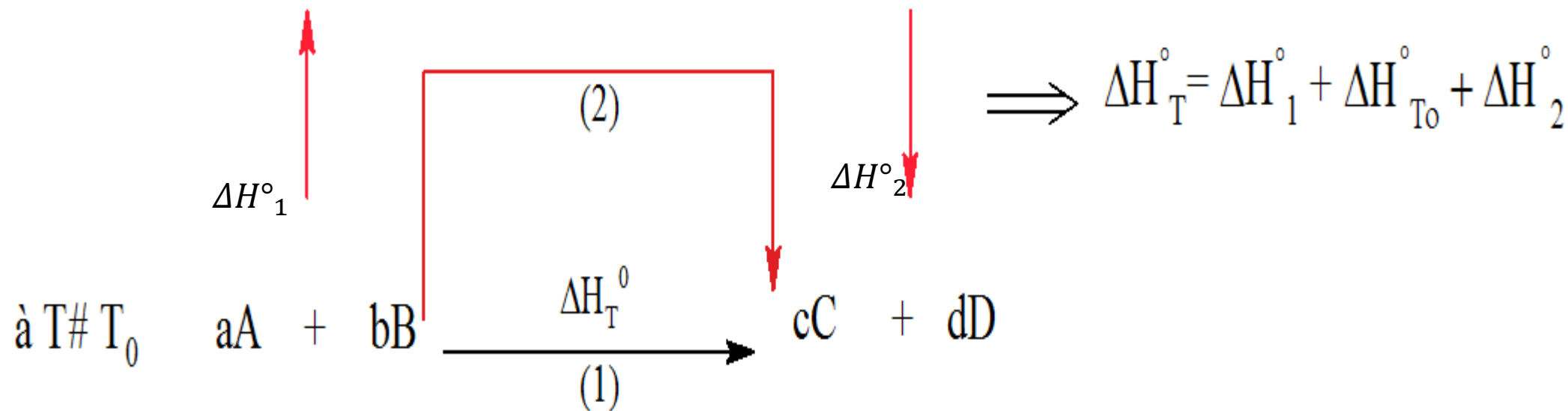
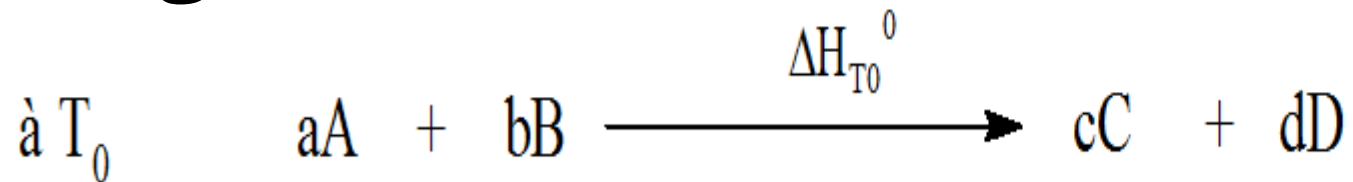
III. Applications du 1^{er} principe (suite)

4. Variation de ΔH° de réaction avec T

Connaissant $\Delta H_{T_0}^\circ$ d'une réaction à une température T_0 , on peut calculer ΔH_T°

III. Applications du 1^{er} principe (suite)

- **1^{er} hypothèse** : Dans $[T_0; T]$, il n'y a aucun changement d'état.



III. Applications du 1^{er} principe (suite)

$$\Delta H^\circ_1 = \int_T^{T_0} (aC_{p_A} + bC_{p_B})dT = - \int_{T_0}^T (aC_{p_A} + bC_{p_B})dt$$

$$\Delta H^\circ_2 = \int_{T_0}^T (cC_{p_C} + dC_{p_D}) dT$$

$$\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{T_0} + \int_{T_0}^T [(cC_{p_C} + dC_{p_D}) - (aC_{p_A} + bC_{p_B})]dT$$

III. Applications du 1^{er} principe (suite)

• On pose :

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

D'où

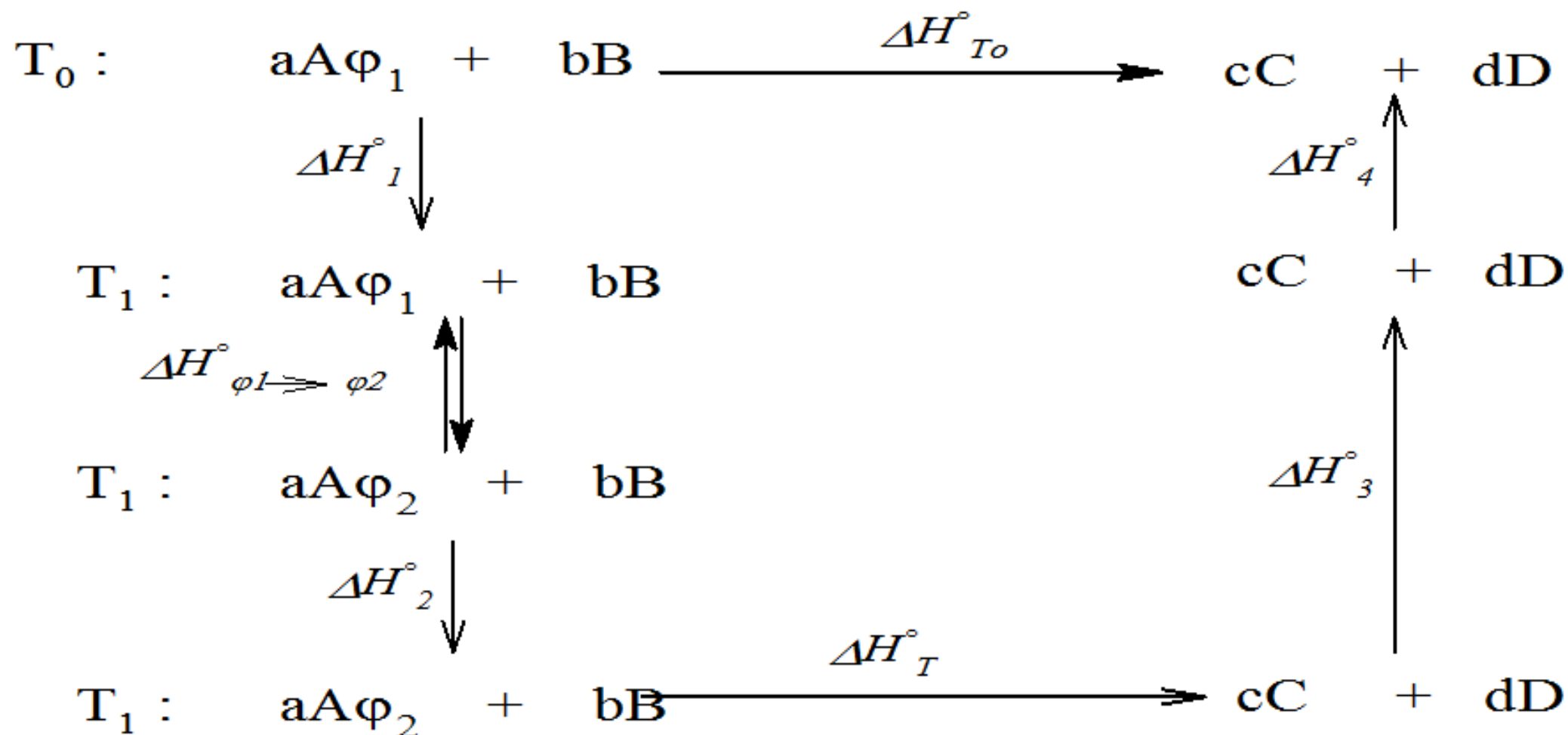
$$\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{T_0} + \int_{T_0}^T \Delta(nCp) dT$$

C'est la relation de KIRCHOFF

III. Applications du 1^{er} principe (suite)

- **2^e hypothèse** : Au moins un constituant subit un changement d'état dans $[T_0, T]$
- Supposons que le constituant A subit un changement d'état à une température $T_1 \in [T_0, T.]$ C'est-à-dire à T_1 ; on a : $A\varphi_1 \rightleftharpoons A\varphi_2$:
 $\Delta H^\circ_{\varphi_1 \longrightarrow \varphi_2}$

III. Applications du 1^{er} principe (suite)



III. Applications du 1^{er} principe (suite)

La relation de KIRCHOFF devient

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_{T_0} + \int_{T_0}^{T_1} \Delta(nC_p) dT + \int_{T_1}^T \Delta'(nC_p) dT - a\Delta H^\circ_{\varphi_1 \rightarrow \varphi_2}$$

$$\text{Avec } \Delta(nC_p) = (cC_{P_c} + dC_{P_D}) - (aC_{P_{A\varphi_1}} + bC_{P_B})$$

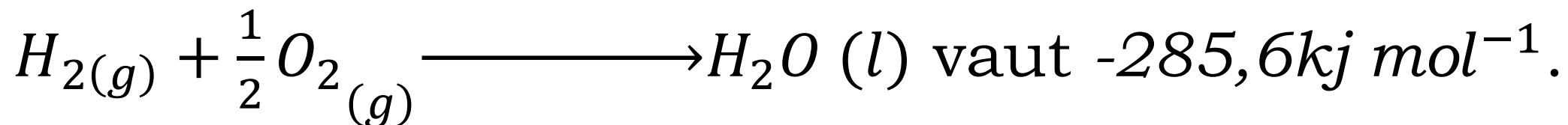
$$\Delta'(nC_p) = (cC_{P_c} + dC_{P_D}) - (aC_{P_{A\varphi_2}} + bC_{P_B})$$

$$\text{Si } C_{P_{A\varphi_1}} = C_{P_{A\varphi_2}} \text{ alors } \Delta(nC_p) = \Delta'(nC_p) \text{ et on a :}$$

$$\Rightarrow \Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{T_0} + \int \Delta(nC_p) dT - a\Delta H^\circ_\varphi$$

III. Applications du 1^{er} principe (suite)

- Exemple : A 298K, ΔH°_{298} de la réaction



Calculer $\Delta H^\circ_{350_k}$ et $\Delta H^\circ_{450_k}$. On donne

$$C_{(P_{H_2O})(l)} = C_{P(H_2O(g)) = 75,24 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}}$$

$$C_{P_{H_2}}(g) = 28,80 \text{ J.k}^{-1}\text{mol}^{-1} ; C_{P_{O_2}} = 34,90 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ_v(H_2O) = 43,47 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

III. Applications du 1^{er} principe (suite)

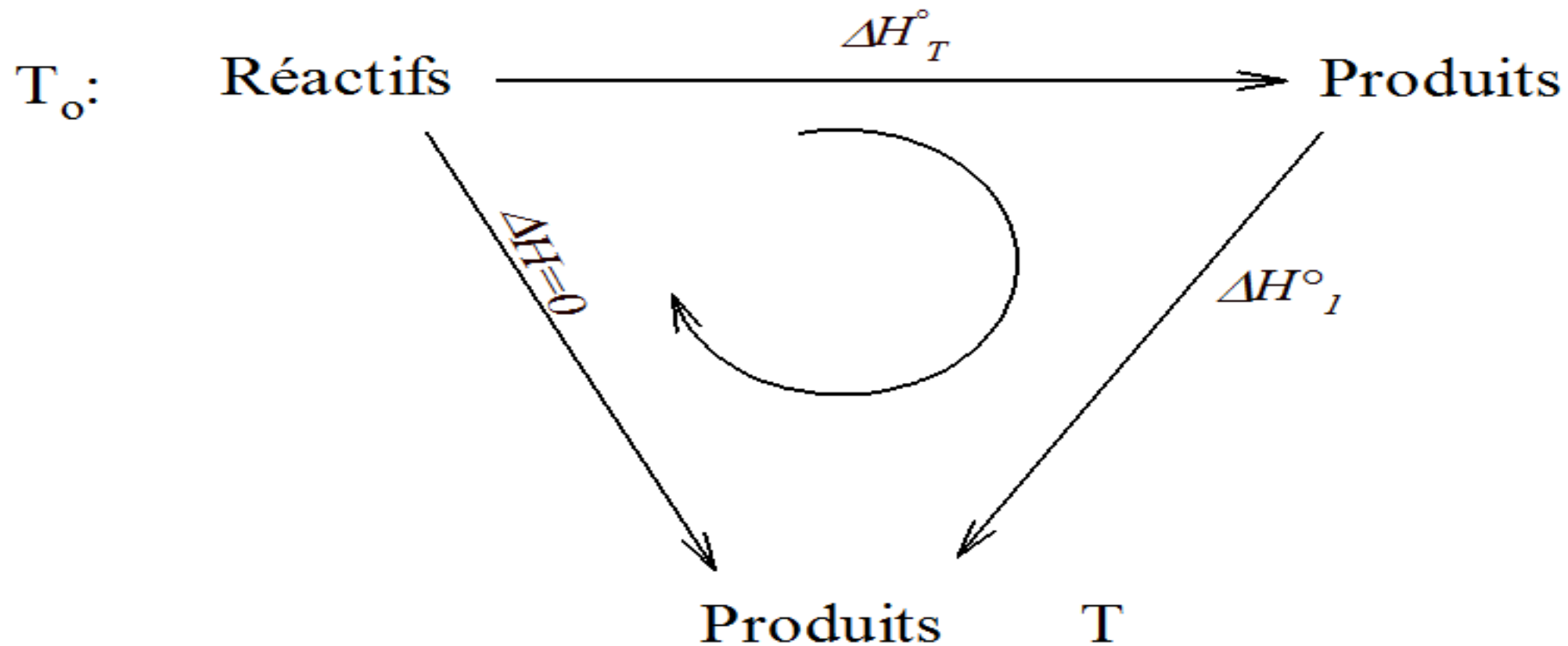
5. *Température maximale de flamme ou d'explosion*

□ Lors d'une inflammation ou d'une explosion, il se produit un phénomène si rapide que les échanges de chaleur n'ont pas le temps de se produire entre le système et l'extérieur.

III. Applications du 1^{er} principe (suite)

□ Dans ces conditions la chaleur de réaction qui est le plus souvent une combustion reste constitutive du milieu réactionnel. Cette chaleur élève alors la température du milieu réactionnel qui évolue selon un processus adiabatique.

III. Applications du 1^{er} principe (suite)



$$\Delta H^\circ_{T_0} + \Delta H^\circ_1 = 0 \implies \Delta H^\circ_1 = -\Delta H^\circ_{T_0}$$

III. Applications du 1^{er} principe (suite)

- S'il y a des pertes, on a :

$$perte = \Delta H^\circ_{T_0} + \Delta H^\circ_1$$

$$\implies \Delta H^\circ_{T_0} = perte - \Delta H^\circ_1 \text{ avec}$$

$$\Delta H^\circ_1 = \int_{T_0}^T \Sigma(nC_p dT) +$$

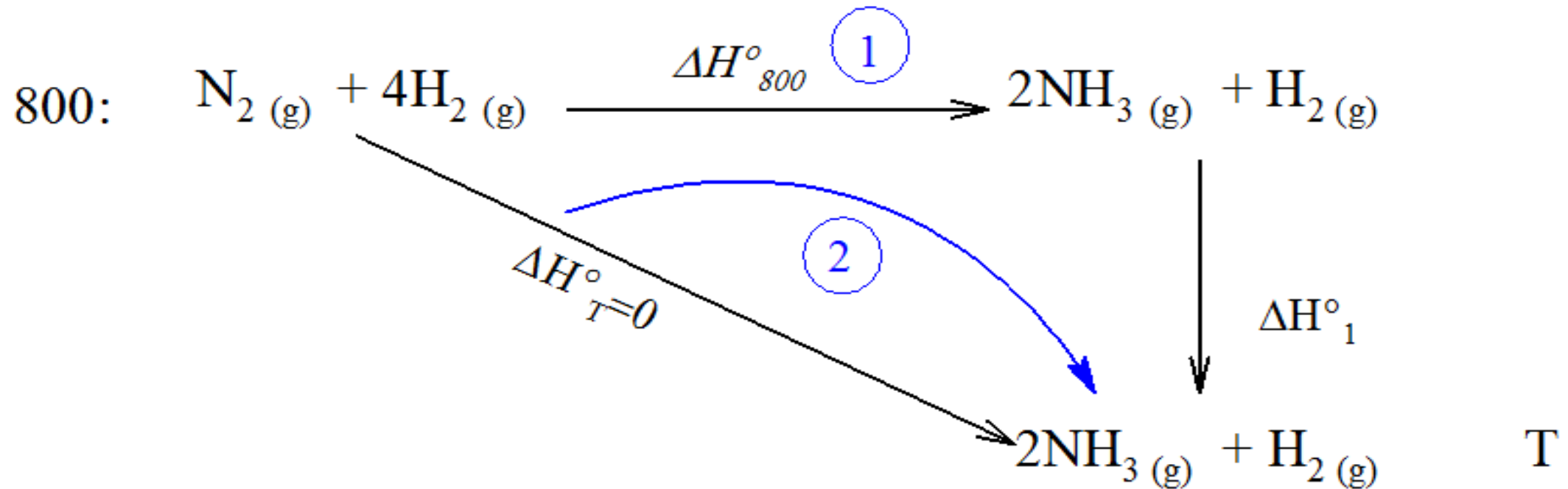
chaleur de changement d'état.

III. Applications du 1^{er} principe (suite)

- Exemple : A 800K, on réalise la réaction de 4 moles d' H_2 gazeux avec une mole de N_2 gazeux pour former NH_3 (g). Quelle est la température maximale atteinte en fin de réaction ? On suppose que la paroi est parfaitement adiabatique et on donne :
- $\Delta H_f(NH_3) = -44,5 \text{ kJ mol}^{-1}$; $C_p(N_2) = 29 \text{ J mol}^{-1}$
- $C_p(H_2) = 29,1 \text{ J mol}^{-1}$; $C_p(NH_3) = 37,6 \text{ J mol}^{-1}$

III. Applications du 1^{er} principe (suite)

• Réponses



$$\Delta H^\circ_{800} + \Delta H^\circ_1 = 0 \implies \Delta H^\circ_1 = -\Delta H^\circ_{800k}$$

III. Applications du 1^{er} principe (suite)

- $\Delta H^\circ_1 = \int_{800}^T (2C_{P_{NH_3}} + C_{P_{H_2}}) dT = -\Delta H^\circ_{800}$
- D'autre part, $\Delta H^\circ_{800} = \Delta H^\circ_{298} + \int_{298}^{800} \Delta(nC_p) dT$
avec $\Delta(ncp) = 2cp_{NH_3} - (Cp_{N_2} + 3Cp_{H_2})$ car on a
$$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$$
- Et $\Delta H^\circ_{298} = 2\Delta H^\circ_f (NH_3)$

III. Applications du 1^{er} principe (suite)

•Finalement :

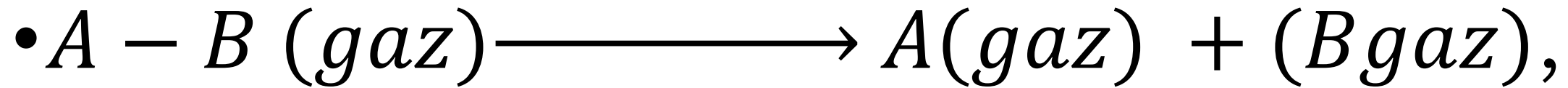
$$\int_{800}^T (2C_{P_{NH_3}} + C_{P_{H_2}}) dT$$
$$= -(2\Delta H^\circ_f NH_3) + \int_{298}^{800} [2C_{P_{NH_3}} - (C_{P_{N_2}} + 3C_{P_{H_2}})] dT$$

III. Applications du 1^{er} principe (suite)

6. *Energie de liaison*

Par convention on appelle énergie de la liaison A-B la variation d'enthalpie standard qui accompagne la dissociation d'une mole de la liaison A-B à l'état de gaz en les atomes constitutifs A et B, également à l'état de gaz.

III. Applications du 1^{er} principe (suite)



$$\Delta H^{\circ}_{\text{dissociation}} > 0 ; \Delta H^{\circ} = E_{A-B}$$

- $E_{A-B} > 0$

III. Applications du 1^{er} principe (suite)

- Remarque : Il existe des tables qui donnent des énergies de liaison (généralement) P_0 et à 298k.
- Remarque : $A_{(g)} + B_{(g)} \xrightarrow{-E_{A-B}} A - B_{(g)}$

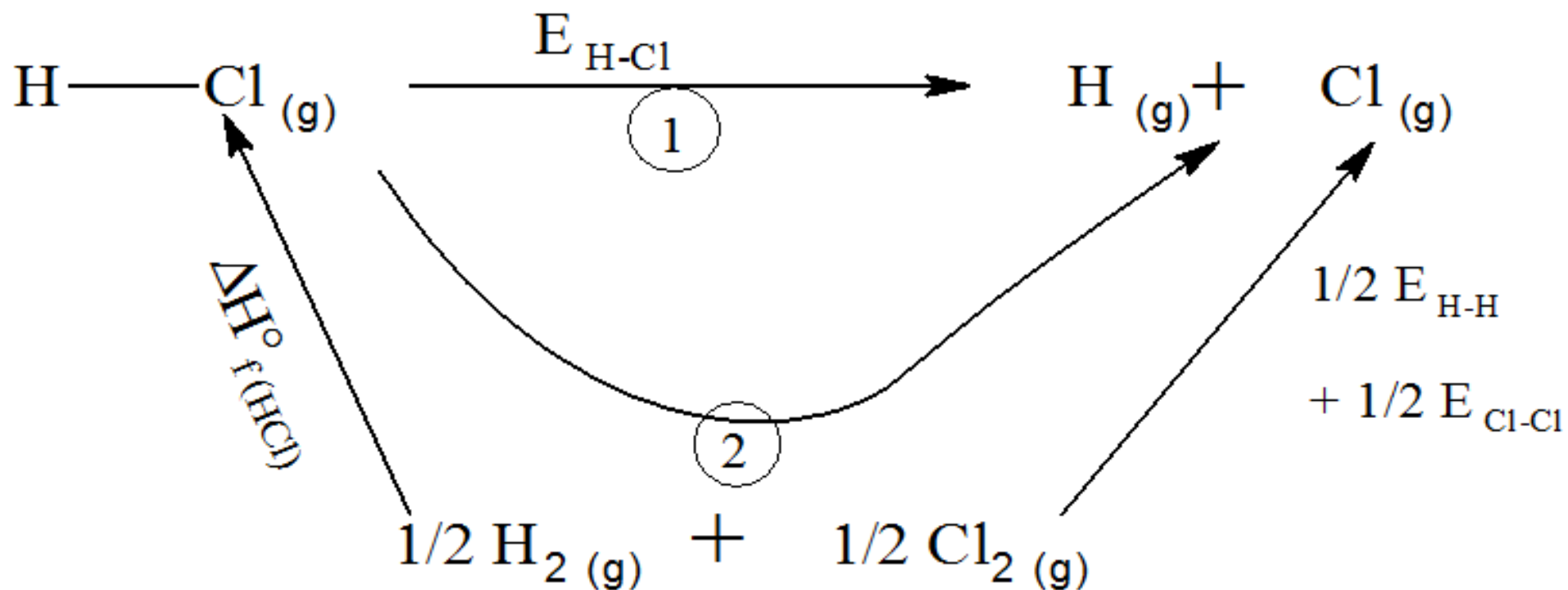
III. Applications du 1^{er} principe (suite)

Exemples

Exemple 1: Déterminer l'énergie de liaison
HCl ($E_{H_{-}Cl}$) connaissant ΔH°_f (HCl),
 $E_{H_{-}H}$ et $E_{Cl_{-}Cl}$.

III. Applications du 1^{er} principe (suite)

Réponse



On a: $E_{\text{H-Cl}} = -\Delta H^\circ_f(\text{HCl}) + \frac{1}{2} E_{\text{H-H}} + \frac{1}{2} E_{\text{Cl-Cl}}$

III. Applications du 1^{er} principe (suite)

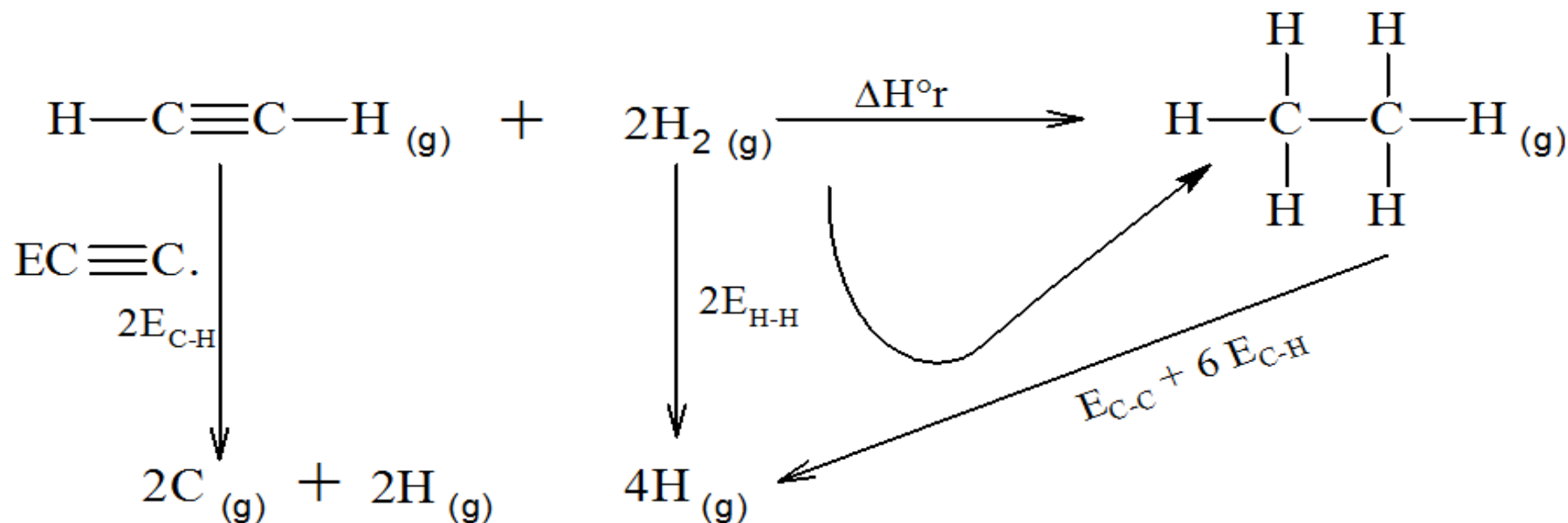
Remarque: On peut déterminer les ΔH°_r à partir des tables des E_1 . Pour que les tables soient utilisables, on admet quelques approximations.

III. Applications du 1^{er} principe (suite)

- **1^{ère} approximation** : les liaisons sont supposées isolées, et donc indépendants les uns les autres.
- **2^{ème} approximation** : Toute liaison entre 2 éléments possède la même énergie quel que soit le composé ou intervient cette liaison.

III. Applications du 1^{er} principe (suite)

Exemple 2: Calculer la chaleur d'hydrogénation de l'acétylène à partir des tables donnant les E_1 .



$$\Delta H^\circ r = E_{\text{C}\equiv\text{C}} + 2E_{\text{C-H}} + 2E_{\text{H-H}} - (E_{\text{C-C}} + 6E_{\text{C-H}})$$

III. Applications du 1^{er} principe (suite)

$$\Delta H^{\circ}r = \sum nE_l (\text{réactifs}) - \sum nE_l (\text{produits})$$

CHAPITRE III :

ETUDE DU 2^{ème} PRINCIPE DE THERMODYNAMIQUE

I. Introduction à l'étude du 2e principe.

❑ Le 1^{er} principe n'indique pas les conditions et les sens du transfert d'énergie; il n'indique pas non plus si la transformation qui provoque les échanges d'énergie se fait réellement ou non.

I. Introduction à l'étude du 2e principe (suite)

□ Dans la nature, les transformations chimiques ou physiques se font dans un sens bien déterminé. Par exemple :

I. Introduction à l'étude du 2e principe (suite)

- Un gaz contenu dans un volume puis mis en contact avec un récipient vide, occupe spontanément tout le volume qui lui ait offert;
- Deux corps portés à des températures différentes puis mis en contact, de l'E calorifique est transférée du corps le plus chaud vers le corps le plus froid jusqu'à ce que les deux températures s'égalisent.

I. Introduction à l'étude du 2e principe (suite)

➤ Si on plonge une lame de zinc dans une solution d'HCl, on observe spontanément un dégagement gazeux d' H_2 et la formation de $ZnCl_2$. A l'inverse, si on fait barboter de l' H_2 dans une solution de $ZnCl_2$, il ne se passera rien.

I. Introduction à l'étude du 2e principe (suite)

□ Toutes ses transformations sont dites spontanées ou naturelles. Les transformations inverses par contre ne sont pas spontanées : un gaz ne se comprime pas spontanément ; de même, un corps froid ne cède pas de la chaleur à un corps chaud en se refroidissant tandis que s'élèverait la température du corps chaud.

I. Introduction à l'étude du 2e principe (suite)

□ Or il est important en chimie de connaître les critères qui permettent de prévoir si une réaction chimique peut se produire spontanément et de déterminer les proportions des produits formés. Cela nécessite l'introduction d'une nouvelle fonction d'état, **l'entropie S**.

II. Énoncé du 2^e principe, fonction entropie (S)

□ Il existe plusieurs formes d'énoncés apparemment différents mais en réalité toute contradiction avec l'un est une contradiction avec tous les autres.

II. Enoncé du 2e principe, fonction entropie (S) (suite)

- Selon CLAUSIUS, la chaleur ne passe pas d'elle-même d'une basse température à une haute température.
- Selon KELVIN, de la chaleur prise à une température T ne peut pas être entièrement convertie en travail.

II. Énoncé du 2e principe, fonction entropie (S) (suite)

□ **Énoncé mathématique** : Pour un cycle réversible, la variation de Q le long du cycle sur T est : $\int \frac{\delta Q}{T} = 0$. Pour un cycle irréversible, cette variation est négative $\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$ et enfin il n'existe aucun cycle tel que $\oint \frac{\delta Q}{T} > 0$

II. Enoncé du 2e principe, fonction entropie (S) (suite)

1. Fonction entropie(S)

- Si on considère une transformation réversible infinitésimale au cours de laquelle un système échange avec son milieu extérieur pris à la température T de l'E calorifique δQ_{rev} ,
- la variation d'entropie qui accompagne cette transformation est définie par :

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

II. Enoncé du 2e principe, fonction entropie (S) (suite)

Remarque:

✓ Pour une transformation réversible finie à $T = \text{cte}$ on a :

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T}$$

✓ L'entropie est caractéristique d'une transformation réversible.

II. Enoncé du 2e principe, fonction entropie (S) (suite)

$$\Delta U_{rev} = \Delta U_{irrev}$$

$$W_{rev} + Q_{rev} = W_{irr} + Q_{irr}$$

$$\text{Or } W_{irr} > W_{rev} \implies Q_{rev} > Q_{irr}$$

$$\text{Et } \frac{Q_{rev}}{T} > \frac{Q_{irr}}{T}$$

On montre que S est une fonction d'état

$$\Delta S = S_f - S_i \text{ et } \oint dS = 0 .$$

II. Enoncé du 2e principe, fonction entropie (S) (suite)

2. Interprétation physique de S.

Soit Ω , le nombre d'état microscopique correspondant à un état macroscopique donné d'un système. La thermodynamique statistique définit la fonction d'entropie S tel que:

$$S = k \ln \Omega, \quad k = \text{cte de Boltzmann}.$$

II. Enoncé du 2e principe, fonction entropie (S) (suite)

□ Lorsque pour deux états microscopiques $\Omega_1 > \Omega_2$ alors $S_1 > S_2$. L'entropie étant liée au nombre d'états microscopiques est considérée comme une mesure du désordre moléculaire.

II. Enoncé du 2e principe, fonction entropie (S) (suite)

3. Expressions différentielles de S.

$dS = \frac{\delta Q}{T}$. Avec les variables :

$$* (P, T) ; \delta Q = C_p dT + h dP \implies ds = \frac{1}{T} (C_p dT + h dp)$$

$$* (V, T) ; \delta Q = C_v dT + l dV \implies ds = \frac{1}{T} (C_v dT + l dV)$$

$$-A \quad P = cte, dP = 0 \text{ et } ds = \frac{1}{T} C_p dT$$

$$-A \quad V = cte, dV = 0 \text{ et } ds = \frac{1}{T} C_v dT$$

$$-A \quad T = cte, \quad dT = 0 \text{ et } dS = \frac{1}{T} h dP \text{ ou } dS = \frac{1}{T} l dV$$

II. Enoncé du 2e principe, fonction entropie (S) (suite)

Pour les gaz parfaits, $h = -v$ et $l = p$

$$\text{Ainsi, } T = \text{cte} \begin{cases} dS = -\frac{v}{T} dP \\ dS = \frac{p}{T} dV \end{cases}$$

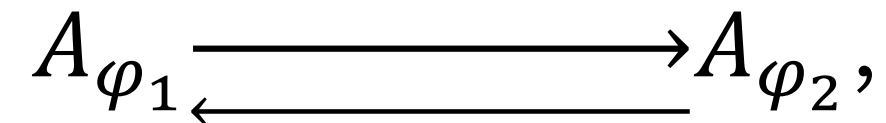
$$\text{Or } Pv = RT \implies \begin{cases} \frac{v}{T} = \frac{R}{P} \\ \frac{p}{T} = \frac{R}{v} \end{cases} \implies \begin{cases} ds = -R \frac{dP}{P} \\ ds = R \frac{dV}{V} \end{cases}$$

III. Application du 2e Principe

1. Au changement d'état d'un corps pur

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ_{\varphi_1 \rightarrow \varphi_2}}{T_{\varphi_1 \rightarrow \varphi_2}} \quad \text{où} \quad \Delta H^\circ_{\varphi_1 \rightarrow \varphi_2} \text{ est la chaleur}$$

latente de changement d'état de la réaction



$T_{\varphi_1 \rightarrow \varphi_2}$: Température de changement d'état.

- Exemple : $H_2O (s) \rightleftharpoons H_2O (l), \quad \Delta S^\circ_{Fus} = \frac{\Delta H^\circ_{Fusion}}{T_{Fusion}}$

III. Application du 2e Principe

2. Application au système gazeux sans transformation physico-chimiques

a) Pour une transformation isotherme, c'est-à-dire $T_1 = T_f = T$;

III. Application du 2e Principe

$$* ds = -R \frac{dP}{P} \Rightarrow \Delta S = \int_{pi}^{pf} -R \frac{dP}{P} = -R \ln \frac{Pf}{Pi}$$

$$* ds = R \frac{dV}{V} \Rightarrow \Delta S = \int_{Vi}^{Vf} R \frac{dV}{V} \Rightarrow \Delta S = R \ln \frac{Vf}{Vi}$$

III. Application du 2e Principe

b) Pour une transformation isobare c'est-à-dire $P_i = P_f = P$, et isochore $V_i = V_f$

$$(1) ds = \frac{1}{T} C_p dT$$

$$\implies \int_{S_i}^{S_f} dS = \int_{T_i}^{T_f} \frac{1}{T} C_p dT$$

$$S_f - S_i = \int_{S_i}^{S_f} \frac{1}{T} C_p dT$$

$$(2) dS = \frac{1}{T} C_v dT$$

$$\int_{S_i}^{S_f} dS = \int_{T_i}^{T_f} \frac{1}{T} C_v dT$$

$$S_f - S_i = \int_{T_i}^{T_f} \frac{1}{T} C_v dT$$

CHAPITRE IV :
3^{ème} PRINCIPE : ENTROPIE
ABSOLUE

1. Enoncé

□ L'entropie d'un cristal parfait de chaque élément et chaque corps est nulle au zéro absolue (0°K)

2. Conséquence

Au zéro absolue (0°K), il règne un ordre parfait.

Grace au 3^e principe il est possible d'attribuer une entropie absolue à tous les corps purs et à tous les éléments à n'importe quelle température.

□ Il existe des tables qui donnent des entropies absolues à 298k et $P_0 = 10^5 \text{ Pa}$. Ce sont des entropies absolues standards exprimés en $\text{Cal.k}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ou en $\text{J.k}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

2. Conséquence (suite)

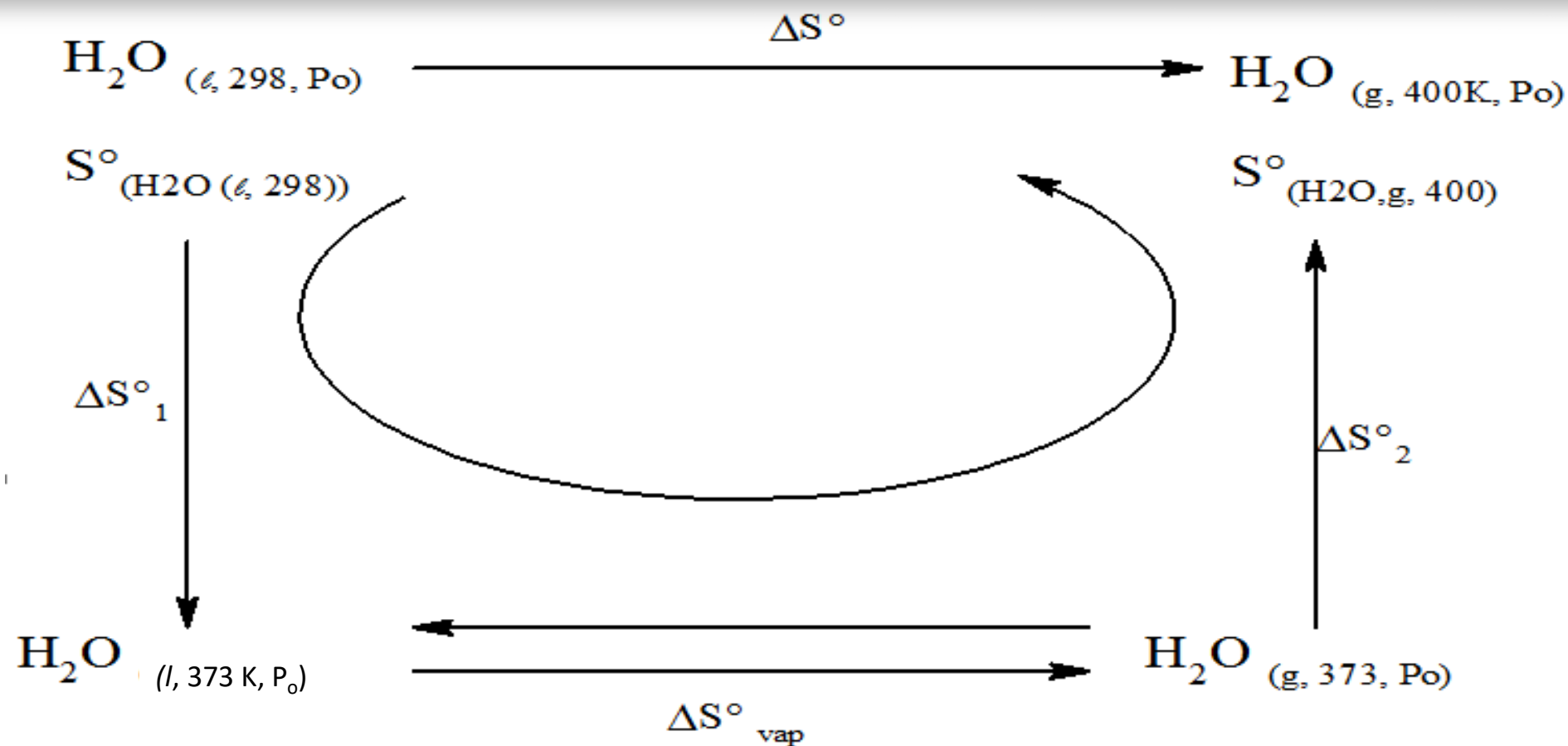
- Exemple : L'entropie absolue de H_2O (l) à 298K et P_0 vaut :

$$S^\circ_{(H_2O, l)} = 70,02 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} \quad \text{et}$$
$$\Delta H^\circ_V = 43,47 KJ \cdot mol^{-1}$$

Calculer l'entropie absolue de $H_2O(g)$ à 400K et P_0 puis à 400K et $3P_0$.

2. Conséquence (suite)

• Réponse:



$$\begin{aligned}\Delta S^\circ &= S^\circ_{(\text{H}_2\text{O}, \text{g}, 400\text{K})} - S^\circ_{(\text{H}_2\text{O}, \ell, 298\text{K})} \\ &= \Delta S^\circ_1 + \Delta S^\circ_{\text{vap}} + \Delta S^\circ_2\end{aligned}$$

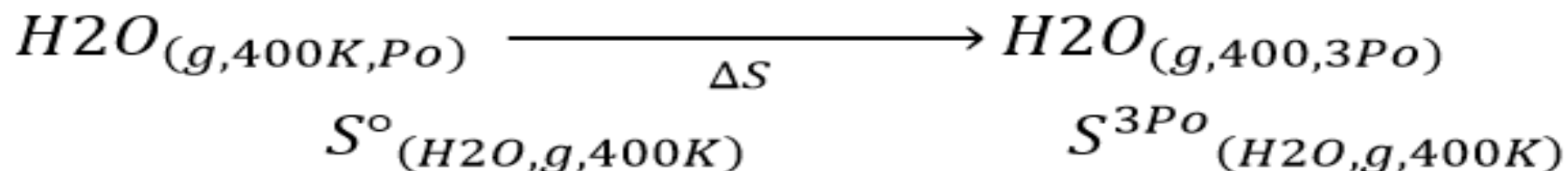
2. Conséquence (suite)

$$S^{\circ}_{(H_2O,g,400K)} = S^{\circ}_{(H_2O,l,298)} + \Delta S^{\circ}_1 + \Delta S^{\circ}_{vap} + \Delta S^{\circ}_2$$

$$\text{Or } \Delta S^{\circ}_1 = \int_{298}^{373} \frac{1}{T} C_p(H_2O_{(l)}) dT, \quad \Delta S^{\circ}_{vap} = \frac{\Delta H^{\circ}_{vap}}{373}$$

$$\Delta S^{\circ}_2 = \int_{373}^{400} \frac{1}{T} C_p(H_2O_{(g)}) dT,$$

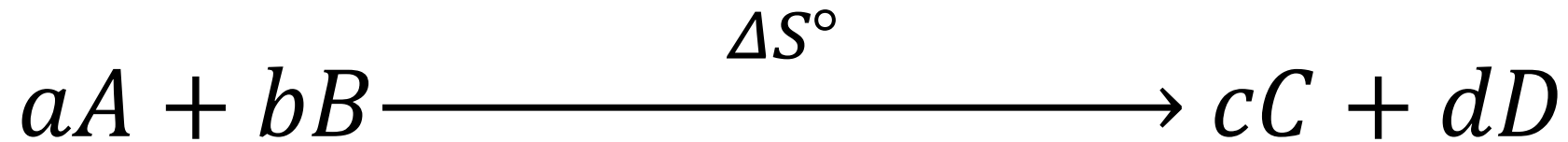
Calculons l'entropie à 400K et 3 Po



$$\Delta S = S^{3Po} - S^{\circ} \Rightarrow S^{3Po} = S^{\circ} + \Delta S$$

$$\text{Avec } \Delta S = \int_{Po}^{3Po} -R \frac{dp}{p} \Rightarrow \boxed{\Delta S = -R \ln \frac{3Po}{Po}}$$

3. 3^{eme} principe et réaction chimique



□ Puisque le 3e principe permet de déterminer les entropies absolues standards des corps purs, il est possible de déterminer les ΔS° qui accompagnent les réactions chimiques :

3. 3^{eme} principe et réaction chimique (suite)

✓ ***Par application de la loi de HESS.***

$$\Delta S^\circ_T = (cS^\circ_{T_C} + dS^\circ_{T_D}) - (aS^\circ_{T_A} + bS^\circ_{T_B})$$

$$\Rightarrow \Delta S^\circ_T = \Sigma(nS^\circ_T) - \Sigma(nS^\circ_T)$$

Produits réactifs.

3. 3^{eme} principe et réaction chimique (suite)

Exemple :

- Sachant que

$$S^{\circ}_{HCl} = 186,43 . k^{-1} mol^{-1},$$

$$S^{\circ}_{H_2} = 130,16 J . k^{-1} mol^{-1} et$$

$$S^{\circ}_{Cl_2} = 222,376 J . k^{-1} . mol^{-1},$$

calculer ΔS°_{298K} de la réaction de formation de HCl

3. 3^{eme} principe et réaction chimique (suite)



$$\Delta S^\circ = S^\circ_{HCl} - \left(\frac{1}{2}S^\circ_{H_2} + \frac{1}{2}S^\circ_{Cl_2} \right)$$

$$= 186,43 - \frac{1}{2} (130,16 + 222,376)$$

$$\boxed{\Delta S^\circ_{298} = 10,3 J.K^{-1}mol^{-1}} \quad \text{Remarque : } \Delta S^\circ_{f(HCl)} \neq S^\circ_{HCl}$$

3. 3^{eme} principe et réaction chimique (suite)

✓ *Variation de ΔS avec T*

Connaissant $\Delta S_{T^0_0}$ à la température T^0 , on peut calculer la température $T \neq T_0$ par la relation de KIRCHOFF.

□ Si dans $[T_0, T]$ il n'intervient aucun changement d'état, on a :

3. 3^{eme} principe et réaction chimique (suite)

$$\Delta S_T = \Delta S^\circ_{T_0} + \int_{T_0}^T \frac{1}{T} (\Delta n C_p) dT \quad \text{avec}$$

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

3. 3^{eme} principe et réaction chimique (suite)

✓ ***Par la méthode de des additions et des cycles.***

(Même démarche que dans le cas du 1^{er} principe)

- Dans $[T_0, T]$, il y a un (ou des) changements d'états. Dans ce cas reconstruire le cycle.

4. Entropie et critère d'évolution.

□ Pour un système isolé qui subit une transformation, il ne se produit aucun échange avec le milieu extérieur.

4. Entropie et critère d'évolution. (suite)

- Si la transformation est réversible, $Q_{rev} = 0$ et on aurait alors $\frac{Q_{rev}}{T} = 0 \Rightarrow \Delta S = 0$.
- Si la transformation est irréversible ou spontanée $Q_{irr} = 0$ Or $Q_{irrev} < Q_{rev} \Rightarrow \frac{Q_{irrev}}{T} < \frac{Q_{rev}}{T} \Rightarrow 0 = \frac{Q_{irr}}{T} < \frac{Q_{rev}}{T} = \Delta S. \Rightarrow \Delta S > 0$

4. Entropie et critère d'évolution. (suite)

- ❑ Pour un système isolé tel que l'univers, l'entropie reste constant pour les transformations réversibles; elle augmente pour un processus irréversible ou spontané.
- ❑ Le processus pour lesquels $\Delta S < 0$ sont interdits.

NB : L'entropie de l'univers ne peut jamais décroître.

5. Autres fonctions.

□ Afin de trouver un critère propre au système c'est-à-dire à ses variables d'état, on définit en fonction du couple de variables (P,T) ou (V,T) deux fonctions d'état :

5. Autres fonctions. (suite)

- Pour (V, T) on définit la fonction énergie libre F tel que $F = U - TS$
- Pour (P, T) on définit la fonction enthalpie libre G tel que $G = H - TS$.

5. Autres fonctions. (suite)

- On a : $dF = dU - d(TS)$
 $= dU - TdS - SdT$
 $= \delta W + \delta Q - TdS - SdT$
 $= -PdV + TdS - TdS - SdT$

$$\Rightarrow dF = -PdV - SdT$$

5. Autres fonctions. (suite)

- $dG = dH - d(TS)$
 $= dU + d(PV) - SdT - TdS$
 $= -\cancel{PdV} + \cancel{TdS} + \cancel{PdV} + VdP - SdT - \cancel{TdS}$

$$\Rightarrow dG = VdP - SdT$$

5. Autres fonctions. (suite)

Remarque : Pour une transformation finie à $T=\text{cte}$, on aurait :

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

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

$$\Delta G - \Delta F = \Delta H - \Delta U$$

$$\Delta G - \Delta F = \Delta H - \Delta U = RT\Delta n$$

□ G et F étant des fonctions d'état, $\oint dG = 0$ et $\oint dF = 0$.

6. Enthalpie libre et critère d'évolution

□ Selon le 2^e principe les transformations permises sont t.q. :

✓ Si la transformation est réversible, on a :

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

✓ Si la transformation est irréversible, on a :

$$dS > \frac{\delta Q_{irrev}}{T}$$

6. Enthalpie libre et critère d'évolution (suite)

◆réversible

$$\Rightarrow \delta Q_{rev} = TdS \quad \text{et}$$

$$\Rightarrow \delta Q_{rev} - TdS = 0 \quad \text{et}$$

◆irréversible

$$\delta Q_{irrev} < TdS$$

$$\delta Q_{irrev} - TdS < 0$$

□ Ainsi à P et T ctes, on a :

$$dQ_p - TdS = 0 \quad \text{et} \quad dQ_P - TdS < 0$$

$$dH - TdS = 0 \quad dH - TdS < 0$$

$$\text{Equilibre } dG = 0 \quad dG < 0 \longrightarrow \text{processus spontanée}$$

6. Enthalpie libre et critère d'évolution (suite)

□ Pour une transformation finie

$$\bullet \Delta H - T\Delta S = 0 \qquad \text{et} \qquad \Delta H - T\Delta S < 0$$

$$\bullet \Rightarrow \Delta G = 0 \qquad \Delta G < 0$$

$$\bullet \Rightarrow \Delta F = 0 \qquad \Delta F < 0$$

7. Calcul de ΔG d'une réaction

❑ Il existe les valeurs de ΔG_f dans les tables.

$$\Delta G^\circ_T = \Sigma(n\Delta G_f)_{\text{Produits}} - \Sigma(n\Delta G_f)_{\text{réactifs}}$$

Loi de
HESS

On peut utiliser la méthode des additions et des cycles.

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

8. Enthalpie libre molaire d'un corps pur

- ❑ Les états i et f des transformations ne sont pas toujours des états standards donc P n'est pas toujours égale 10^5 Pa d'autant plus qu'elle peut varier au cours de la transformation.
- ❑ En générale, P est supposée sans influence sur les états solide et liquide mais ce n'est plus le cas pour les gaz.

8. Enthalpie libre molaire d'un corps pur (suite)

Exemple : soit un mol de gaz parfait qui subit une transformation réversible isotherme entre

$$i \begin{cases} P_i \\ V_i \\ T_i \end{cases} \quad \text{et} \quad f \begin{cases} P_f \\ V_f \\ T_f \end{cases} \quad \text{avec } T_i = T_f$$

$$PV = RT$$

8. Enthalpie libre molaire d'un corps pur (suite)

$$dG = VdP - SdT \quad \text{car } T = \text{cte} \quad \Rightarrow \quad dG = VdP$$

$$\Rightarrow \quad dG = RT \frac{dP}{P} \Rightarrow \int_{G_i}^{G_f} dG = \int_{P_i}^{P_f} RT \frac{dP}{P}$$

$$\Rightarrow \quad G_f - G_i = RT \ln \frac{P_f}{P_i}$$

8. Enthalpie libre molaire d'un corps pur (suite)

$$\Rightarrow G_f = G_i + RT \ln \frac{P_f}{P_i}$$

$$\Rightarrow G_T^{P_f} = G_T^{P_i} + RT \ln \frac{P_f}{P_i}$$

$$P_i = P_o = 10^5 \text{ atm} \quad \Rightarrow \quad G_T^P = G_T^{P_o} + RT \ln \frac{P}{P_o}$$

$$P_f = P$$

Si P est exprimée en atm et $P_o \approx 1 \text{ atm}$

8. Enthalpie libre molaire d'un corps pur (suite)

$$G_T^P = G_T^{P^0} + RT \ln P$$

- * Pour une mole de gaz parfait, on a :
$$\begin{cases} G_T^P = G_T^{P^0} + RT \ln P \\ G_T^P = G_T^{P^0} + RT \ln \frac{P}{P^0} \end{cases}$$
- * Pour un mélange de $aA_{(g)} + bB_{(g)}$, on a :

$$G_T^P = \left[a(G_{TA}^{P^0}) + a(RT * \ln \frac{P_A}{P_0}) \right] + \left[b G_{TB}^{P^0} + b(RT \ln \frac{P_B}{P_0}) \right]$$

8. Enthalpie libre molaire d'un corps pur (suite)

□ P_A et P_B sont les pressions partielles de A et B dans le mélange

$$\Rightarrow G_T^P = \left[(a G_{TA}^{Po} + b G_{TB}^{Po}) + RT \ln \left(\frac{P_A}{P_o} \right)^a \cdot \left(\frac{P_B}{P_o} \right)^b \right]$$

On pose $\overline{G_{TA}} = \mu_A =$ *potentiel chimique*

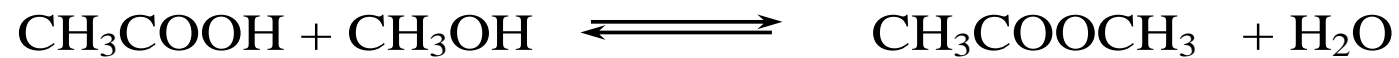
$$\frac{P_A}{P_o} = ai = \textit{activité}$$

8. Enthalpie libre molaire d'un corps pur (suite)

Exercice d'app :

Calculer l'enthalpie libre standard (ΔG°) à 25°C des réactions suivantes :

1)



	$\Delta G^\circ(\text{kJ})$
CH_3COOH	-392,92
CH_3OH	-167,2
$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	-317,68
H_2O	-238,26

2)



Données : $s^\circ_{298} (\text{NO}, \text{g}) = 50,34 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $s^\circ_{298} (\text{N}_2, \text{g}) = 45,77 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$;
 $s^\circ_{298} (\text{O}_2, \text{g}) = 49,00 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ,_{298} (\text{NO}, \text{g}) = 21,6 \text{ kcal/mol}$

CHAPITRE V :

EQUILIBRES CHIMIQUES

I. Introduction

□ A l'état spontanée, $\Delta G < 0$. Il s'agit d'une évolution vers un état d'équilibre accompagné d'une décroissance de l'enthalpie libre ($\Delta G = G_f - G_i < 0$). L'état d'équilibre sera atteint lorsque G présentera un minimum c'est-à-dire $dG=0$. Pour une réaction chimique, l'équilibre sera atteint lorsque $\Delta G = 0$.

I. Introduction (suite)

✓ $\Delta G < 0$, on a: $aA + bB \rightarrow cC + dD$

✓ $\Delta G = 0$, on aura un équilibre :

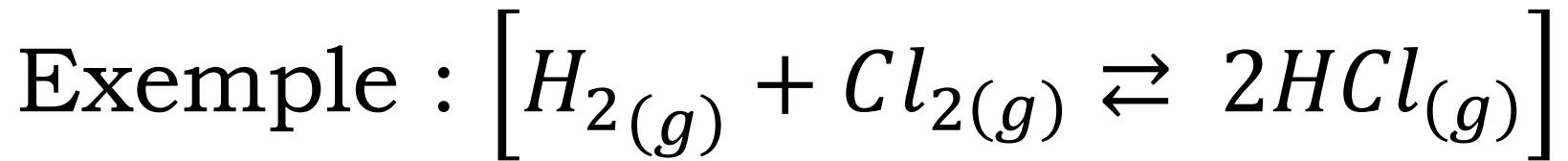


□ L'équilibre chimique est un état final particulier d'une évolution ou il y a coexistence de tous les constituants participant à la réaction.

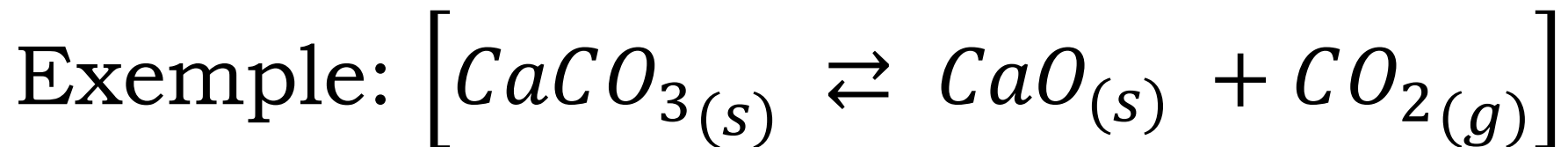
I. Introduction (suite)

□ Il existe plusieurs types d'équilibres :

→ Les équilibres dits homogènes : tous les constituants sont dans la même phase (gazeuse, liquide, solide).

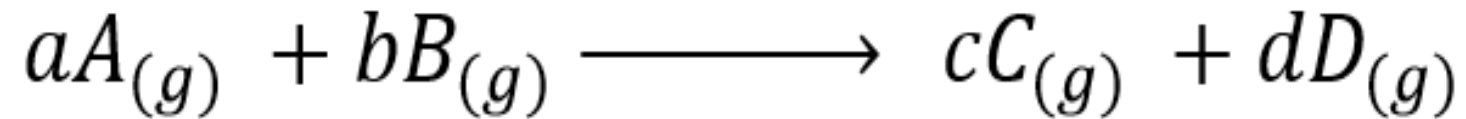


→ Les équilibres hétérogènes : il y a plusieurs phases dans la réaction.



I. Introduction (suite)

Considérons la transformation :



$$\Delta G = Gf - Gi$$

$$\left. \begin{array}{l} Gf = (cG_{T_C}^0 + dG_{T_D}^0) + RT \ln P_C^c P_D^d \\ Gi = (aG_{T_A}^0 + bG_{T_B}^0) + RT \ln P_A^a P_B^b \end{array} \right\} \Delta G_T = \Delta G^\circ_T + RT \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

$$\Delta G_T < 0 \Rightarrow \text{réaction spontanée.}$$

II. Condition d'équilibre

$$\Delta G_T = 0 \Rightarrow \Delta G^\circ_T + RT \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} = 0$$

$$\Rightarrow \Delta G^\circ_T = -RT \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

$$\Rightarrow \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} = -\frac{\Delta G^\circ_T}{RT} \Rightarrow \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ_T}{RT}\right)$$

$$T = \text{cte}, \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ_T}{RT}\right) = K. \text{ On pose :}$$

$$K_P = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ_T}{RT}\right)$$

K_p est appelé constante d'équilibre à pression partielle.

C'est la loi d'action des masses relative aux partielles ou loi de **GUILDBERG** et **WAAGE**

II. Condition d'équilibre (suite)

□ On peut exprimer K_p en fonction des concentrations.

$$P_i V = n_i R T \quad \text{par exemple} \quad P_A V = a R T$$

$$P_i = \frac{n_i}{v} R T \quad P_A = [A] R T.$$

$$= [i] R T$$

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

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

II. Condition d'équilibre (suite)

$$\Rightarrow K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

II. Condition d'équilibre (suite)

□ On peut exprimer K_p en fonction de la fraction molaire χ .

$$\left. \begin{array}{l} P_i V = n_i R T \quad (1) \\ \sum P_i V = \sum n_i R T \quad (2) \end{array} \right\} \frac{1}{2} \Rightarrow \frac{P_i}{\sum P_i} = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

$$\sum P_i = P_t; \quad P_t = (P_A + P_B + P_C + P_D) = \text{pression totale}$$

$$\frac{n_i}{\sum n_i} = \chi, \text{ fraction molaire.}$$

II. Condition d'équilibre (suite)

$$\frac{P_i}{P_t} = \chi_i \Rightarrow P_i = \chi_i P_t.$$

Exemple : $PA = \chi_A \cdot P_t$.

$$\Rightarrow K_p = \frac{\chi_c^c \chi_d^d}{\chi_A^a \chi_B^b} P_t^{\Delta n} \Rightarrow K_p = K_x \cdot P_t^{\Delta n}$$

II. Condition d'équilibre (suite)

□ En fonction du nombre de moles.

$$P_i V = n_i RT \Rightarrow P_i = n_i \frac{RT}{V}$$

$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} = \frac{n_C^c n_D^d}{n_A^a n_B^b} = \left(\frac{RT}{V} \right)^{\Delta n}$$

$$\Rightarrow K_p = K_N \cdot \left(\frac{RT}{V} \right)^{\Delta n}$$

Remarque : $\Delta n = 0$, on aura $K_P = K_C = K_\chi = K_N = K$

III. Exemples de calculs

Exemple 1

On considère la réaction $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \longrightarrow 2NH_{3(g)}$

I. On suppose qu'à l'équilibre, x moles de N_2 ont réagi.

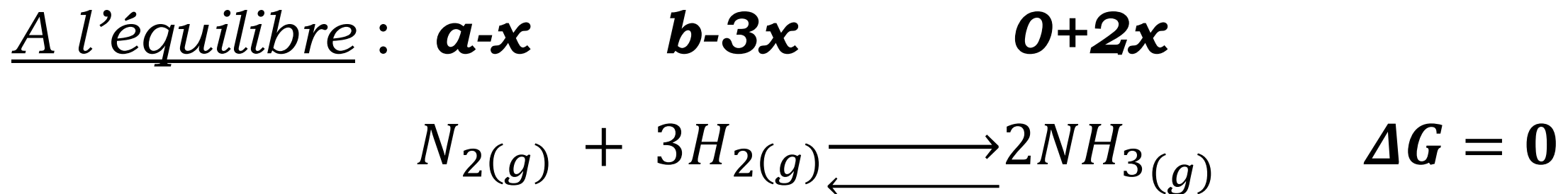
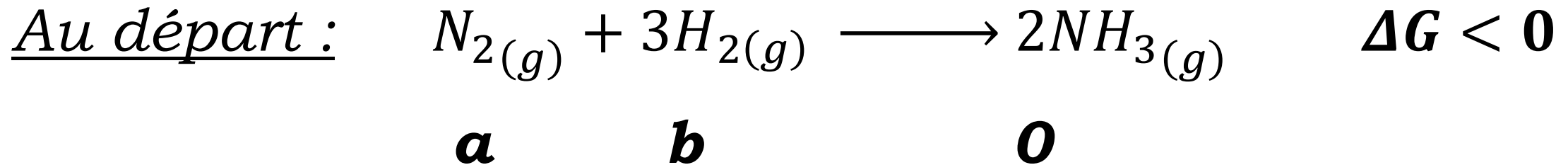
Déterminons K_P , χ_{N_2} et χ_{H_2} (par exemple)

II. On suppose qu'on a introduit **a** mole de N_2 , **b** mole de H_2 . On considère que **y** mole de H_2 ont réagi. Reprendre les questions précédentes.

III. Exemples de calculs (suite)

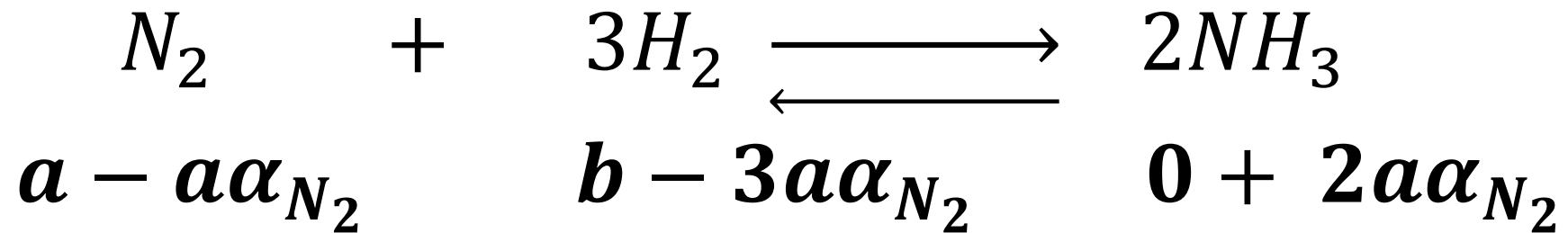
Réponses

I.



III. Exemples de calculs (suite)

On pose $\alpha_{N_2} = \frac{x}{a} \Rightarrow x = \alpha_{N_2} \cdot a$, α = coefficient de dissociation ou degré d'avancement de la réaction.
A l'équilibre, on a :



$$K_p = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3}$$

III. Exemples de calculs (suite)

A l'équilibre, $nt = n_{N_2} + n_{H_2} + n_{NH_3}$
 $= a - x + b - 3x + 2x$
 $= a + b - 2x$

$$\chi_{N_2} = \frac{a - x}{a + b - 2x},$$

$$K_P = K_\chi \cdot P_t^{\Delta n} \quad \Rightarrow$$

$$\chi_{H_2} = \frac{b - 3x}{a + b - 2x}$$
$$K_P = \frac{\chi_{NH_3}^2}{\chi_{N_2} \cdot \chi_{H_2}^3} \cdot P_t^{\Delta n}$$

Remarque : $\alpha_{N_2} < 1$ *et* $\alpha_{N_2} > 0$.

II. A faire par les étudiants

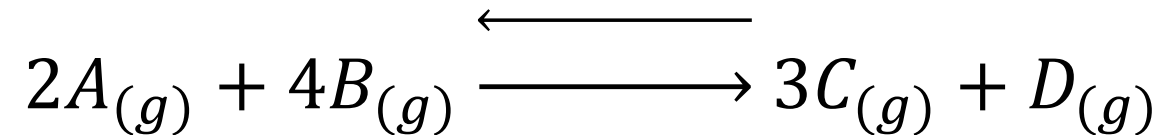
III. Exemples de calculs (suite)

Exemples 2

A 300k, on mélange dans une enceinte de 20litres,

5 mol de A + 6 mol de B + 1 mol de C + 2 mol de D tous des G. P

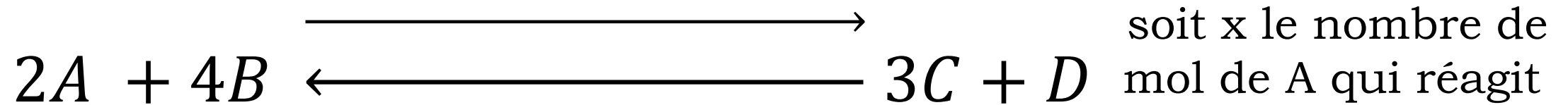
On réalise l'équilibre suivant :



Calculer n_A , n_B , n_C à l'équilibre et en déduire la pression totale P_t du mélange sachant qu'à l'équilibre, il reste 3 moles de D.

III. Exemples de calculs (suite)

Réponses



$$A \text{ } t=0 \quad 5 \qquad 6 \qquad \qquad \qquad 1 \qquad 2$$

$$A \text{ } t_{\text{éq}} \quad 5 - x \qquad 6 - 2x \qquad \qquad \qquad 1 + \frac{3}{2}x \qquad 2 + \frac{x}{2}$$

$$\text{A l'équilibre, il reste 3 moles de } D \Rightarrow 2 + \frac{x}{2} = 3 \Rightarrow x=2$$

III. Exemples de calculs (suite)

Ainsi

$$n_A = 5 - 2 = 3 \text{ mol} ;$$

$$n_B = 6 - 4 = 2 \text{ mol} ;$$

$$n_C = 1 + 3 = 4 \text{ mol}.$$

$$n_A = 3 \text{ mol} ; n_B = 2 \text{ mol}$$

$$n_C = 4 \text{ mol} ; n_D = 3 \text{ mol}$$

Pour le mélange,

$$P_t V = n_t RT \text{ avec } n_t = n_A + n_B + n_C + n_D = 12 \text{ mol}.$$

$$P_t = \frac{n_t RT}{V} = \frac{12 \times 0,08 \times 300}{20}$$

$$P_t = 14,76 \text{ atm}$$

IV. Variation de K_p avec T : loi de VANT'HOFF

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ_T}{RT}\right) \quad \Rightarrow \quad \ln K_p = -\frac{\Delta G^\circ_T}{RT}$$
$$\text{or } \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \Rightarrow \quad -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$
$$\Rightarrow \ln K_p = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

IV. Variation de K_p avec T : loi de VANT'HOFF (suite)

En dérivant cette relation par rapport à T , on aura:

- $\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$ C'est la loi de VANT'HOFF

Et $\ln K_p = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$ est la relation intégrée de vant'hoff.

La représentation de $\ln K_p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ est une droite dont la pente est $a = -\frac{\Delta H^\circ}{R}$ et l'ordonnée à l'origine est $b = \frac{\Delta S^\circ}{R}$

V. Lois de déplacement des équilibres chimiques.

□ Dire qu'un système est en équilibre, c'est-à-dire qu'il est capable de s'opposer à toute perturbation causée par la modification d'un des facteurs d'équilibre (T, P, composition chimique, etc.)

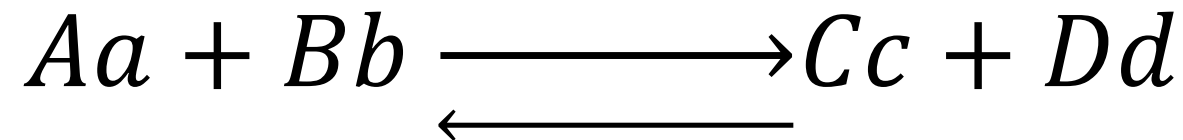
V. Lois de déplacement des équilibres chimiques. (suite)

1. Loi de LECHATELIER

Toute perturbation qui a pour effet de modifier une des variables intensives d'un système en équilibre entraîne un déplacement de l'équilibre dans le sens qui tend à s'opposer aux effets de cette perturbation.

V. Lois de déplacement des équilibres chimiques. (suite)

2. *Déplacement avec variation de T*



$$\Delta H^\circ \begin{cases} = 0 \Rightarrow \text{réaction athermique} \\ > 0 \Rightarrow \text{réaction endothermique} \\ < 0 \Rightarrow \text{réaction exothermique} \end{cases}$$

V. Lois de déplacement des équilibres chimiques. (suite)

✓ *Qualitativement,*

- Si $T \nearrow$, il y a apport de chaleur. L'équilibre se déplace dans le sens qui consomme la chaleur, c'est-à-dire dans le sens endothermique ($\Delta H^\circ > 0$).
- Si $T \searrow$, il y a diminution de chaleur et l'équilibre se déplace dans le sens de exothermique ($\Delta H^\circ < 0$) c'est-à-dire qui cède la chaleur.

V. Lois de déplacement des équilibres chimiques. (suite)

✓ *Quantitativement,*

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \text{ est la dérivé de } \frac{\ln K_p}{dT}.$$

$$\frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \text{ est du signe de } \Delta H^\circ \text{ (} T^2 > 0, R > 0 \text{)}.$$

■ Si $\Delta H^\circ = 0$ (réaction athermique), $\frac{\Delta H^\circ}{RT^2} = 0 \Rightarrow \ln K_p = \text{cte}$ et T est sans influence

■ Si $\Delta H^\circ > 0$ (réaction endothermique) $\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} > 0$
 $\Rightarrow \ln K_p$ est une fonction croissante de T . Si $T \nearrow$, $\ln K_p \nearrow$ et si $T \searrow$, $\ln K_p \searrow \Rightarrow K_p \nearrow$ ou $K_p \searrow$

V. Lois de déplacement des équilibres chimiques. (suite)

$$\text{Or } K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

$c \rightarrow d$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{Si } T \nearrow, \text{ l'éq se déplace de gauche à droite} \\ \text{Si } T \searrow, \text{ l'éq se déplace de droite à gauche} \end{array} \right.$

■ Si $\Delta H^\circ < 0$, $\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} < 0 \Rightarrow \ln K_p$ est décroissante

C'est-à-dire si $T \nearrow, \ln K_p \searrow \Rightarrow K_p \searrow$

$T \searrow, \ln K_p \nearrow \Rightarrow K_p \nearrow$

V. Lois de déplacement des équilibres chimiques. (suite)

3. Déplacement de l'équilibre avec la pression totale.

$$K_\chi = K_p P_t^{-\Delta n} \Rightarrow \ln K_\chi = \ln K_p + \ln P_t^{-\Delta n}$$

$$\frac{d \ln K_\chi}{d P_t} = \frac{d \ln K_p}{d P_t} + \frac{d \ln P_t^{-\Delta n}}{d P_t} \Rightarrow \boxed{\frac{d \ln K_\chi}{d P_t} = - \frac{\Delta n}{P_t}}$$

$$\text{On remarque } K_\chi = f(P_t), \quad \frac{d \ln K_\chi}{d P_t} = - \frac{\Delta n}{P_t} \Rightarrow :$$

V. Lois de déplacement des équilibres chimiques. (suite)

- Si $\Delta n = 0$, $\ln K\chi = cte$ et P_t est sans influence sur le déplacement
- Si $\Delta n > 0$, $\frac{d \ln K\chi}{d P_t} = - \frac{\Delta n}{P_t} < 0$

$$K\chi = \frac{\chi_C^c \chi_D^d}{\chi_A^a \chi_B^b} \left| \begin{array}{l} P_t \nearrow, \ln K\chi \nearrow, K\chi \nearrow \quad \text{et l'éq de } G \longrightarrow D \\ P_t \searrow, \ln K\chi \searrow, K\chi \searrow \quad \text{et l'éq de } D \longrightarrow G \end{array} \right|$$

V. Lois de déplacement des équilibres chimiques. (suite)

4. Déplacement de l'équilibre avec la variation de la composition chimique

□ La modification de la composition chimique peut se faire de plusieurs manières et peut impliquer des constituants participant à la réaction chimique ou non.

V. Lois de déplacement des équilibres chimiques. (suite)

❖ *Modification à P et T constantes*

→ Pour $\Delta n = 0$, l'ajout d'un constituant participant à la réaction provoque un déplacement de l'équilibre dans le sens de la disparition du constituant ajouté.

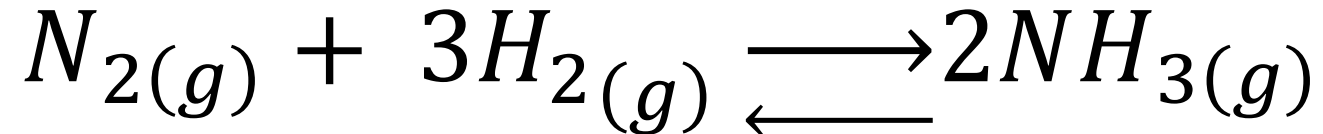
V. Lois de déplacement des équilibres chimiques. (suite)

→ Pour $\Delta n = 0$, l'ajout d'un constituant inerte (gaz rare par exemple) à T et P cte est sans influence sur l'équilibre.

→ Pour $\Delta n \neq 0$, l'ajout d'un constituant inerte à T et P cte déplace l'équilibre dans le sens de l'augmentation du nombre de moles du gaz.

V. Lois de déplacement des équilibres chimiques. (suite)

Exemple : soit l'équilibre



$$\Delta n = 2 - (1 + 3) = -2. \quad \Rightarrow \Delta n \neq 0.$$

L'ajout d'argon (gaz rare) déplace l'équilibre de la droite vers la gauche (2mols → 4mols)

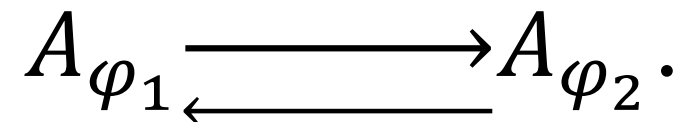
V. Lois de déplacement des équilibres chimiques. (suite)

❖ *Modification à V et T constants*

- L'ajout d'un constituant participant à la réaction chimique entraîne un déplacement de l'équilibre dans le sens de la disparition du constituant ajouté.
- L'ajout d'un constituant inerte à V et T ctes est sans influence sur l'équilibre chimique.

VI. Equilibre de changement d'état d'un corps pur

□ On considère un corps A qui subit un changement d'état, qui peut être la fusion, la vaporisation, la sublimation, etc ..., i.e



□ D'une façon générale, quand deux phases a et b d'une mole d'un corps pur coexistent en équilibre, on a :

VI. Equilibre de changement d'état d'un corps pur (suite)

$$X_a \xrightleftharpoons{\quad} X_b \Rightarrow G_a = G_b \text{ ou } \mu_a = \mu_b.$$

Après perturbation, au nouvel équilibre, on a :

$$G_a + dG_a = G_b + dG_b \Rightarrow dG_a = dG_b.$$

$$\text{Or } dG = VdP - SdT \Rightarrow V_a dP - S_a dT = V_b dP - S_b dT$$

$$\Rightarrow (S_b - S_a)dT = (V_b - V_a)dp$$

$$\Delta S dT = \Delta V dP \quad \Rightarrow \quad \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

VI. Equilibre de changement d'état d'un corps pur (suite)

□ Par ailleurs $\Delta S = S_b - S_a = \frac{\Delta H_{a \rightarrow b}}{T_{a \rightarrow b}}$. ainsi pour le changement d'effet, on a:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{a \rightarrow b}}{T_{a \rightarrow b} \cdot \Delta V} \Rightarrow \boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V}} \quad \text{C'est la relation de CLAPEYRON.}$$

VI. Equilibre de changement d'état d'un corps pur (suite)

Remarque : Si le changement d'état fait intervenir une phase gazeuse, on admettra toujours que

$$V_{gaz} \gg V_{liquide} \quad \text{et} \quad V_{gaz} \gg V_{solide}.$$

$$\Rightarrow \Delta V = V_b - V_a \approx V_{gaz}.$$

VI. Equilibre de changement d'état d'un corps pur (suite)

□ Le gaz étant supposé parfait, on a : $PV_{gaz} = RT$

$$\Rightarrow V_{gaz} = \frac{RT}{P} \Rightarrow \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H}{T \Delta V} = \frac{\Delta H}{T \cdot V_{gaz}} = \frac{\Delta H}{T \frac{RT}{P}} = \frac{\Delta H \cdot P}{RT^2}$$

$$\Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H \cdot P}{RT^2} \Rightarrow \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H}{RT^2} dT \Rightarrow d \ln P = \frac{\Delta H}{RT^2} dT$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}}$$

VI. Equilibre de changement d'état d'un corps pur (suite)

- Ainsi pour tout changement d'état faisant intervenir une phase gazeuse, la relation de CLAPEYRON est égale à celle de VANT'HOFF.
- Exemple cas de l'eau.