

République Algérienne démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Mustapha Stambouli de Mascara
Faculté des sciences et technologie
Département du Tronc Commun Sciences et Techniques



**Polycopié de cours Thermodynamique
(Chimie II)**

Proposé par :

Dr Khelloul Nawel

Maitre de Conférences B au Département du Tronc Commun ST

Ce cours est destiné aux étudiants de première année LMD sciences et techniques.

Année universitaire 2020/2021

Avant-Propos

Ce polycopié de chimie 2 (thermodynamique) que je présente, est plus spécialement s'adresse aux étudiants de première année LMD tronc Commun Sciences et Technologie ainsi qu'aux étudiants de première année LMD Sciences de la Matière.

Ce travail est accompagné par des exemples et des exercices corrigés.

Chaque chapitre a été préparé et structuré d'une manière simplifiée afin de faciliter la compréhension et permettre aux étudiants d'acquérir les notions fondamentales en thermodynamique.

Ce manuscrit est réparti en six chapitres :

- Le premier chapitre comporte des généralités sur la thermodynamique avec un rappel mathématique, et quelques définitions sur la quantité de chaleur et le travail.
- Le deuxième chapitre présente le premier principe de la thermodynamique.
- Le troisième chapitre montre les applications du premier principe en thermochimie et quelques notions sur l'enthalpie.
- Le quatrième chapitre illustre les bases fondamentales du second principe de la thermodynamique.
- Le cinquième chapitre a été consacré pour définir et faciliter la compréhension des notions importantes sur le troisième principe de la thermodynamique et ces applications tel que les notions et les différentes expressions de l'entropie.
- Le sixième chapitre est réservé à la thermochimie avec une partie consacrée à l'enthalpie libre et les équilibres chimiques.

Il est possible que cette première version comporte quelques imperfections, je serais reconnaissante à tous ceux qui me feraient part de leurs remarques et suggestions.

Cette présentation résulte de la lecture de nombreux ouvrages et documents dont la plupart ne sont pas cités dans la bibliographie.

Sommaire

| | |
|--|-----------|
| Avant-Propos | i |
| Sommaire | ii |
| Liste des abréviations et symboles | vi |
| Chapitre I : Généralités sur la Thermodynamique | |
| 1. Introduction | 1 |
| 2. Définitions de base..... | 1 |
| 2.1 Définitions d'un système thermodynamique..... | 1 |
| 2.2 Les différents types de système..... | 1 |
| 2.3 État d'un système..... | 1 |
| 2.4 Les types de paramètres d'état | 2 |
| 2.5 Equation d'état | 2 |
| 2.6 Fonction d'état : | 2 |
| 2.7 Etat d'équilibre d'un système : | 3 |
| 2.8 Evolution d'un système..... | 3 |
| 3. Les gaz parfaits..... | 4 |
| 3.1 Relations particulières entre variables d'état | 4 |
| 3.1.1 Loi de Boyle-Mariotte : Relation (P, V)..... | 4 |
| 3.1.2 Loi de Charle | 4 |
| 3.1.3 Loi de L. Gay-Lussac | 5 |
| 3.1.4 Loi d'Avogadro : | 5 |
| 3.2 Equation d'état des gaz parfaits | 5 |
| 3.3 Mélange des gaz parfait : | 5 |
| 3.4 Diagramme de Clapeyron | 6 |
| 4. Gaz réels | 7 |
| 5. Notion de température | 7 |
| Chapitre II : Le premier principe de la thermodynamique | |
| 1. Introduction | 10 |
| 2. Notions de travail et de chaleur..... | 10 |
| 2.1 Travail mécanique W (travail des forces de pression) | 10 |

| | | |
|--|---|-----------|
| 2.1.1 | Calcul du travail pour différentes transformations | 11 |
| 2.1.2 | Travail réversible | 12 |
| 2.1.3 | Travail irréversible | 12 |
| 2.2 | Notions de chaleur | 12 |
| 2.3 | Chaleur latente de changement d'état | 13 |
| 2.3.1 | Notion de bilan calorifique : | 14 |
| 2.4 | Calorimètre : | 16 |
| 3. | L'énergie interne U | 17 |
| 3.1 | Notion de conservation de l'énergie | 17 |
| 4. | Le 1^{er} principe de la thermodynamique..... | 18 |
| 4.1 | Expression générale du premier principe de la thermodynamique..... | 18 |
| 5. | Enoncée du premier principe de la thermodynamique : | 18 |
| 6. | Applications du premier principe aux gaz parfaits..... | 20 |
| 6.1 | Energie interne d'un gaz parfait..... | 20 |
| 6.1.1 | La première loi de joule..... | 20 |
| 7. | La fonction enthalpie H | 21 |
| 7.1 | Deuxième loi de Joule : | 21 |
| 7.2 | Relation entre ΔH et ΔU pour un gaz parfait | 22 |
| 7.3 | Relation de Mayer..... | 22 |
| 7.4 | Transformation adiabatique d'un gaz parfait | 22 |
| 7.5 | Travail lors d'une Transformation Adiabatique (Réversible) d'un Gaz Parfait : | 23 |
| 7.6 | Représentation Graphique Des Transformations Des Gaz Parfaits : | 24 |
| Chapitre III : Applications du premier principe de la thermodynamique à la thermochimie | | |
| 1. | Introduction | 25 |
| 2. | Réaction chimique | 25 |
| 2.1 | Chaleur d'une réaction chimique : | 25 |
| 2.2 | Etat standard d'un corps pur : | 26 |
| 3. | Enthalpie standard de réaction | 26 |
| 3.1 | Détermination de l'enthalpie standard d'une réaction chimique..... | 26 |
| 3.2 | Loi de HESS | 27 |

| | | |
|-----|--|----|
| 3.3 | Enthalpie standard de formation d'un composé..... | 29 |
| 3.4 | Détermination des enthalpies standards de réaction ΔH_R° à partir des enthalpies standard de formation ΔH_f° . | 29 |

4. Détermination de l'enthalpie de la réaction à partir des énergies de formation des liaisons. 31

| | | |
|-----|-------------------------|----|
| 4.1 | Liaison chimique..... | 31 |
| 4.2 | Energie de liaison..... | 31 |

5. Calcul de l'enthalpie de réaction à partir des énergies de liaisons: 31

6. Variation de l'enthalpie de La réaction avec la température :..... 32

| | | |
|-----|--|----|
| 6.1 | Calcul des chaleurs de réaction à différentes températures (Loi de Kirchhoff) :..... | 32 |
|-----|--|----|

Chapitre IV : Le second principe de la thermodynamique

1. Introduction 35

2. Enoncé du second principe de la thermodynamique : 35

3. Expression différentielle de l'entropie..... 37

| | | |
|-----|--|----|
| 3.1 | Interprétation statistique de l'entropie | 38 |
| 3.2 | Enoncé de Clausius | 38 |
| 3.3 | Enonce de Kelvin..... | 38 |

4. Variation de l'entropie avec la température $S=S(T)$ sans changement de phase. 39

5. Entropie du gaz parfait..... 39

6. Calcul de la variation d'entropie de changement de phase des corps purs: 40

7. Calcul de la variation d'entropie lors d'un chauffage d'un corps pur 40

8. L'entropie des solides et des liquides 41

| | | |
|-----|---|----|
| 8.1 | Calcul de la variation d'entropie de mélange des corps pur :..... | 41 |
|-----|---|----|

9. Nouvelles expressions de l'entropie pour les gaz parfaits..... 41

Chapitre V : Le troisième principe de la thermodynamique

1. Enoncé du troisième principe de la Thermodynamique 44

2. Entropie molaire absolue..... 44

| | | |
|-----|--|----|
| 2.1 | Calcul de l'entropie molaire absolue d'un corps donné (ou entropie molaire standard S°). | 44 |
|-----|--|----|

3. Calcul de la variation d'entropie absolu lors d'une réaction chimique..... 45

| | |
|---|--------------|
| 4. Variation de ΔS_r° avec la température | 45 |
| Chapitre VI : L'enthalpie libres et Les équilibres chimiques | |
| 1. Introduction | 46 |
| 2. L'enthalpie libre G | 46 |
| 2.1 Sens physique de l'enthalpie libre ou potentiel thermodynamique | 46 |
| 2.2 Conditions d'évolution d'un système..... | 46 |
| 3. Calcul de la variation de l'enthalpie libre d'une réaction chimique..... | 47 |
| 3.1 Variation de l'enthalpie libre molaire d'un corps pur avec la température et la pression..... | 47 |
| 4. Cas général. L'activité..... | 49 |
| 5. L'enthalpie libre standard de formation | 49 |
| 5.1 Calcul de l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$ à $T = \text{cte}$ | 49 |
| 5.2 Energie d'Helmutz | 50 |
| 5.3 Relation entre G et F : | 50 |
| 6. Condition de l'équilibre thermodynamique..... | 50 |
| 7. Loi d'équilibre, Constante d'équilibre | 50 |
| 7.1 Constante d'équilibre en phase gazeuse : | 51 |
| 7.2 Variation de k_p en fonction de : | 51 |
| 7.2.1 Température..... | 51 |
| 7.2.2 Pression..... | 52 |
| 8. Coefficients ou degré de dissociation en phase homogènes : | 52 |
| 9. Avancement d'une réaction chimique (ζ)..... | 54 |
| 10. Effet d'un gaz inerte..... | 55 |
| Exercices de TD | |
| Références Bibliographiques | 65 |
| Annexe | 66 |

Liste des abréviations et symboles

c : Chaleur thermique molaire J/mol.K
 c_m : Chaleur thermique massique J/g.K
 c_p : Chaleur thermique molaire à pression constante J/mol.K
 c_v : Chaleur thermique molaire à volume constant J/mol.K
 $c_{m,p}$: Chaleur thermique massique à pression constant J/g.K
 C : Capacité calorifique J/K
 C_p : Capacité calorifique molaire a pression constante J/K
 C_v : Capacité calorifique molaire a volume constant J/K
 G : Enthalpie libre J
 H : Enthalpie J
 m : masse g
 n : Nombre de moles mol
 P : La pression Pa
 P_i : La pression partielle Pa
 Q : La quantité de chaleur Joule
 R : Constante des gaz parfaits
 S : Entropie J/K
 T : Température K
 U : Energie interne J
 V : volume
 α : Coefficient de dilatation isobare K⁻¹
 x_i : La fraction molaire du constituant i
 M_i : La masse molaire du constituant i g/mol
 m_i : La masse du constituant i g
 P_i : La pression partielle du constituant i bar
 V_i : Le volume du constituant i L
 $W_{\text{rév}}$: Le travail réversible Joule
 $W_{\text{irréversible}}$: Le travail irréversible Joule
 Q_p : La quantité de chaleur à pression constante Joule
 Q_v : La quantité de chaleur à volume constant Joule
 L_v : Chaleur latente de vaporisation J/K
 P_{ext} : Pression externe bar
 Ω : Facteur d'ordre ou désordre
 Q_f : Quantité de chaleur de la source froide Joule
 Q_c : Quantité de chaleur de la source chaude Joule.

Chapitre I : Généralités sur la Thermodynamique

1. Introduction

Le mot thermodynamique est d'origine grec, il est composé de deux parties : « thermo » qui signifie chaleur et « dynamique » qui signifie travail ou mouvement.

La thermodynamique est une science qui naît à la fin du **17^{ème} siècle** avec la découverte de la machine à vapeur. Son but est d'étudier les différentes formes d'énergies et les possibilités de conversion entre elles.

On distingue deux aspects différents :

- ❖ La thermodynamique macroscopique ou la thermodynamique classique.

Elle s'intéresse à l'aspect énergétique macroscopique indépendamment des modèles moléculaires.

- ❖ La thermodynamique microscopique ou la thermodynamique statistique.

Elle est définie comme étant la relation entre les propriétés moléculaires et les propriétés macroscopiques du système.

2. Définitions de base

2.1 Définitions d'un système thermodynamique

Un système thermodynamique est défini comme étant un corps ou ensemble de corps macroscopiques de masse déterminée et délimitée dans l'espace par une surface qui peut être réelle (paroi) ou fictive (zone géométrique) au sein de laquelle s'effectue la transformation étudiée, les autres parties de l'espace constituent le milieu extérieur.

Convention de signe

Le signe plus (+) implique que le système reçoit du milieu extérieur.

Le signe moins (-) implique que le système fournit au milieu extérieur.

2.2 Les différents types de système

Il existe trois types de systèmes

- Système fermé* : il n'échange pas de la matière avec le milieu extérieur (il peut échanger de l'énergie avec l'extérieur). (Exemple Piles électriques)
- Système ouvert* : il peut échanger de la matière et de l'énergie avec le milieu extérieur. (Exemple Être vivant)
- Système isolé* : il n'échange ni de la matière ni de l'énergie avec le milieu extérieur. (Exemple Calorimètre)

2.3 État d'un système

Une transformation correspond au passage d'un système d'un état dit « initial » vers un autre état dit « final ». L'état d'un système est caractérisé à un instant donné par un ensemble de variables macroscopiques appelées « variables d'état ».

La variable d'état est une grandeur qui caractérise l'état macroscopique d'un système thermodynamique donné, sa modification entraîne une évolution du système thermodynamique.

Chapitre I : Généralités sur la Thermodynamique

Exemple : la pression, la température, le volume, la concentration, la masse volumique, le nombre de mole, la pression partielle.

2.4 Les types de paramètres d'état

Une variable d'état est toujours une grandeur physique scalaire. Il s'agit soit de :

- a. *Les variables extensives* : elles sont proportionnelles à la quantité de la matière. Elles sont additives et multiplicatives.

Exemple : la masse, le volume.

- b. *Les variables intensives* : elles sont des variables indépendantes de la quantité de la matière et non additives.

Exemple : la température, la concentration, la masse volumique.

2.5 Equation d'état

Tout système thermodynamique est caractérisé par une équation d'état qui dépend des paramètres d'état.

A titre d'exemple, l'équation d'état d'un gaz parfait est : $PV = nRT$

Cette équation s'écrit sous la forme :

$$f(P, V_m, T) = 0 \text{ Avec } n = \frac{V}{V_m}; V_m: \text{ Volume molaire (L/mole)}$$

2.6 Fonction d'état :

On appelle fonction d'état, toute grandeur F dont la valeur est fixée par ses variables d'état (x, y, z, \dots) et dont la variation dépend uniquement de son état initial et son état final. Ce sont des grandeurs indirectes, qui se déterminent à partir des variables d'état, elles ne sont pas mesurables directement elles sont indépendantes du chemin suivi au cours de son évolution.

A titre d'exemple : on peut citer les fonctions suivantes : *l'énergie interne, l'enthalpie et l'entropie.*

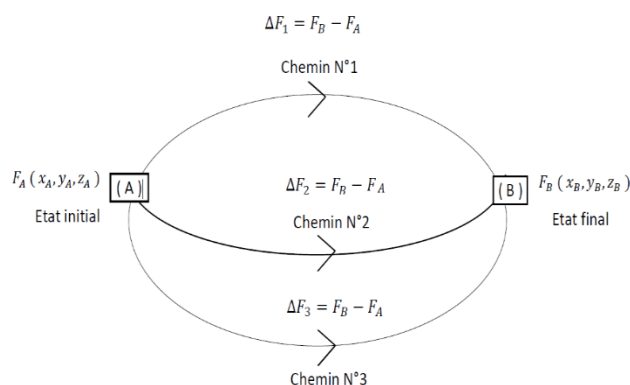


Figure I.1 : Représentation simplifiée de la définition d'une fonction d'état

Chapitre I : Généralités sur la Thermodynamique

2.7 Etat d'équilibre d'un système :

Un système est dans un état d'équilibre, lorsque toutes ses variables d'états restent constantes au cours du temps, et qu'il n'existe aucun transfert de matière et d'énergie. Donc le système se trouve dans un état d'équilibre.

- ❖ *Équilibre mécanique* : les résultantes des forces s'exerçant sur le système sont nulles.
- ❖ *Équilibre thermique* : la température du système est uniforme
- ❖ *Équilibre chimique* : dans le cas d'un système chimique, il faut ajouter la condition d'équilibre chimique c.à.d. la composition ($x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$) du système est uniforme.

2.8 Evolution d'un système

Sous l'influence d'échanges ou transfert d'énergie entre le système et le milieu extérieur, le système évolue et les variables d'état du système sont modifiées. On dit que le système se transforme ou change d'état en passant d'un état d'équilibre initial (1) à un autre état d'équilibre final (2) s'accompagne de modifications d'une ou plusieurs variables d'état d'où un échange d'énergie sous forme de chaleur **Q** et de travail **W** avec le milieu extérieur, On distingue plusieurs types de transformations :

- ✚ *Transformation isotherme* : Transformation qui s'effectue à température constante $T_1 = T_2$
- ✚ *Transformation isobare* : la pression du système reste constante au cours de la transformation. (Pression de l'état finale P_1 est égale à la pression initiale P_2)
- ✚ *Transformation isochore* : le volume du système reste constant au cours de la transformation. Dans cette transformation le travail des forces de pressions échangée entre le système et le milieu extérieur est nul (**W = 0**)
- ✚ *Transformation adiabatique* : Est une transformation qui s'effectue sans échange de chaleur avec le milieu extérieur (**Q = 0**)
- ✚ *Transformation cyclique* : Une transformation est dite cyclique s'il y a retour à l'état initial à la fin de la transformation. C'est à dire l'état final est identique à l'état initial $T_1 = T_2$; $P_1 = P_2$; $V_1 = V_2$
- ✚ *Transformation monotherme* : la température du milieu extérieur reste constante au cours de la transformation.
- ✚ *Transformation infinitésimale* : lorsque les états d'équilibre initial et final sont infiniment proches est dite une transformation infinitésimale
- ✚ *Transformation réversible* : une transformation est dite réversible lorsqu'elle peut être effectuée dans un sens et dans le sens opposé ($B \rightarrow A$, $A \rightarrow B$). La transformation réversible est une transformation lente et idéale (exemple ébullition de l'eau).
- ✚ *Transformation irréversible* : C'est une transformation qui ne peut passer par des états d'équilibre, elle est rapide (brutale), réelle et elle correspond aux transformations spontanées naturelles qui ne peuvent être inversées sans intervention de l'extérieur (exemple : l'explosion).

Chapitre I : Généralités sur la Thermodynamique

3. Les gaz parfaits

Un gaz parfait est un gaz réel soumis à de faible pression sous une température ambiante.

Dans ce cas, les particules du gaz sont suffisamment éloignées les unes des autres pour pouvoir négliger les interactions électrostatiques qui dépendent de la nature physico-chimique du gaz.

3.1 Relations particulières entre variables d'état

3.1.1 Loi de Boyle-Mariotte : Relation (P, V)

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

A température constante, la pression P d'une masse donnée m de gaz est inversement proportionnelle à son volume V.

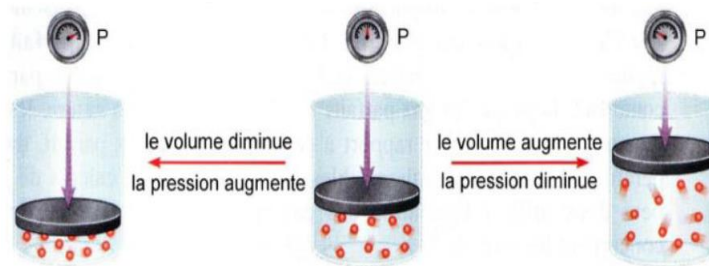


Figure I.2 Expérience de Boyle et Mariotte

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

$$P \cdot V = \text{cste}$$

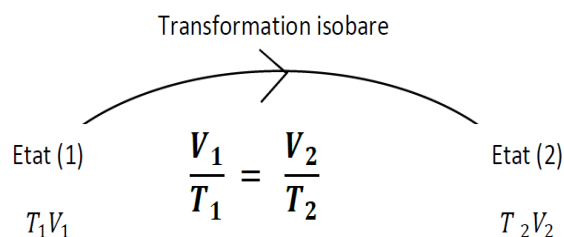
Eq I.1

3.1.2 Loi de Charle

En 1800, Charle ont prouvé que ; à pression constante et lorsque le nombre de moles est constant, le volume varie linéairement avec la température :

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

Eq I.2

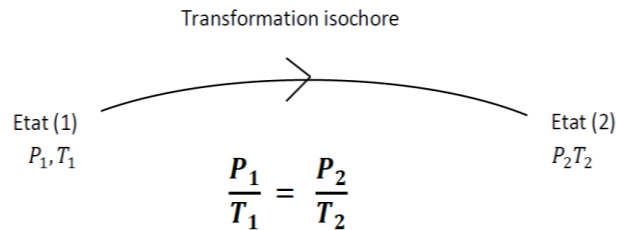


Chapitre I : Généralités sur la Thermodynamique

3.1.3 Loi de L. Gay-Lussac

Lorsque le nombre de mole est constant et à volume constant, la pression varie linéairement avec la température : $\frac{P}{T} = \text{cste}$ la pression P du gaz est directement proportionnelle à sa température absolue T

$$\frac{P}{T} = \text{cste} \quad \text{Eq I.3}$$



3.1.4 Loi d'Avogadro :

Cette loi a été développée comme hypothèse en 1811 par Amedeo Avogadro, et énoncée en 1814 par André-Marie Ampère. Pour le même nombre de moles, de différents gaz occupe le même volume dans les conditions identiques de pressions et de température « le volume d'un gaz dépend des conditions opératoire T et P et indépendant de la taille de la molécule » Une mole d'un gaz parfait occupe dans les conditions normales un volume de 22.4 litres.

- ❖ Conditions normales : les conditions normales sont caractérisées par P=1 atm et T=273 K (0°C).
- ❖ Conditions standards : les conditions standard sont caractérisées par P=1 atm et T=298 K (25°C).

3.2 Equation d'état des gaz parfaits

Pour aboutir à l'équation des gaz parfait en combinant les lois de Boyle-Mariotte et de Charles, La loi des gaz parfaits s'écrit :

$$PV = nRT \quad \text{Eq I.4}$$

3.3 Mélange des gaz parfait :

Considérons un mélange gazeux constitué d'espèces chimiques gazeuses différentes à la température T, occupant un volume total V_{tot} , sous une pression totale P_{tot} . Le mélange est un gaz parfait :

$$P_{tot}V_{tot} = n_{tot}RT \quad \text{Eq I.5}$$

Plusieurs grandeurs peuvent être définit :

- a. Loi de conservation de la masse :

Nombre de moles de mélange = nombre de mole de gaz A + nombre de mole de gaz B

$$n_{tot} = \sum n_i \quad \text{Eq I.6}$$

Chapitre I : Généralités sur la Thermodynamique

b. La fraction molaire X_i

La fraction molaire x_i est le rapport du nombre de moles du constituant i par le nombre total de moles du mélange.

$$X_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad \text{Eq I.7}$$

Avec : $\sum n_i = 1$

c. La pression partielle (Loi de Dalton)

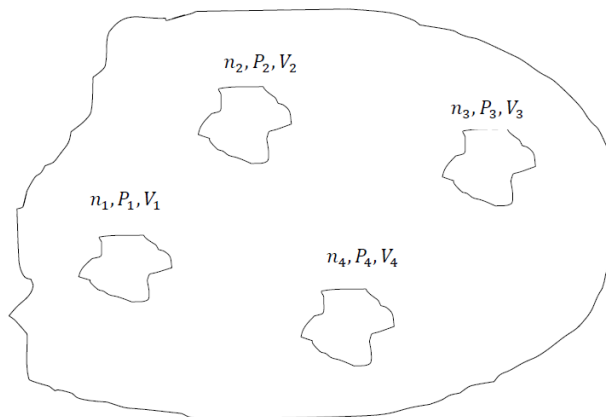
La pression partielle P_i du constituant i du mélange est la pression qui s'exerce lorsque tous les autres gaz sont éliminés du mélange, le volume et la température étant les mêmes.

La pression partielle du constituant i en phase gazeuse est égal au produit de la pression du mélange par la fraction molaire x_i de ce gaz

$$P_i = X_i P_{tot} \quad \text{Eq I.8}$$

Le volume d'un mélange de gaz parfaits est égal à la somme de leurs volumes partielles :

$$V_{tot} = \sum V_i \quad \text{Eq I.9}$$



3.4 Diagramme de Clapeyron

Ce diagramme représente l'évolution des transformations (représenter l'état d'un gaz). C'est une représentation graphique simple de la pression en fonction du volume $P = f(V)$

Chapitre I : Généralités sur la Thermodynamique

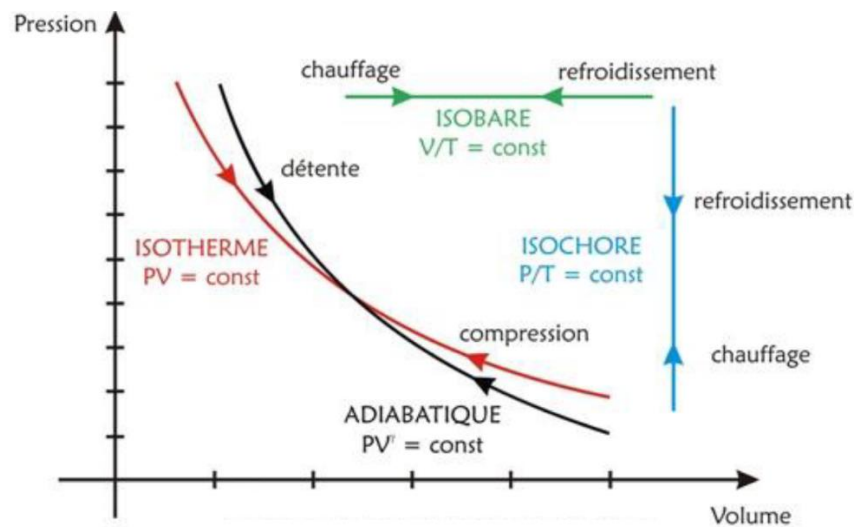


Figure I.3: diagramme de Clapeyron

4. Gaz réels

C'est un gaz qui est soumis à de forte pression d'où la présence de collision moléculaire.

Les équations d'état des gaz réels sont donc plus complexes, on cite dans ce cours l'équation de **Van der Waals**.

Le modèle de **Van der Waals** tient compte des interactions et répulsions entre les molécules. L'équation d'état du gaz s'écrit sous la forme :

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad \text{Eq I.10}$$

Avec : **a** et **b** sont des constantes caractéristiques de chaque gaz souvent exprimées respectivement en ($\text{bar} \cdot \text{m}^6 / \text{kmol}^2$) et ($\text{m}^3 / \text{k mol}$) ou ($\text{bar} \cdot \text{L}^2 / \text{mol}^2$) et (l/mol).

- ❖ Le terme $\frac{a}{V^2}$ rend compte d'une pression interne (ou moléculaire) due aux forces d'attraction entre les molécules, la pression totale est donc égale à la somme de la pression cinétique P et de cette pression interne $\frac{n^2 a}{V^2}$
- ❖ **b** est le covolume qui traduit la réalité du volume de la molécule alors que V est le volume de l'enceinte.

5. Notion de température

La température, notée T , est une grandeur macroscopique qui mesure le degré de chaleur d'un système. A l'échelle microscopique, elle représente l'agitation « mouvement » des molécules, des atomes dans le système considéré. A l'échelle microscopique La température est liée à la variation de la vitesse des molécules. Plus la température d'une substance est élevée et plus la vitesse des molécules est grande. Lorsqu'on observe deux objets : celui dont la température est la plus élevée est le plus chaud : les molécules qui composent l'objet le plus chaud se déplaceront plus vite que celles qui constituent l'objet le plus froid.

Chapitre I : Généralités sur la Thermodynamique

À la température 0 K (**Zéro absolu à -273°C**), les atomes et les molécules qui constituent la matière sont figées.

La température est mesurée au moyen d'un thermomètre selon une échelle prédéfinie.

Il existe différents types de thermomètres utilisés dans la pratique, ci-dessous quelques exemples les plus utilisés :

- ♣ Les thermomètres à mercure.
- ♣ Les résistances de platine utilisables entre de 200 à 630°C.
- ♣ Les thermocouples basés sur l'effet SEEBECK de 600 à 1300°C.
- ♣ Les résistances à semi-conducteurs en Germanium (Ge) pour $T < 77$ K

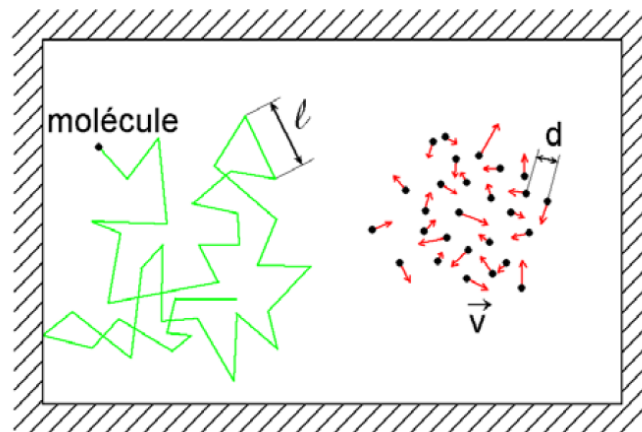


Figure I.4: Phénomène d'agitation thermique (Mouvement des molécules).

A. Echelle de température

Une échelle de température est une relation mathématique liant la température à la grandeur thermométrique x , t et x doivent varier dans le même sens. Ils existent plusieurs échelles :

a. Echelle centésimale

Appelé aussi degré Celsius, notée °C, est la centième partie de la distance entre le terme de la glace fondante et celui de l'eau bouillante sous la pression atmosphérique normale.

Soit :

- 2 points fixes : 0° glace fondante, 100° eau bouillante
- 1 relation linéaire $T = ax + b$

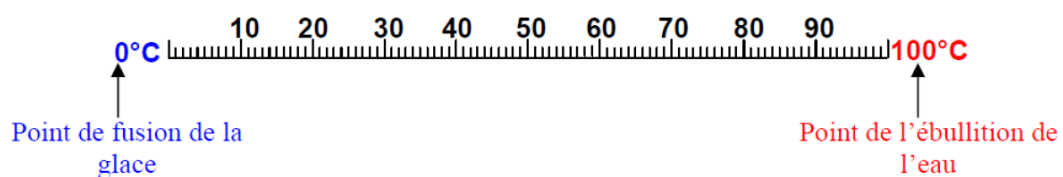


Figure I.5: Echelle Celsius

Chapitre I : Généralités sur la Thermodynamique

b. Echelle Fahrenheit :

Notée °F, Sur cette échelle la température de fusion et ébullition de l'eau sous la pression atmosphérique est respectivement 32°F et 212 °F. La relation qui lie les températures exprimées en degrés Celsius et en degrés Fahrenheit est donnée par l'expression :

$$T(^{\circ}\text{F}) = 32 + 1.8T(^{\circ}\text{C}).$$

$$T(^{\circ}\text{F}) = 1,8. T(\text{K}) - 460.3$$

c. Echelle Kelvin :

C'est l'échelle universelle appelé aussi le degré absolue, notée °K, « unité SI de température ». La relation entre l'échelle Kelvin et l'échelle Celsius est donnée par la relation :

$$T(^{\circ}\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273.15.$$

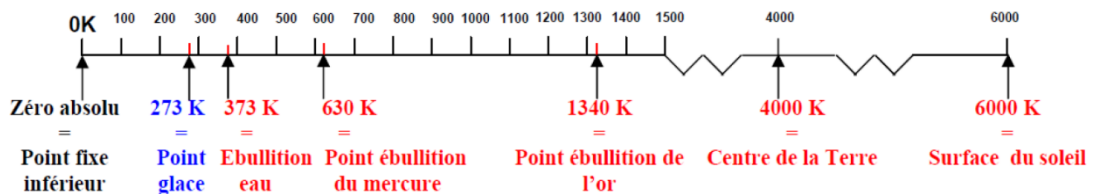


Figure I.6: Echelle kelvin.

a. Remarque

Depuis 1967, les scientifiques ont adopté le symbole de la température comme K et non pas °K.

Chapitre II : Le premier principe de la thermodynamique

1. Introduction

La chaleur et le travail sont les deux formes dont l'énergie peut être transférée d'un système vers le milieu extérieur et vice versa. Dans ce cours, seuls les échanges sous forme de chaleur et de travail mécanique seront pris en considération

2. Notions de travail et de chaleur

2.1 Travail mécanique W (travail des forces de pression)

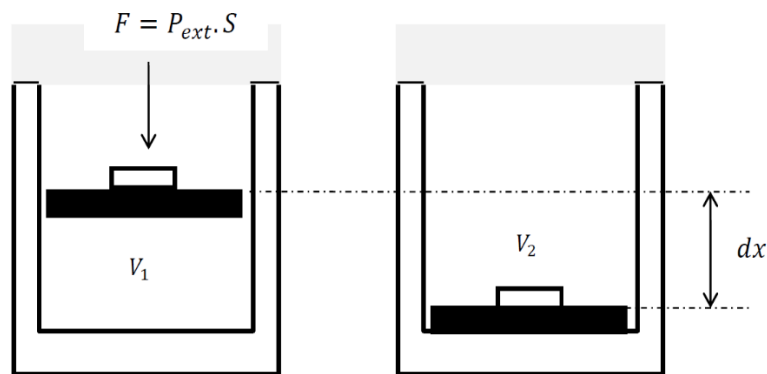
Le travail est une autre forme d'énergie (énergie mécanique). Le travail résulte d'une variation de volume du système déformable (non rigide), il est considéré comme l'énergie produite par le déplacement d'un objet soumis à une force. W n'est pas une fonction d'état il y a un travail fourni par le système, tel est le cas dans un moteur à combustion interne. Une valeur **positive** pour le travail indique que le travail est **reçu** par le système, par contre, une valeur **négative** indique que le travail est **fourni** par le système au milieu extérieur.

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

$$P = \frac{F}{S} \quad \text{Eq II.1}$$

Considérons un gaz contenu dans un cylindre fermé par un piston. Appliquons une force de pression sur le piston.

- a) Supposons que le piston subit un déplacement dx tel que le volume du gaz diminue (le gaz subit une compression)



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

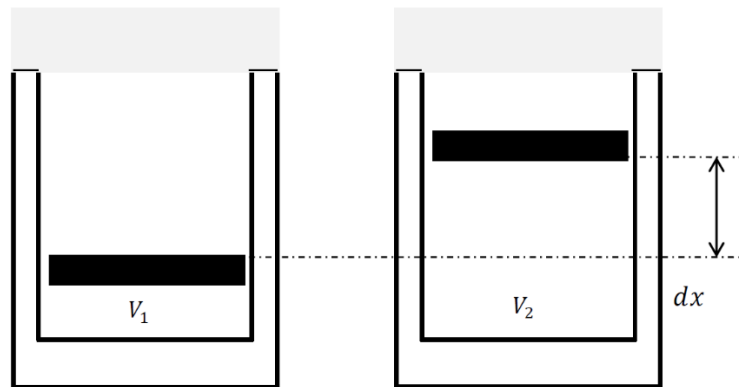
$$dW = F \cdot dx = P \cdot S \cdot dx = P \cdot S \frac{dV}{S} = P \cdot dV$$

Par convention le travail reçu $W > 0$, et pour une compression $dV < 0$

D'où le signe (-) et $dW = -P_{ext} \cdot dV$

- b) Envisageons le cas contraire : c à d le gaz subit une détente.

Chapitre II : Le premier principe de la thermodynamique



$$dW = F \cdot dx = P \cdot dV$$

Par convention W fournit par le système est <0 et pour une détente $dV > 0$ d'où le signe (-).

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

$$W_{12} = - \int_1^2 P dV \quad \text{Eq II.2}$$

2.1.1 Calcul du travail pour différentes transformations

On distingue plusieurs types de transformation, où on peut à chaque fois calculer le travail reçu ou cédé par le système lors de ces évolutions :

- Transformation isobare ($P = \text{cste}$)

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

$$W_{12} = -P(V_2 - V_1) \quad \text{Eq II.3}$$

- Transformation isotherme ($T = \text{cste}$)

$$P \neq \text{constante} ; \text{gaz parfait: } PV = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{V}$$

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

$$W_{12} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{Eq II.4}$$

$$\text{On a: } P_1 V_2 = nRT_1$$

$$P_2 V_2 = nRT_2$$

$$\Rightarrow \frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1}$$

Donc

Chapitre II : Le premier principe de la thermodynamique

$$W_{12} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad \text{Eq II.5}$$

➤ Transformation isochore ($V=\text{cst}$)

Pas de variation de volume, donc $dV = 0$

$$W_{12} = - \int_1^2 P dV = 0 \quad \text{Eq II.6}$$

2.1.2 Travail réversible

Soit un gaz parfait contenu dans un cylindre fermé par un piston. On suppose que les parois du cylindre et du piston sont infiniment perméables à la chaleur de manière que les transformations étudiées soient isothermes. Les conditions initiales sont $P_i; V_i; T_i$. On comprime le gaz de manière **réversible** de P_i à P_f .

Le travail échangé au cours de l'opération est

$$W_{réversible} = \int -P dV = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Donc pour les transformations réversibles isothermes :

$$W_{réversible} = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i} \quad \text{Eq II.7}$$

2.1.3 Travail irréversible

Pour les transformations irréversibles qui sont des transformations rapides et spontanées : $P \neq P_{\text{ext}}$, le travail est donné par l'équation suivante :

$$W_{\text{irré}} = - \int P dV = -P_{\text{ext}}(V_2 - V_1) \quad \text{Eq II.8}$$

Remarque : le travail n'est pas une fonction d'état ; il dépend aussi du chemin suivi.

2.2 Notions de chaleur

La chaleur est une forme d'énergie noté Q Lorsque le système échange de la chaleur (énergie calorifique) avec le milieu extérieur, cette chaleur provoque une variation de la température ou un changement de son état physique. À l'échelle microscopique sous forme désordonnée par agitation moléculaire (c'est-à-dire par choc entre les molécules en mouvement.

- ♣ Elle s'écoule toujours d'une source chaude vers une source froide.
- ♣ La chaleur n'est pas une fonction d'état, c'est-à-dire dépend du chemin suivi.

La quantité de chaleur Q est proportionnel à la différence de température entre le milieu le plus chaud et le milieu ayant la température la plus basse. La quantité de chaleur transmise pendant une transformation entre deux états d'équilibre (états 1 et 2) est notée par Q_{12} . Elle est positive quand le système la **reçoit** et elle est négative quand le système la **perdre**. Elle est exprimée en joule [J] ou [kcal].

A. Chaleur massique ou molaire d'un corps pur :

Chapitre II : Le premier principe de la thermodynamique

La chaleur massique ou molaire, notée c , est une propriété physique des corps purs, est définie comme étant l'énergie calorifique nécessaire à l'unité de masse (1g) ou à une mole d'un corps pur pour élever sa température de 1 degré.

[c] : $\text{cal g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ou $\text{cal mol}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ Ou $\text{J.kg}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ou $\text{J.mol}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

- **Cas des corps purs à l'état gazeux :** Pour le cas d'un état gazeux on définit la chaleur massique à pression constante notée c_p et la chaleur massique à volume constant notée c_v avec $c_p \neq c_v$
- **Cas des corps purs à l'état liquides ou solides :**

$$c_v \approx c_p = c$$

B. Capacité calorifique :

La capacité calorifique ou thermique, notée C , d'un corps pur est définie comme étant le produit de sa chaleur massique (chaleur molaire) par sa masse (nombre de mole).

$$C = mc_m = nc \quad \text{Eq II.9}$$

n : Nombre de mole du corps pur (mole)

m : Masse du corp pur (g)

c : chaleur molaire (J/mole.k)

c_m ; Chaleur massique (J/g.K)

La quantité de chaleur échangée est proportionnelle à l'écart de température provoqué (ΔT) et à sa masse (m). La quantité de chaleur est exprimée par la relation :

$$dQ = m \cdot c \cdot dT \quad Q = \int_{T_i}^{T_f} m \cdot c \cdot dT$$

$$dQ = n \cdot c \cdot dT \quad Q = \int_{T_i}^{T_f} n \cdot c \cdot dT$$

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T \quad Q = n \cdot c \cdot \Delta T \quad \text{Eq II.10}$$

2.3 Chaleur latente de changement d'état

L'état physique des corps pur existe sous trois phases : solide, liquide et gazeux.

À 0°C la glace devient liquide et à 100°C l'eau liquide devient gazeuse, donc la chaleur fournie ne sert pas à élever la température, mais à changer l'arrangement des particules qui constituent la matière. Cette dernière provoque des modifications de la structure corpusculaire de la matière. La chaleur fournie appelée la chaleur latente de changement d'état, notée L , qui correspond à la quantité de chaleur nécessaire pour transformer une mole (ou 1 kg) de la matière. Donnée par la relation suivante :

$$Q = n \cdot L \text{ Ou } Q = m \cdot L \quad \text{Eq II.11}$$

Chapitre II : Le premier principe de la thermodynamique

Exprimée en : cal / g ou cal / kg ou encore cal / mol

- $S \rightarrow L$: Chaleur latente de fusion $L_f > 0$
- $L \rightarrow S$: Chaleur latente de solidification $L_s = -L_f$
- $L \rightarrow G$: Chaleur latente de Vaporisation $L_{vap} > 0$
- $G \rightarrow L$: Chaleur latente de Liquéfaction $L_{liq} = -L_{vap}$
- $S \rightarrow G$: Chaleur latente de sublimation $L_{sub} > 0$
- $G \rightarrow S$: Chaleur latente de Condensation $L_{cond} = -L_{sub}$

Le schéma ci-dessous rappelle les différents changements d'états :

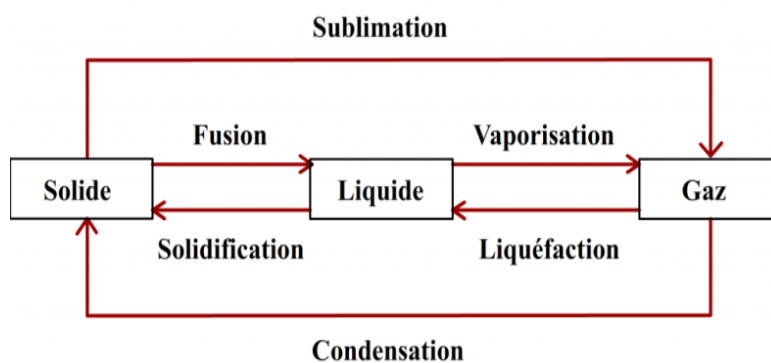


Figure II.1 : les transformations des états de l'eau.

Exemple : fusion de la glace : $H_2O_{(s)} \rightarrow H_2O_{(l)}$

$$L_f = 334 \text{ KJ/Kg} ; L_s = -334 \text{ KJ/Kg}$$

2.3.1 Notion de bilan calorifique :

a. Chauffage d'un corps pur :

Le graphique ci-dessous résume les calculs des quantités de chaleur au cours du chauffage d'un corps pur solide de masse m de température T_1 à la température T_2 :

Sur ce graphe on constate l'existence de cinq domaines.

Domaine 1 de T_1 à T_{fusion} la température augmente, c'est le chauffage de la phase solide.

Domaine 2 présence d'un palier de température à T_{fusion} «T constante » changement de phase du solide au liquide, c'est la fusion (un changement de phase s'effectue à température constante).

Domaine 3 de T_{fusion} à $T_{vaporisation}$ la température augmente de nouveau c'est le chauffage de la phase liquide.

Domaine 4 présente d'un palier de température à $T_{vaporisation}$. Changement de phase du liquide à la vapeur, c'est la vaporisation (un changement de phase s'effectue à température constante).

Chapitre II : Le premier principe de la thermodynamique

Domaine 5 de $T_{vaporisation}$ à T_2 , de nouveau, la température augmente c'est le chauffage de la phase gazeuse.

La quantité de chaleur nécessaire à cette masse pour passer de T_1 à T_2 est :

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5$$

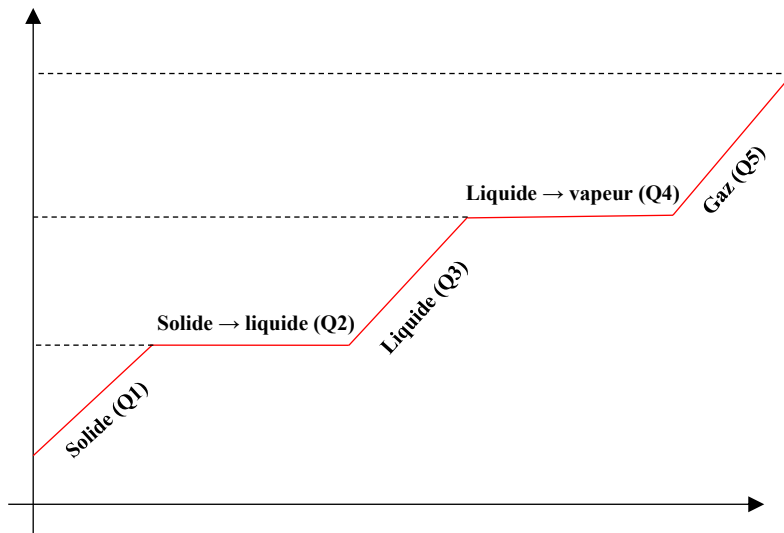
$$Q_1 = \int_{T_1}^{T_2} m \cdot c_{p \text{ solide}} \cdot dT = m \cdot c_{p \text{ solide}} (T_2 - T_1)$$

$$Q_2 = m \cdot L_f$$

$$Q_3 = \int_{T_1}^{T_2} m \cdot c_{p \text{ liquide}} \cdot dT = m \cdot c_{p \text{ liquide}} (T_2 - T_1)$$

$$Q_4 = m \cdot L_v$$

$$Q_5 = \int_{T_1}^{T_2} m \cdot c_{p \text{ gaz}} \cdot dT = m \cdot c_{p \text{ gaz}} (T_2 - T_1)$$

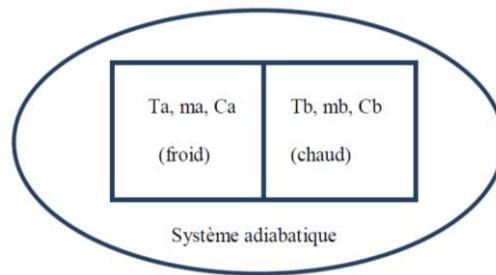


b. Mélange des corps purs :

Soit un mélange de deux corps A et B à des températures différentes T_A et T_B , il y a transfert de chaleur, après un certain temps les deux corps atteindront à l'équilibre thermique, les deux corps sont alors la même température T_{eq} (température d'équilibre). Cette température s'obtient à partir du bilan énergétique des deux systèmes.

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

Chapitre II : Le premier principe de la thermodynamique



Pour n constituant du système non isolé la quantité de chaleur du mélange est calculé par la formule suivante ; $Q = \sum_{i=1}^n Q_i$

Si un système isolé adiabatiquement du milieu extérieur : $Q = 0$

Chaleur cédée par le corps A = Chaleur reçue par le corps B

$$\sum Q = 0$$

$$Q_a + Q_b = 0$$

$$m_a c_a (T_{eq} - T_a) + m_b c_b (T_{eq} - T_b) = 0$$

$$\Rightarrow T_{eq} = \frac{m_a c_a T_a + m_b c_b T_b}{m_a c_a + m_b c_b}$$

Exemple 2 : On mélange 10 g d'eau à 19°C et 30 g d'eau à 60°C. Calculer la température d'équilibre si on considère que le mélange est un système adiabatique.

$$T_{eq} = \frac{m_a T_a + m_b T_b}{m_a + m_b}$$

$$T_{eq} = \frac{10 \cdot 19 + 30 \cdot 60}{19 + 60} = 25,19^\circ\text{C}$$

Remarque : Ce bilan est valable pour un mélange des corps purs sans changement de phase.

2.4 Calorimètre :

Un calorimètre est un instrument permet de mesure de la quantité de chaleur échangée entre deux corps A et B mis en contact entre eux où les propriétés calorifiques du corps A sont connues (corps calorimétrique). Un calorimètre contient un vase calorimétrique où apparaissent la chaleur à mesurer (vase calorimétrique), et une enveloppe protectrice pour minimiser les pertes de chaleur avec l'extérieur.

Chapitre II : Le premier principe de la thermodynamique

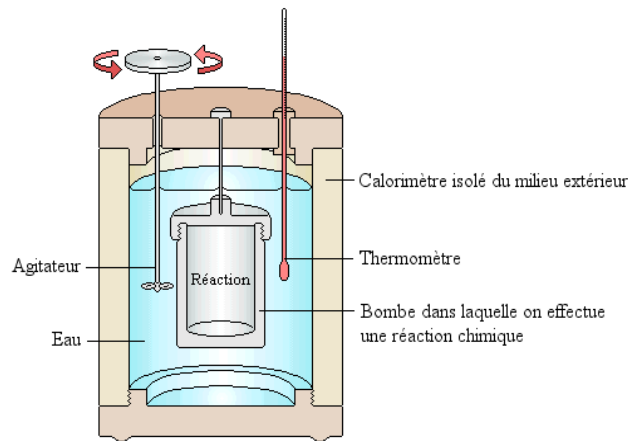


Figure II.2 : Schéma de principe d'un calorimètre.

Exemple : soit deux corps A (eau froide) et B (eau chaude) de températures différentes, $T_B > T_A$ (température du corps B est supérieure à la température du corps A).

$$Q_{\text{eau froide}} + Q_{\text{eau chaude}} + Q_{\text{accessoires}} = 0$$

$$m_B c_B (T_{eq} - T_B) + m_A c_A (T_{eq} - T_A) + m_{Acce} c_{Acce} (T_{eq} - T_A) = 0$$

Posons : $m_{Acce} c_{Acce} = M_{c\text{ eau}}$ avec M désigne la masse d'eau qui absorbera la même quantité de chaleur que les accessoires qu'on appelle valeur en eau du calorimètre. Il en résulte que :

$$(m_A + M)_{c\text{ eau}} (T_{eq} - T_A) + m_B T_B (T_{eq} - T_B) = 0$$

$(m_{\text{eau}} + M)_{c\text{ eau}}$ désigne la capacité calorifique du calorimètre notée C_{cal}

3. L'énergie interne U

Tout système est caractérisé par une énergie interne notée « U », constituée de l'ensemble de toutes les énergies stockées dans la matière sous ses différentes formes. (Σ énergies cinétiques + Σ énergies potentiels). L'énergie interne est une grandeur extensive et additive, est une différentielle totale exacte, elle est souvent exprimée en Joule et ΔU ne dépend pas du chemin suivi par le système entre les deux états 1 et 2. L'énergie interne est une fonction d'état.

3.1 Notion de conservation de l'énergie

L'énergie du système se conserve en cours des transformations du système (c'est-à-dire, ne se dégrade pas).

- ✚ L'énergie du système est *seulement transformée* d'une forme d'énergie en une autre forme (équivalence des formes d'énergie).
- ✚ L'énergie d'un système *isolé* reste constante ($\Delta U = 0$).
- ✚ L'énergie d'un système *non isolé* peut varier par suite d'échange d'énergie (Q , W) avec le milieu extérieur, alors le système évolue d'un état d'équilibre initial (**1**) à un autre état d'équilibre final (**2**) : on dit que le système a subi une transformation.

Chapitre II : Le premier principe de la thermodynamique

✚ La variation d'énergie interne du système en cours d'une transformation est égale à la somme algébrique des énergies échangées $W + Q$.

✚ L'énergie interne du système varie donc pendant la transformation entre l'état (1) et l'état (2) :

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

Le 1^{er} principe de la thermodynamique peut prendre plusieurs formes :

L'énergie totale de tout système thermodynamique fermé est conservative, elle ne peut être ni créée ni détruite » (le premier principe est le principe de la conservation de l'énergie).

L'énergie totale d'un système isolé se conserve, c'ad reste constante.

Au cours d'une transformation d'un système, la variation de l'énergie totale (ΔE_T) est égale à la somme de toutes les quantités d'énergies échangées avec le milieu extérieur.

4.1 Expression générale du premier principe de la thermodynamique.

Le premier principe de la thermodynamique affirme que la variation de l'énergie totale entre deux états **A** et **B** ne dépend que des états A et B et l'échangée de cette énergie entre le système et le milieu extérieur sous forme de travail et de chaleur est constante quel que soit la transformation effectuée.

$$\Delta E = E_B - E_A = (W + Q)_A^B$$

5. Enoncée du premier principe de la thermodynamique :

Premier principe pour un système fermé macroscopiquement au repos :

$$\Delta E = Q + W \quad \text{Eq II.12}$$

$$\Delta E = \Delta E_C + \Delta E_P + \Delta U$$

Avec

- ΔE_C : Variation de l'énergie cinétique du système (mouvement)
- ΔE_P : Variation de l'énergie potentielle du système (position) P
- ΔU : Variation de l'énergie interne du système

Pour un système au repos : ΔE_C et $\Delta E_P = 0$

Il en résulte que : $\Delta U = Q + W$

Donc l'énergie interne U, représente la somme des énergies (cinétique et potentielle) de toutes les particules à l'échelle microscopique, (atomes et ou molécules).

A. Autres énoncés du premier principe :

➤ Principe de conservation :

Pour un système thermodynamique macroscopiquement au repos, nous avons :

$$\begin{aligned} \Delta U = 0 &= U_1 = U_2 \\ \Delta U = Q + W = 0 &\Rightarrow Q = -W \end{aligned}$$

Chapitre II : Le premier principe de la thermodynamique

On peut transformer le travail en énergie thermique. Donc le travail et l'énergie thermique sont deux formes énergétique équivalentes au niveau du 1er principe d'où le nom principe d'équivalence.

➤ Principe de l'état initial et de l'état final :

D'après l'énoncé du premier principe, la variation de l'énergie interne ΔU , reste constante quel que soit la nature de la transformation. Considérons un ensemble de transformation qui font passer un système d'un état d'équilibre initial 1 à un état d'équilibre final 2.

♣ Chemin A $\Rightarrow U_2 - U_1 = Q_A + W_A$

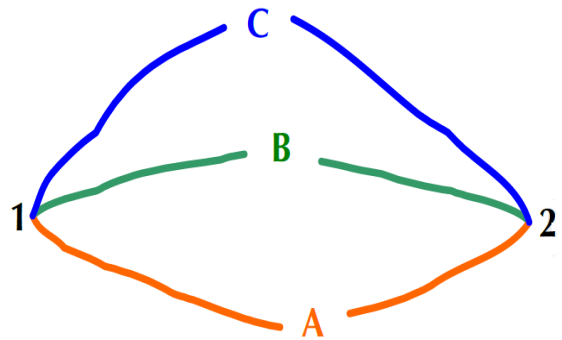
♣ Chemin B $\Rightarrow U_2 - U_1 = Q_B + W_B$

♣ Chemin C $\Rightarrow U_2 - U_1 = Q_C + W_C$

$$U_2 - U_1 = Q_A + W_A = Q_B + W_B = Q_C + W_C$$

Cette égalité n'entraîne pas obligatoirement que

$$Q_A = Q_B = Q_C \text{ et } W_A = W_B = W_C$$



Par conséquent, lorsqu'il existe plusieurs modes de transformation pour faire passer un système d'un état d'équilibre 1 à un état d'équilibre 2, la somme $W + Q$ est indépendante du mode de transformation « chemin suivi » et ne dépend que de l'état initial et de l'état final.

U ne dépend pas du chemin suivi mais, W et Q dépendent du chemin suivi, ne sont pas des fonctions d'état

B. Expression différentielle du premier principe

Soit x et y deux variables d'état indépendantes d'un système. Si on les fait varier d'une quantité infiniment petite dx et dy la fonction d'état F(x,y) variera de la quantité:

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

$$dF = A dx + B dy$$

La condition nécessaire et suffisante pour que dF soit une Différentielle Totale Exacte (D.T.E) est :

$$\left(\frac{\partial A}{\partial x}\right)_x = \left(\frac{\partial B}{\partial y}\right)_y$$

Donc pour un système macroscopiquement au repos subissant une évolution élémentaire entre deux états très voisins :

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

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

δU : est une différentielle exacte. U ne dépend pas du chemin suivi.

dW et δQ sont seulement des formes différentielles, W et Q dépendent du chemin suivi.

Chapitre II : Le premier principe de la thermodynamique

6. Applications du premier principe aux gaz parfaits

6.1 Energie interne d'un gaz parfait

6.1.1 La première loi de joule

Considérons un système rigide et parfaitement calorifugé séparé par une cloison en deux compartiments C1 et C2.

C1 contient un gaz parfait dans les conditions P_1 , T_1 et V_1 et C2 est vide.

On supprime la cloison, le gaz se détend pour occuper tout le cylindre. A l'équilibre le gaz est caractérisé par P_2 , T_2 et V_2

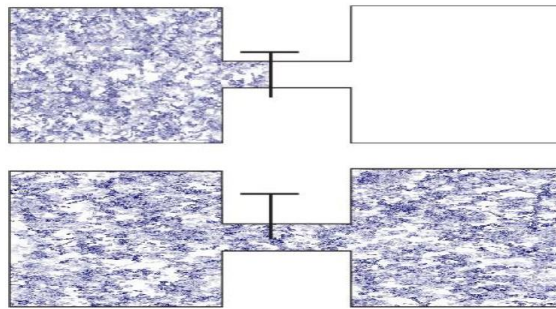


Figure II.3 : Détente d'un gaz parfait

On constate que $P_2 < P_1$, $V_2 > V_1$ et $T_2 = T_1$

D'après le premier principe de la thermodynamique $dU = \delta W + \delta Q$

Cylindre rigide $W=0$

Cylindre parfaitement calorifugé $Q=0$

Il en résulte que $\Delta U=0$ c'est-à-dire que U reste constante. A température constante, la variation d'énergie interne d'un gaz parfait est nulle.

L'énergie interne U d'un gaz parfait ne dépend que de la température et indépendante de P et V .

$$dU = nc_v dT$$

$$\int dU = \int nc_v dT = nc_v(T_2 - T_1)$$

$$\Delta U = nc_v \Delta T \quad \text{1}^{\text{ère}} \text{ loi de joule} \quad \text{Eq II.13}$$

- Transformation isochore : ($V_1 = V_2 = V$) :

Selon le premier principe de la thermodynamique

$$\Delta U = W + Q$$

$$V = cte \Rightarrow dV = 0; W = 0 \Rightarrow Q_V = \Delta U$$

Chapitre II : Le premier principe de la thermodynamique

$$Q_V = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} n c_V dT = n c_V (T_2 - T_1)$$

- Transformation isobare ($P_1 = P_2 = P$) :

Le système est soumis à une pression extérieure constante d'où $W = -P(V_2 - V_1)$. Après remplacement dans la relation $\Delta U = W + Q$ on trouve : $Q - P(V_2 - V_1) = U_2 - U_1$

Il en résulte que : $Q_P = (U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_1 V_1)$

- Transformation isotherme

Dans le cas d'une transformation isotherme d'un état initial (A) vers un état final (B), seules les variables P et V varient, Si P augmente V diminue et vice versa

$$PV = P_A V_A = P_B V_B = nRT = cst$$

Selon la première loi de joule, la variation d'énergie interne est nulle $\Delta U = 0$

D'après le premier principe de la thermodynamique $\Delta U = W + Q = 0$ par conséquent :

$$Q = -W$$

$W = -nRT \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$ et on déduit que $Q = nRT \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$

7. La fonction enthalpie H

On définit une nouvelle fonction thermodynamique, l'enthalpie, désignée par la lettre H. Elle comprend l'énergie interne (U) du système, à laquelle est additionné le travail que ce système doit exercer contre la pression extérieure pour occuper son volume. La variation d'enthalpie correspond à la chaleur absorbée (ou dégagée), lorsque le travail n'est dû qu'aux forces de pression. H est une fonction d'état et une grandeur extensive.

$$Q_P = \Delta U - W$$

L'enthalpie (H) est définie par la relation suivante :

$$H = U + PV \quad \text{Eq II.14}$$

$$\Delta H = H_B - H_A = Q_P \quad \text{Eq II.15}$$

7.1 Deuxième loi de Joule :

A température constante la variation de l'enthalpie d'un gaz parfait est nulle. Par conséquent, l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de sa température, est indépendante de P et de V.

Dans ce cas : $W=0$

D'où $dH = n c_P dT$

Chapitre II : Le premier principe de la thermodynamique

$$\int_1^2 dH = \int_{T_1}^{T_2} n c_p dT = n c_p (T_2 - T_1)$$

Il en résulte que :

$$Q_p = \Delta H = n c_p \Delta T \quad \text{Eq II.16}$$

7.2 Relation entre ΔH et ΔU pour un gaz parfait

$$\frac{\Delta H = n c_p \Delta T}{\Delta U = n c_v \Delta T} \Rightarrow \frac{n c_p \Delta T}{n c_v \Delta T} = \frac{c_p}{c_v} = \gamma \quad \text{Eq II.17}$$

7.3 Relation de Mayer

D'après le premier principe de la thermodynamique $\Delta U = Q + W$. Par hypothèse « transformation isobare » :

$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta H = n c_p \Delta T \\ W &= -P \Delta V = -nR \Delta T \\ \Delta U &= n c_v \Delta T \end{aligned}$$

Après remplacement on trouve : $n c_v \Delta T = n c_p \Delta T - nR \Delta T$

$$c_p - c_v = R$$

$$\left. \begin{aligned} c_p - c_v &= R \\ \frac{c_p}{c_v} &= \gamma \end{aligned} \right\} \begin{aligned} c_p &= \frac{R\gamma}{\gamma-1} \\ c_v &= \frac{R}{\gamma-1} \end{aligned} \quad \text{Eq II.18}$$

7.4 Transformation adiabatique d'un gaz parfait

Une transformation est adiabatique s'il n'y a pas de transfert thermique entre le système et le milieu extérieur. On dit aussi que le système est thermiquement isolé. Transformation adiabatique $\delta Q = 0$

En utilisant la relation du premier principe de la thermodynamique : $dU = \delta Q + \delta W$

Bien que $\delta Q = 0$ donc $dU = \delta W$

Pour un gaz parfait, nous avons :

$$dU = n c_v dT = n \frac{R}{\gamma - 1} dT$$

$$\delta W = -P dV = -\frac{nRT dV}{V}$$

$$\frac{nR}{\gamma - 1} dT = -\frac{nRT dV}{V}$$

$$\frac{dT}{T} = -\frac{(\gamma - 1)dV}{V}$$

$$\ln T = -(\gamma - 1) \ln V + cste$$

Donc $TV^{\gamma-1} = cst$ c'est-à-dire $T_i V_i^{\gamma-1} = T_f V_f^{\gamma-1}$

Chapitre II : Le premier principe de la thermodynamique

D'autre façon on a : $\Delta U = W$, $H = U + PV$

$$dU = -PdV \dots\dots\dots (1)$$

$$dH = dU + d(PV) \dots\dots\dots (2)$$

On remplace 1 dans 2

$$dH = -PdV + d(PV) = -PdV + PdV + VdP$$

$$dH = VdP = nc_p dT \dots\dots\dots (3)$$

$$dU = -PdV = nc_v dT \dots\dots\dots (4)$$

3 divisé sur 4

$$\frac{nc_p dT}{nc_v dT} = \frac{-PdV}{VdP} \Rightarrow \gamma = \frac{-PdV}{VdP}$$

$$\gamma VdP = -PdV \Rightarrow \frac{\gamma dP}{P} = \frac{-dV}{V}$$

$PV^\gamma = cst$ C'est-à-dire

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$$

Eq II.19

De même on aura

$$P_1 V_1 = nRT_1 \Rightarrow V_1 = \frac{nRT_1}{P_1}$$

$$P_2 V_2 = nRT_2 \Rightarrow V_2 = \frac{nRT_2}{P_2}$$

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$$

$$P_1 \left(\frac{nRT_1}{P_1} \right)^\gamma = P_2 \left(\frac{nRT_2}{P_2} \right)^\gamma$$

$$T_1^\gamma P_1^{1-\gamma} = T_2^\gamma P_2^{1-\gamma}$$

Eq II.20

$$\left. \begin{array}{l} TV^{\gamma-1} = cst \\ PV^\gamma = cst \\ T^\gamma P^{1-\gamma} = cste \end{array} \right\} \text{ la loi de Laplace}$$

7.5 Travail lors d'une Transformation Adiabatique (Réversible) d'un Gaz Parfait :

$$dU = \delta Q + \delta W \quad \delta Q = 0$$

$$dU = \delta W = nc_v dT$$

$$W = \int_1^2 dU = nc_v (T_2 - T_1)$$

$$c_v = \frac{R}{\gamma-1}, \quad c_p = \frac{\gamma R}{\gamma-1}$$

$$W = \frac{nR}{\gamma-1} (T_2 - T_1)$$

Chapitre II : Le premier principe de la thermodynamique

$$P_1 V_1 = nRT_1 \Rightarrow T_1 = \frac{P_1 V_1}{nR}$$

$$P_2 V_2 = nRT_2 \Rightarrow T_2 = \frac{P_2 V_2}{nR}$$

$$W = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1} \quad \text{Eq II.21}$$

La quantité de chaleur : $Q = 0$

- Calculer l'énergie interne

$$\Delta U = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1} \quad \text{Eq II.22}$$

- L'enthalpie ΔH

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

$$\frac{c_P}{c_V} = \gamma \Rightarrow c_P = \gamma c_V$$

$$\Delta H = Q_P = n c_P (T_2 - T_1) = \gamma n c_V (T_2 - T_1) = \gamma \Delta U$$

$$\Delta H = \gamma n c_V (T_2 - T_1) = \gamma \Delta U \quad \text{Eq II.23}$$

Remarques :

1) Toutes ces équations sont valables pour les systèmes fermés.

$c_P = \frac{5}{2}R$ et $c_V = \frac{3}{2}R$ Lorsqu'il s'agit d'un gaz monoatomique.

$c_P = \frac{7}{2}R$ et $c_V = \frac{5}{2}R$ Lorsqu'il s'agit d'un gaz diatomique.

7.6 Représentation Graphique Des Transformations Des Gaz Parfaits :

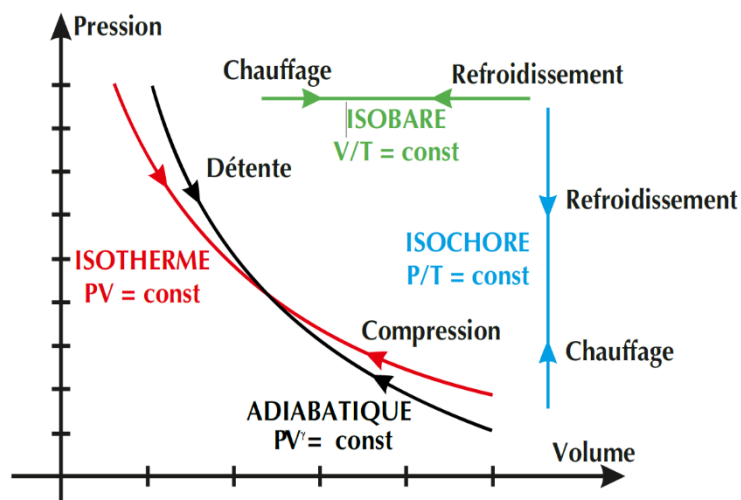


Figure II.4 : Diagramme de Clapeyron

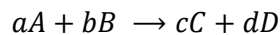
Chapitre III : Applications du 1^{er} principe de la thermodynamique à la thermochimie

1. Introduction

La thermochimie est une partie de la thermodynamique qui étudie des effets thermiques accompagnant les réactions chimiques. Cette étude nous permet de déterminer la quantité de chaleur mise en jeu lors d'une réaction chimique. Les réactions chimiques sont très souvent accompagnées d'effets thermiques : sous forme d'émission de chaleur dans le cas d'explosions ou brûlures, ou absorption de chaleur lors de dissolution de certains sels dans l'eau.

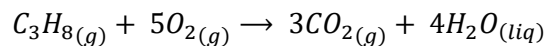
2. Réaction chimique

Une réaction chimique est une transformation de réactifs en produits sous des conditions opératoires de température T et la pression P



- a,b,c et d désignent les coefficients stœchiométriques des réactifs et des produits.
- Les coefficients stœchiométriques sont souvent symbolisés par ν
- A et B sont des espèces chimiques qui désignent les réactifs (état initial sous T)
- C et D sont des espèces chimiques qui désignent les produits (état final sous T)

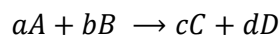
Exemple :



$$\nu_{C_3H_8} = -1 ; \nu_{O_2} = -5 ; \nu_{CO_2} = 3 ; \nu_{H_2O} = 4$$

2.1 Chaleur d'une réaction chimique :

Considérons un système thermodynamique fermé, siège d'une réaction chimique supposée totale :



Etat initial : est caractérisé U1, a moles de A et b moles de B.

Etat final : est caractérisé U2, c moles de C et d moles de D.

La Chaleur d'une réaction chimique à la température T est définie comme étant l'énergie calorifique échangée avec le milieu extérieur lorsque les réactifs, a moles de A et b moles de B, ont réagi dans les proportions stœchiométriques pour former les produits, c moles de C et d moles de D.

- ✓ Si la chaleur est fournie par la réaction ($Q < 0$) on dit que cette réaction est exothermique

(Dégagement de la chaleur)

- ✓ Si au contraire, la chaleur est reçue par la réaction chimique ($Q > 0$) on dit que cette réaction est endothermique (besoin de la chaleur)

Chapitre III : Applications du 1^{er} principe de la thermodynamique à la thermochimie

A. Chaleur de réaction à volume constant :

D'après le premier principe de la thermodynamique nous avons : $Q+W=\Delta U$, pour un transformation isochore $W = 0$ par conséquent, la chaleur de réaction est égale à l'énergie calorifique échangée avec le milieu extérieur : $Q_V = \Delta U$

B. Chaleur à pression constante :

De même : à $P = \text{cste}$: la chaleur de réaction est l'énergie calorifique échangée avec le milieu extérieur : $Q_P = \Delta H$

C. Relation entre Q_P et Q_V :

Selon le premier principe nous avons : $\Delta U = Q + W$ À pression constante : $Q_P = \Delta U - W$

Et $\Delta U = Q_V$ et $W = -P(V_f - V_i) \Rightarrow Q_P = Q_V + PV_f - PV_i$

Pour les gaz parfaits :

$$PV_i = n_{\text{réactifs}}RT$$

$$PV_f = n_{\text{produits}}RT$$

$$\text{Donc } Q_P = Q_V + \Delta nRT$$

Remarque : Pour définir l'état initial et final, on a besoin d'un certain nombre d'informations tel que :

- ❖ Température
- ❖ Quantités de matière (nombre de moles)
- ❖ État physique (solide, liquide, gaz)
- ❖ Pression, volume

2.2 *Etat standard d'un corps pur :*

État standard symbolisé par le signe^o en exposant, lorsqu'il est pris à l'état pur, sous les conditions de la pression d'une atmosphère (1atm) et à la température standard de 25 °C dans lesquelles les réactions sont effectuées.

3. *Enthalpie standard de réaction*

L'enthalpie standard de la réaction est notée ΔH_R° présente la variation d'enthalpie accompagnant la réaction dans les **conditions standards** ; tous les constituants du système sont dans leur état standard.

3.1 *Détermination de l'enthalpie standard d'une réaction chimique*

Il existe deux méthodes pour déterminer l'enthalpie standard d'une réaction chimique :

A. La méthode indirecte :

Chapitre III : Applications du 1^{er} principe de la thermodynamique à la thermochimie

Elle est basée sur l'enthalpie standard de la réaction principale et les enthalpies standards des réactions secondaires

Si on considère une réaction principale $R \longrightarrow P$

Les réactions secondaires $R \longrightarrow X$

$X \longrightarrow P$

R : Réactifs

P : Produits

X : Intermédiaire

Ces deux réactions permettent le passage de R à P par l'intermédiaire de la substance

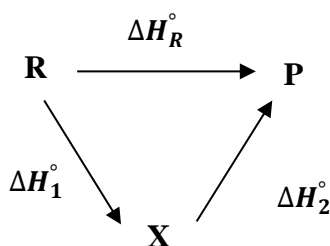


Figure III.1 : Cycle de réactions principales et secondaires.

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

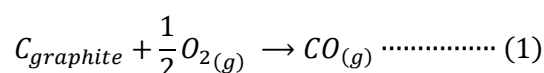
ΔH_R° Est une fonction d'état, par conséquent elle dépend que de l'état initial et de l'état final, elle est indépendante du chemin suivit.

3.2 Loi de HESS

Par définition, L'enthalpie de la réaction est la somme des enthalpies et transformations intermédiaires
L'enthalpie standard de la réaction principale est égale à la somme des enthalpies standards de toutes les réactions intermédiaires. Ce résultat est la conséquence d'un principe appelé : « Loi de Hess ».

$$\Delta H_R^\circ = \sum \Delta H_i^\circ$$

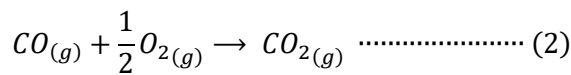
Exemple :



$$\Delta H_R^\circ = ?$$

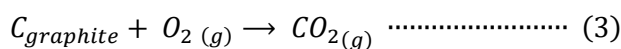
Chapitre III : Applications du 1^{er} principe de la thermodynamique à la thermochimie

Cette réaction est suivie d'oxydation de l'oxyde de carbone :



$$\Delta H_1^\circ = -67,6 \text{ Kcal/mol}$$

Le bilan de ces deux réactions est :

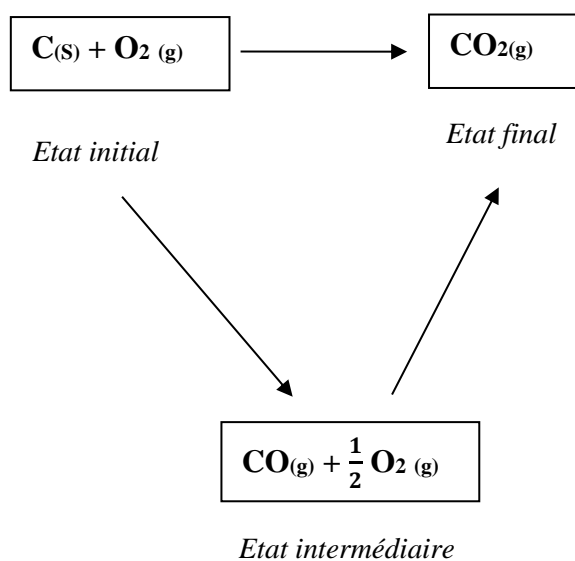


$$\Delta H_2^\circ = -94,05 \text{ Kcal/mol}$$

On constate que pour réaliser la réaction (3), on peut imaginer **02 processus** :

❖ Le processus direct : $C_{\text{graphite}} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$

❖ Le processus indirect : $\begin{cases} C_{\text{graphite}} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow CO_{(g)} \\ CO_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} \end{cases}$



B. Les méthodes directes

Cette méthode permet de calculer l'enthalpie standard de la réaction à partir des enthalpies standards de formation des réactifs et des produits ou à partir des énergies de liaisons des réactifs et des produits.

❖ Corps simples et corps composés

Un corps est une substance formée de molécules et la molécule est une union d'atomes :

❖ Si ces atomes sont identiques, la substance est un corps simple (H, O, N, ...).

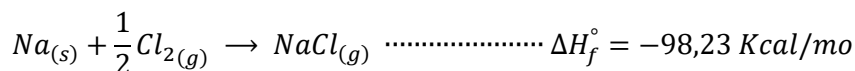
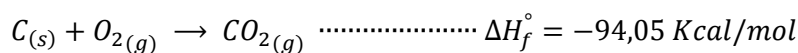
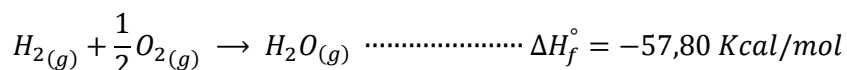
Chapitre III : Applications du 1^{er} principe de la thermodynamique à la thermochimie

❖ Si ces atomes sont différents, la substance est un corps composé (NH₄, CH₄, HCL, ...)

3.3 Enthalpie standard de formation d'un composé

L'enthalpie standard de formation noté ΔH_f° est définie comme étant la variation de l'enthalpie accompagnant la réaction de la synthèse d'une mole du composé à partir de ses éléments constituants (corps simples), pris à l'état standards : P=1 atm et T=298 K(25°C).

Exemple :



➤ ΔH_f° D'un élément corps simple :

L'enthalpie standard de formation d'un corps simple dans son état standard est nulle

Exemple

$$\Delta H_f^\circ(O_2) = 0 ; \Delta H_f^\circ(Cl_2) = 0 ; \Delta H_f^\circ(N_2) = 0 ; \text{ect}$$

Remarque

L'enthalpie standard de formation d'un composé permet de comparer la stabilité de ce composé par rapport à ses éléments corps simples, et également à celle d'autres molécules.

Tableau III.1 : Enthalpie standard de formation des composés.

| Composés | $C_2H_6_{(g)}$ | $C_2H_4_{(g)}$ | $C_2H_2_{(g)}$ |
|-------------------------------|----------------|----------------|----------------|
| ΔH_f° (Kcal/mol) | -85 | 52 | 227 |

La molécule la plus stable est celle qui a l'enthalpie de formation standard la plus faible.

L'éthane C₂H₆ est plus stable que C₂H₄ et C₂H₂

3.4 Détermination des enthalpies standards de réaction ΔH_R° à partir des enthalpies standard de formation ΔH_f° .

Dans une réaction chimique, pour obtenir les produits on peut imaginer deux processus :

1) le processus direct : Formation des produits à partir des éléments (corps simples)

Chapitre III : Applications du 1^{er} principe de la thermodynamique à la thermochimie

2) Obtenir d'abord des réactifs à partir des éléments puis transformation des réactifs aux produits.

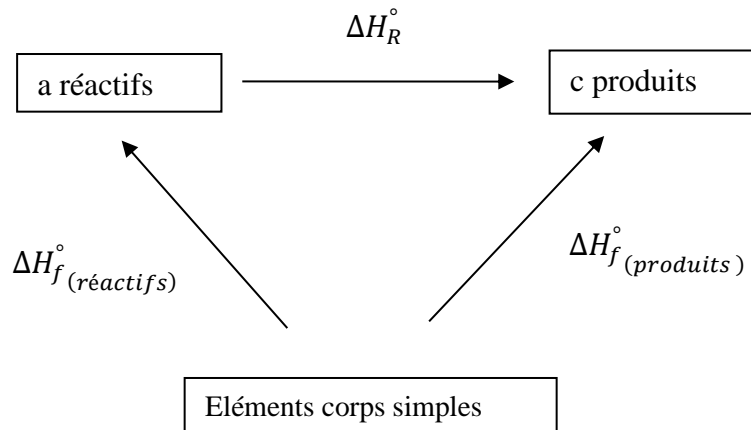


Figure III.2 : Cycle de transformations de réactifs en produits.

Le bilan thermodynamique de ces réactions est $\Delta H_R^\circ = \Delta H_{f(\text{Produits})}^\circ - \Delta H_{f(\text{réactifs})}^\circ$

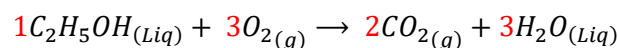
Ce résultat est général ; il est connu sous le nom de **loi de Hess**.

Loi de Hess : L'enthalpie d'une réaction est égale à la somme des enthalpies de formation des produits diminuée de la somme des enthalpies de formation des réactifs.

$$\Delta H_R^\circ = \sum_i c_i \Delta H_{f(\text{Produits})}^\circ - \sum_i a_i \Delta H_{f(\text{réactifs})}^\circ$$

a et c : coefficients stœchiométriques (toujours positifs)

Exemple



$$\Delta H_R^\circ = \sum_i c_i \Delta H_{f(\text{Produits})}^\circ - \sum_i a_i \Delta H_{f(\text{réactifs})}^\circ$$

$$\Delta H_R^\circ = \left[2 \Delta H_{f(CO_{2(g)})}^\circ + 3 \Delta H_{f(H_2O_{(Liq)})}^\circ \right] - \left[1 \Delta H_{f(C_2H_5OH_{(Liq)})}^\circ + 3 \cancel{\Delta H_{f(O_{2(g)})}^\circ} \right]$$

Chapitre III : Applications du 1^{er} principe de la thermodynamique à la thermochimie

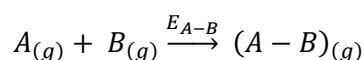
4. Détermination de l'enthalpie de la réaction à partir des énergies de formation des liaisons :

4.1 Liaison chimique

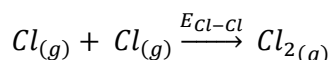
Une molécule c'est une union d'atomes. En général, quand deux atomes se trouvent en contact, ils peuvent mettre en commun leurs électrons de valence pour former une liaison chimique, c'est-à-dire chaque atome participe par un électron pour former une liaison.

4.2 Energie de liaison

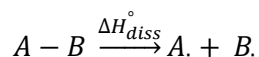
L'énergie de liaison chimique, notée E, c'est l'énergie libérée (donc < 0) au cours de la formation d'une liaison covalente entre deux atomes libres A et B pris à l'état gazeux dans les conditions standards (P=1 atm et T=298K). Par définition, elle est égale à la variation d'enthalpie nécessaire pour effectuer la réaction de formation cette liaison chimique. Ces énergies sont exprimées en calories ou en joules. Une énergie de liaison est toujours négative.



Exemple 1



De même, on définit l'énergie de dissociation qui correspond à l'énergie pour rompre une liaison covalente. Elle est égale en valeur absolue à l'énergie nécessaire de liaison mais de sens opposé.



Exemple 2



La formation d'une liaison est exothermique et la rupture est endothermique.

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

| Liaison | H - H | C - H | C - C | C = C | O = C | C ≡ C |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| ΔH (Kcal/mol) | -104 | -99 | -83 | -147 | -118 | -194 |

5. Calcul de l'enthalpie de réaction à partir des énergies de liaisons:

La détermination de l'enthalpie d'une réaction chimique quelconque sera possible si les valeurs moyennes des énergies de liaisons sont connues ; donc elle est égale à la différence entre les énergies de liaisons des molécules des produits et les énergies des liaisons des réactifs.

$$\Delta H_R^{\circ} = \sum E_{(produits)} - \sum E_{(réactifs)}$$

Chapitre III : Applications du 1^{er} principe de la thermodynamique à la thermochimie

6. Variation de l'enthalpie de La réaction avec la température :

La chaleur latente de changement d'état d'un corps pur sous pression P et à une température T est la chaleur nécessaire à 1 mole de matière pour changer d'état à **température constante** :

$$\Delta H = n L \text{ ou } \Delta H = m L$$

Où, L est la chaleur latente associée à un **changement d'état**, cette chaleur est soit **libérée** ou **absorbée**.

Exemple :

Si l'on veut calculer l'énergie calorifique nécessaire pour transformer une mole d'eau liquide, à la température de 298 K sous une pression d'une atmosphère, en une mole d'eau gazeuse, à la température de 400 K, sous la même pression, on devra considérer successivement :

- a) La quantité d'énergie absorbée ($T_1 = 298 \text{ K} \rightarrow T_2 = 373 \text{ K}$) :

$$\Delta H_1 = \int_{298}^{373} n c_{P(H_2O;Liq)} dT$$

- b) L'enthalpie de vaporisation à 373 K, sous une atmosphère : $\Delta H_2 = n L_v$

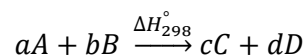
- c) La quantité d'énergie absorbée ($T_3 = 373 \text{ K} \rightarrow T_4 = 400 \text{ K}$) :

$$\Delta H_3 = \int_{373}^{400} n c_{P(H_2O;gaz)} dT$$

$$\Delta H_R = \int_{298}^{373} n \cdot c_{P(H_2O;Liq)} dT + n \cdot L_v + \int_{373}^{400} n \cdot c_{P(H_2O;gaz)} dT \quad \text{avec } n = 1$$

6.1 Calcul des chaleurs de réaction à différentes températures (Loi de Kirchhoff) :

A partir de la valeur d'une chaleur de réaction connaît à une température donnée, il est intéressant de pouvoir calculer la variation d'enthalpie qui accompagnerait cette réaction si elle était effectuée à une autre température quelconque. Considérons la réaction suivante :

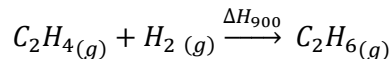


Connaissions l'enthalpie standard de cette réaction On cherche à calculer $\Delta H_{T_2}^\circ$ de la même réaction à la température T2 ($T_2 \neq T_1$).

Chapitre III : Applications du 1^{er} principe de la thermodynamique à la thermochimie

$$\Delta U_{T_2}^\circ = \Delta U_{T_1}^\circ + \Delta n c_V (T_2 - T_1) \quad \text{loi de Kirhouff}$$

Exemple :



Calculer ΔH_R à $T_2=900K$ sachant $\Delta H_{298}^\circ = -137,2 \text{ Kj/mol}$ que $T_1=298$

Données : $c_P(C_2H_6(g)) = 52,5 \text{ j/mol.K}$; $c_P(C_2H_4(g)) = 49,9 \text{ j/mol.K}$

$c_P(H_2(g)) = 28,8 \text{ j/mol.K}$

$$\Delta H_{T_2}^\circ = \Delta H_{T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \Delta n c_P dT$$

$$\Delta H_{T_2}^\circ = \Delta H_{T_1}^\circ + \Delta n c_P (T_2 - T_1)$$

$$\Delta H_{900} = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^{900} (1c_P(C_2H_6)_{(g)}) dT - \int_{298}^{900} (1c_P(C_2H_4)_{(g)} + 1c_P(H_2)_{(g)}) dT$$

$$\Delta H_{900} = -137,2 + (52,5 - (49,9 + 28,8))(900 - 298)$$

Attention !

La relation de Kirchhoff est applicable uniquement dans le cas où il n'y a pas changement de l'état physique des réactifs et produits. Dans le cas d'un changement de phase, il faut tenir compte de l'enthalpie de changement.

Pour déterminer on peut imaginer 2 processus :

- Le processus direct : la réaction est effectuée à la température T.
- Le processus indirect :

1. On fait passer la température des réactifs de T à T0.
2. On effectue la réaction à T0.
3. On fait passer la température des produits de T0 à T

Chapitre IV : Le second principe de la thermodynamique

1. Introduction

Le premier principe, basé sur la conservation de l'énergie totale. Ce principe ne permet pas de connaître le sens d'évolution de la transformation, il permet uniquement de déterminer ΔH et ΔU .

Considérons maintenant la transformation suivante :

Lorsqu'on met en contact un corps chaud A à la température T_A avec un corps froid B à la température T_B ; tout de suite le corps A se refroidit tandis que le corps B se réchauffe au bout d'un certain temps que les deux températures s'égalisent les deux corps soient à la même température (équilibre thermique). Cette transformation que nous avons citée est **spontanée** ou encore **naturelle**.



Si on inverse cette transformation : Le corps froid (corps F) cède de la chaleur au corps chaud (corps C) en se refroidissant (atteint T) tandis que s'élèverait la température du corps chaud 2F (jusqu'à T) ; ce phénomène ne peut pas se faire spontanément ; en fin le sucre dissous dans l'eau ne peut pas se transformer spontanément à l'état solide.

Ces constatations nous laissent dire que la transformation naturelle (spontanée) se fait dans un sens bien déterminé ; la transformation inverse n'est jamais observée.

Le premier principe n'exclut pas qu'un corps froid puisse céder de la chaleur à un corps chaud. Mais n'explique pas l'irréversibilité de certaines transformations spontanées ou naturelles (ne nous permet pas de prévoir le sens de l'évolution), Il est donc nécessaire d'introduire un second principe dit aussi principe d'évolution qui permette de prévoir les évolutions des systèmes et de déterminer dans quel sens une transformation va se faire et préciser la nature d'une transformation (réversible, irréversible). C'est pourquoi on introduit une nouvelle fonction thermodynamique appelée entropie(S) qui juge la spontanéité de la transformation.

2. *Enoncé du second principe de la thermodynamique :*

Pour tout système fermé, il existe une fonction d'état, extensive, non conservative, appelée : Entropie notée (S), Physiquement, l'entropie est une grandeur abstraite qui mesure le degré de désordre d'un système à l'échelle microscopique.

L'entropie S est une fonction croissante $\Delta S = S_f - S_i \geq 0$

Au cours d'une transformation spontanée, l'entropie de l'univers ne peut pas diminuer :

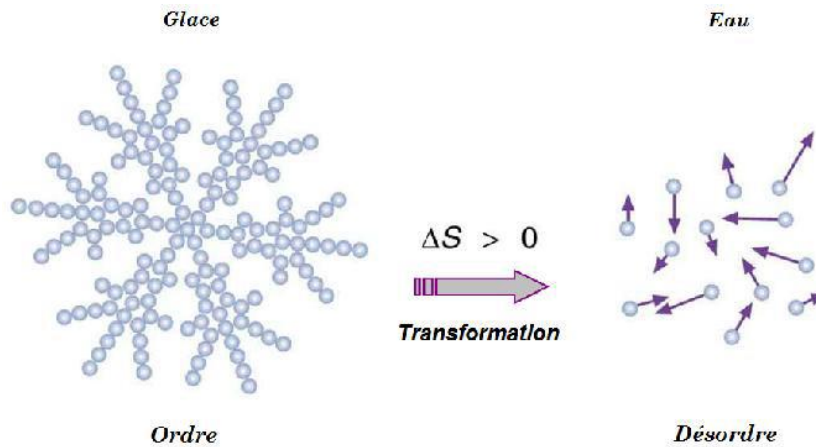
- Elle reste constante si la transformation est réversible ($\Delta S = 0$)
- Elle augmente si la transformation est irréversible ($\Delta S > 0$)

Exemple : Fusion de la glace

Lorsque morceau de glace fond, il devient plus désordonné et moins structuré. L'agencement systématique de molécules dans la structure cristalline est remplacé par un mouvement plus aléatoire et non ordonné des molécules sans sens fixes. Son entropie augmente car il reçoit de la chaleur. Donc

Chapitre IV : Le second principe de la thermodynamique

l'entropie est une mesure du désordre. Ainsi, il n'est pas surprenant que l'entropie d'une substance soit plus basse en sa phase solide et la plus élevée en sa phase gazeuse.



♣ *Système fermé*

Pour tout système fermé en contact thermique avec une seule source de chaleur subit une transformation élémentaire quelconque la variation d'entropie est donnée par la relation suivante :

$$dS_{\text{système}} = \frac{\partial Q_{\text{d'échange}}}{T_{\text{d'échange}}} + \delta S_{\text{généré}} \quad \text{Eq IV. 1}$$

$\frac{\partial Q_{\text{d'échange}}}{T_{\text{d'échange}}}$: entropie d'échange entre le système et le milieu extérieur

$\delta S_{\text{généré}}$: entropie générée à l'intérieur du système.

Exemple :

On considère deux systèmes A et B d'entropie S_A et S_B .

$S_A > S_B$ le système A est plus désordonné que le système B

$$\delta S_{\text{générée}} \geq 0 \Rightarrow \begin{cases} \delta S_{\text{générée}} = 0 & \text{si la transformation est réversible (spontanée)} \\ \delta S_{\text{générée}} > 0 & \text{si la transformation est irréversible} \end{cases}$$

Le terme $\delta S_{\text{générée}}$ est lié à l'irréversibilité. En intégrant entre l'état initial et l'état final :

$$\int_1^2 dS = S_f - S_i = \Delta S \quad \text{Eq IV. 2}$$

Le signe de $\Delta S_{\text{générée}}$ permet de juger la spontanéité de la transformation.

En résumé, **l'entropie est créable** (donc non conservative), mais **indestructible**. En pratique, toutes les transformations réelles sont irréversibles, et conduisent donc à *créer de l'entropie*.

♣ *Bilan entropique*

Dans le cas d'un équilibre thermique ($T_{\text{extérieur}} = T$) et une transformation réversible $\delta S_{\text{générée}} = 0$:

$$\Delta S_{\text{système}} = \Delta S_e \quad \text{Eq IV. 3}$$

ΔS_e : la variation d'entropie échangé avec l'extérieur

Chapitre IV : Le second principe de la thermodynamique

Dans le cas d'une transformation irréversible :

$$dS_{\text{système}} = \frac{\partial Q_{\text{extérieur}}}{T_{\text{extérieur}}} + \delta S_{\text{générée}} ; \delta S_{\text{générée}} > 0$$

$$\int_1^2 dS_{\text{système}} = \int_1^2 \frac{\partial Q_{\text{extérieur}}}{T_{\text{extérieur}}} + \int_1^2 \delta S_{\text{générée}}$$

$$\Delta S_{\text{système}} = \int_1^2 \frac{\partial Q_{\text{extérieur}}}{T_{\text{extérieur}}} + \int_1^2 \delta S_{\text{générée}}$$

Le terme $\int_1^2 \delta S_{\text{générée}}$ est difficile à calculer directement. Donc, il faut le calculer indirectement :

$$\int_1^2 \delta S_{\text{générée}} = \Delta S_{\text{système}} - \int_1^2 \frac{\partial Q_{\text{extérieur}}}{T_{\text{extérieur}}}$$

$$\int_1^2 \delta S_{\text{générée}} > 0 \Rightarrow \text{transformation irréversible}$$

$$\int_1^2 \delta S_{\text{générée}} < 0 \Rightarrow \text{transformation impossible}$$

$$\int_1^2 \delta S_{\text{générée}} = 0 \Rightarrow \text{transformation réversible}$$

♣ *Système isolé*

$$dS_{\text{système}} = \frac{\partial Q_{\text{extérieur}}}{T_{\text{extérieur}}} + \delta S_{\text{générée}} \quad \text{Eq IV. 4}$$

$$\text{système isolé (Q = 0)} \Leftrightarrow (dS_{\text{système isolé}} = \delta S_{\text{générée}} = dS_{\text{générée}})$$

$$\text{système isolé (Q = 0)} \Leftrightarrow \Delta S_{\text{système isolé}} = \int_1^2 \delta S_{\text{générée}} = \Delta S_{\text{générée}}$$

$$\Delta S_{\text{système isolé}} \geq 0 \begin{cases} \Delta S_{\text{système isolé}} > 0 \Rightarrow \text{transformation irréversible} \\ \Delta S_{\text{système isolé}} = 0 \Rightarrow \text{transformation réversible} \end{cases}$$

L'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter.

3. Expression différentielle de l'entropie

➤ Cas d'une transformation réversible

Pour une transformation réversible allant de A à B d'un système en contact thermique avec le milieu extérieur (ou sources de chaleurs), on obtient :

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T} \quad \text{Eq IV. 5}$$

Chapitre IV : Le second principe de la thermodynamique

La variation d'entropie d'un système lors d'une transformation réversible peut être déterminée par l'intégration de l'équation (IV.5) entre les deux états initial et final d'équilibre, elle est donnée par :

$$\Delta S = S_{final} - S_{initial} = \int_{initial}^{final} \frac{\delta Q_{rév}}{T} = \frac{\Delta Q_{rév}}{T} \quad \text{Eq IV. 6}$$

Où, $\delta Q_{rév}$ est la quantité de chaleur reçue dans le cas de la transformation réversible.

L'entropie ne dépend que des états initial et final de la transformation c.à.d. qu'elle ne dépend pas du chemin suivi. L'entropie est une fonction d'état, son unité est [J/K], ou en J/ (K mol) lorsqu'elle est considérée pour une mole du système.

➤ Cas d'une transformation irréversible :

Pour une transformation irréversible et selon les travaux de Clausius sur les cycles de Carnot l'ont amenée à définir une fonction d'état, S dite entropie, elle peut être définie comme suit :

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T_e} \leq S_2 - S_1$$
$$dS \geq \frac{\delta Q_{irrév}}{T} \quad \text{Eq IV. 7}$$

Au cours d'une transformation irréversible, une partie du travail se transforme en chaleur à cause des frottements ce qui augmente l'entropie du système thermodynamique en conséquence.

3.1 Interprétation statistique de l'entropie

Un état microscopique, peut changer selon plusieurs états de différents degrés d'instabilité. Elle nous permet de pouvoir définir le sens d'une transformation.

Il existe un nombre Ω d'états microscopiques permettant de réaliser une configuration d'un état macroscopique donné.

On peut maintenant donner une définition statique de l'entropie : est une mesure de désordre

$$S = k_B \log(\Omega)$$

Où k est la constante de Boltzmann $k_B = \frac{R}{N_A} = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$

3.2 Enoncé de Clausius

Une quantité de chaleur ne peut jamais être transférée spontanément d'un corps froid à un corps chaud. L'entropie, telle que pour toute transformation passant d'un état 1 à un état 2, elle peut être définie comme suit :

3.3 Enoncé de Kelvin

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

Chapitre IV : Le second principe de la thermodynamique

4. Variation de l'entropie avec la température $S=S(T)$ sans changement de phase.

Une élévation de température doit provoquer un accroissement d'entropie car elle augmente l'agitation et la dispersion des vitesses des molécules.

Quantitativement, on a : $\delta Q_P = n c_P dT$ où $Q_V = n c_V dT$

On peut écrire donc :

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T} = \frac{n c_P}{T} dT \quad \text{Eq IV. 8}$$

Si la température varie au cours du transfert de chaleur, on a

$$\Delta S_P = S_P(T_2) - S_P(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n c_P}{T} dT$$

Si la capacité calorifique est constante, on a

$$\Delta S_P = n c_P \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \text{Eq IV. 9}$$

5. Entropie du gaz parfait

a. Transformation isochore $V = \text{Cste}$:

Pour une transformation isochore, nous avons $dV = 0$ d'où $Q_V = n c_V dT$. Il en résulte que :

$$dS = \int_A^B \frac{\delta Q_V}{T} = \int_A^B \frac{n c_V dT}{T}$$

$$\Delta S = n c_V \ln \frac{T_B}{T_A} \quad \text{Eq IV. 10}$$

b. Transformation isobare $P = \text{Cste}$:

D'après la deuxième loi de Joule nous avons : $\delta Q = dH = n c_P dT$

$$dS = \int_A^B \frac{\delta Q_P}{T} = \int_A^B \frac{n c_P dT}{T} = n c_P \ln \frac{T_B}{T_A}$$

$$\Delta S = n c_P \ln \frac{T_B}{T_A} \quad \text{Eq IV. 11}$$

c. Transformation isotherme $T = \text{Cste}$:

Pour une transformation isotherme, nous avons $\Delta T = 0 \Rightarrow T_1 = T_2$

D'après le 1^{er} principe $\Delta U = Q + W$; $\Delta U = 0$

$Q = -W = PdV = nRT \frac{dV}{V}$ Il en résulte que :

Chapitre IV : Le second principe de la thermodynamique

$$dS = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} = \int_A^B \frac{nRT \frac{dV}{V}}{T} = \int_A^B \frac{nR dV}{V}$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_B}{V_A} = nR \ln \frac{P_A}{P_B} \quad \text{Eq IV. 12}$$

d. Transformation adiabatique réversible :

On sait que $\delta Q = 0$ pour une transformation adiabatique $dQ_{\text{rév}} = 0 \Rightarrow \Delta S = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{dQ}{T} \Rightarrow$ il en résulte que : $\Delta S = 0$

e. Transformation adiabatique irréversible :

Dans le cas de la transformation adiabatique irréversible nous avons $\Delta S_{\text{échange}} = 0$ par conséquent : $\Delta S = \Delta S_{\text{généré}} > 0$

❖ Sur le chemin réversible nous avons $\Delta S = 0$.

❖ Sur le chemin irréversible nous avons comme en vient de le voir $\Delta S > 0$.

D'où on est en désaccord avec le principe de l'état initial et l'état final, parce que normalement $\Delta S_{\text{réversible}} = \Delta S_{\text{irréversible}}$. C'est pourquoi le calcul de ΔS dans le cas de la transformation adiabatique irréversible se fait par les chemins intermédiaires et non pas par le chemin direct.

6. Calcul de la variation d'entropie de changement de phase des corps purs:

S'il y a changement d'état le système subit un changement de l'état physique : vaporisation, fusion, sublimation, ce changement s'effectue à température constante : ΔS est donnée par :

$$\Delta S = \int_A^B \frac{Q_{\text{changement de phase}}}{T_{\text{changement de phase}}}$$

$$\Delta S = \frac{n\Delta H_{\text{changement}}}{T_{\text{changement}}} ; \Delta S = \frac{m\Delta H_{\text{changement}}}{T_{\text{changement}}} \quad \text{Eq IV. 13}$$

✚ Vaporisation : $\Delta S = \frac{(m \text{ ou } n) \Delta H_{\text{vap}}}{T_{\text{vap}}}$

✚ Fusion : $\Delta S = \frac{(m \text{ ou } n) \Delta H_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}}$

✚ Sublimation : $\Delta S = \frac{(m \text{ ou } n) \Delta H_{\text{sub}}}{T_{\text{sub}}}$

7. Calcul de la variation d'entropie lors d'un chauffage d'un corps pur

Soit un corps pur à l'état solide caractérisé par une température initiale T_1 on le chauffe à pression constante jusqu'à l'état gazeux caractérisé par une température finale T_2 . La variation d'entropie s'exprime par :

Chapitre IV : Le second principe de la thermodynamique

$$S(T) = \int_0^{T_{fusion}} \frac{nc_P^{solide}}{T} dT + \frac{\Delta H_{fusion}}{T_{fusion}} + \int_{T_{fusion}}^{T_{ébullition}} \frac{nc_P^{liquide}}{T} dT + \frac{\Delta H_{ébullition}}{T_{ébullition}} + \int_{T_{ébullition}}^T \frac{nc_P^{gaz}}{T} dT$$

$$\Delta S = nc_{solide} \ln \frac{T_{fusion}}{T_1} + \frac{nL_{fusion}}{T_{fusion}} + nc_{liquide} \ln \frac{T_{vaporisation}}{T_{fusion}} + \frac{nL_{vaporisation}}{T_{vaporisation}} + nc_{gaz} \ln \frac{T}{T_{vaporisation}} \quad \text{Eq IV. 14}$$

8. L'entropie des solides et des liquides

8.1 Calcul de la variation d'entropie de mélange des corps pur :

a) Cas des corps purs à l'état solide ou liquide :

Soit deux corps A et B ayant respectivement une température T_A et T_B après contact entre eux la température d'équilibre atteint T . La variation d'entropie de mélange s'exprime par :

Considérons deux solides S_1 et S_2 de même capacité thermique C , de températures différentes

T_1 et T_2 sont mis en contact. Le système globale Σ qui contient S_1 et S_2 est isolé de l'extérieur par une paroi rigide athermane.

D'après le premier principe :

$$dU = \delta Q + \delta W \text{ et on sait que } \delta Q = TdS \text{ d'où}$$

$$dU = TdS - PdV$$

$$\text{D'autre part : } H = U + PV \Rightarrow dH = dU + PdV + VdP$$

$$dH = TdS - PdV + PdV + VdP$$

$$dH = TdS + VdP$$

Pour les liquides et les solides, la pression varie peu, donc on néglige les termes PdV et VdP d'où :

$$dH = TdS \Rightarrow dU \approx dH$$

$$dS = \frac{dU}{T} \approx \frac{dH}{T} = nc \frac{dT}{T} = nc \ln \frac{T_{eq}}{T_1}$$

$$\Delta S = \Delta S_A + S_B = n_A c_A \ln \frac{T_{eq}}{T_A} + n_B c_B \ln \frac{T_{eq}}{T_B} \quad \text{Eq IV. 15}$$

9. Nouvelles expressions de l'entropie pour les gaz parfaits

a. Expression en fonction de T et V :

Selon le 1er principe de la thermodynamique : $dU = \delta Q + \delta W$

$$\delta W = -PdV$$

Selon le 2^{ème} principe de la thermodynamique : $dS = \frac{\delta Q_{rév}}{T}$

Chapitre IV : Le second principe de la thermodynamique

$$dU = TdS - PdV$$

$$nc_V dT = T dS - PdV$$

éq. Du gaz parfait : $P V = n R T \Rightarrow P = \frac{nRT}{V}$

$$nc_V dT = T dS - \frac{nRT}{V} dV$$

$$dS = nc_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \quad \text{Eq IV. 16}$$

b. Expression de l'entropie en fonction de T et P

D'une autre part on a vu que : $dH = TdS + VdP$

2ème loi du Joule : $dH = nc_P dT$

éq. Du gaz parfait : $P V = n R T \Rightarrow V = \frac{nRT}{P}$

$$nc_P dT = TdS + nRT \frac{dP}{P}$$

$$dS = nc_P \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P} \quad \text{Eq IV. 17}$$

c. Expression de l'Entropie en fonction des variables V et P

$$dS = nc_P \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P} \dots \dots \dots (1)$$

$$dS = nc_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \dots \dots \dots (2)$$

$$c_P \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P} = c_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}$$

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

Selon la relation de MAYER : $(c_P - c_V) = R$

$$\frac{dT}{T} = \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} \dots \dots \dots (3)$$

Remplaçant (3) dans (1) ou (2) :

$$dS = c_V \left(\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} \right) + (c_P - c_V) \frac{dV}{V}$$

$$dS = c_V \frac{dV}{V} + c_V \frac{dP}{P} + c_P \frac{dV}{V} - c_V \frac{dV}{V}$$

Chapitre IV : Le second principe de la thermodynamique

$$dS = c_V \frac{dP}{P} + c_P \frac{dV}{V}$$

Eq IV. 18

Chapitre V : Le troisième principe de la thermodynamique

1. Enoncé du troisième principe de la Thermodynamique

Le 3ème principe de la thermodynamique annonce que :

Au zéro absolu (0K) l'entropie des corps purs sous forme de cristaux parfaits est nulle.

À $T = 0$ K tous les constituants de n'importe quel système sont solides.

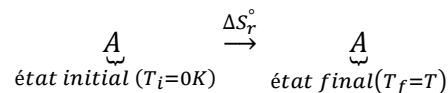
Ce principe également appelé « hypothèse de Nernst » affirme qu'au 0 K, il règne un ordre parfait c à d : il n'y a aucune agitation thermique à cette température et le cristal est parfait.

2. Entropie molaire absolue.

Le troisième principe permet d'attribuer une entropie absolue à tout corps pur porté à la température T . à l'état standard, l'entropie molaire absolue est notée S° .

2.1 Calcul de l'entropie molaire absolue d'un corps donné (ou entropie molaire standard S°).

A partir du 3ème principe on peut déterminer l'entropie d'un corps pur à la température T :



$$\Delta S_r^\circ = \Delta S_{final}^\circ - \Delta S_{initial}^\circ = \Delta S_T^\circ(A) - \Delta S_0^\circ(A) = \Delta S_T^\circ - 0 = \Delta S_T^\circ(A) \quad \text{Eq V. 1}$$

Dans le cas où le système subit un changement de l'état physique, il faut prendre en considération la variation de S liée à ce changement.

A. Le système à la température T est à l'état liquide :

$$\Delta S_r^\circ = \Delta S_T^\circ = \int_0^{T_{fusion}} n c_{P(s)} \frac{dT}{T} + n \frac{\Delta H_{fusion}}{T_{fusion}} + \int_{T_{fusion}}^T n c_{P(l)} \frac{dT}{T} \quad \text{Eq V.2}$$

B. Le système à T est à l'état gazeux :

$$S_T^\circ = \int_0^{T_{fusion}} n c_{P(s)} \frac{dT}{T} + n \frac{\Delta H_{fusion}}{T_{fusion}} + \int_{T_{fusion}}^{T_{vap}} n c_{P(l)} \frac{dT}{T} + n \frac{\Delta H_{vap}}{T_{vap}} + \int_{T_{vap}}^T n c_{P(g)} \frac{dT}{T} \quad \text{Eq V.3}$$

En pratique, on n'effectue pas la totalité de ces calculs ; l'entropie absolue d'un corps pur à une température T est calculé à partir de l'entropie standard S_{298}° . Les entropies standards des différents corps purs sont dressés dans des tables thermodynamiques (S_{298}° ont été déterminées à partir des états précédents et sont exprimées $J.K^{-1}.mol^{-1}$ en $cal.K^{-1}.mol^{-1}$ ou Pour calculer S° à n'importe quelle température T , on utilise la relation suivante :

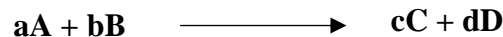
$$S_T^\circ = S_{298}^\circ + \int_{298}^T n c_P \frac{dT}{T} \quad \text{Eq V.4}$$

Chapitre V : Le troisième principe de la thermodynamique

3. Calcul de la variation d'entropie absolu lors d'une réaction chimique

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

Soit une réaction chimique s'effectuant dans les conditions standards de température et de pression ($P = 1 \text{ atm}$ et $T = 298\text{K}$) :



Le calcul de la variation d'entropie qui accompagne une réaction chimique effectuée, sous une pression de 1 atmosphère, à la température T est :

$$\Delta S_T = cS_T(C) + dS_T(D) - aS_T(A) - bS_T(B)$$

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

Dans les conditions standards à 298 k, la variation de l'entropie ΔS_{298}° est :

$$\Delta S_{298}^\circ = \sum S_{298}^\circ(\text{produits}) - \sum S_{298}^\circ(\text{réactifs}) \quad \text{Eq V.5}$$

4. Variation de ΔS_r° avec la température

Soit une réaction chimique s'effectuant à pression constante :



En connaissant ΔS_{298}° de cette réaction, on peut déterminer à partir de la relation suivante de Kirchhoff :

$$\Delta S_r^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta n c_p \frac{dT}{T} \quad \text{Eq V.6}$$

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

Si la réaction se déroule à volume constant la relation de Kirchhoff devient :

$$\Delta S_r^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta n c_v \frac{dT}{T} \quad \text{Eq V.7}$$

$$\text{Avec : } \Delta n c_v = \sum n c_v(\text{produits}) - \sum n c_v(\text{réactifs})$$

Remarque :

Ces relations sont valables pour une variation de température sans changement de phase.

Chapitre VI : L'enthalpie libre et Les équilibres chimiques

1. Introduction

La fonction entropie permet de prévenir le sens de la transformation mais son utilisation n'est pas évidente pour les réactions chimiques. En effet l'entropie à considérer est celle de l'univers (système + milieu extérieur) alors qu'il est préférable de définir des conditions liées directement au système étudié sans se soucier de l'extérieur. Ce dernier peut comporter plusieurs systèmes et les variations de ses entropies ne sont pas toujours faciles à déterminer. Ainsi, on définit deux (02) nouvelles fonctions d'état : « l'enthalpie libre G » et « l'énergie libre F » qui permettent d'atteindre cet objectif.

2. L'enthalpie libre G

Pour juger la spontanéité d'une transformation thermodynamique il faut déterminer le signe de la création d'entropie ($\Delta S > 0$). Mais ce calcul n'est pas facile puisqu'il nécessite le calcul de la variation d'entropie du système et celle échangée avec le milieu extérieur (c'est à dire la variation d'entropie du milieu extérieur). C'est pourquoi on introduit une nouvelle fonction thermodynamique appelée enthalpie libre notée G c'est une fonction d'état qui permet de prévoir si une réaction chimique effectuée à T et P est théoriquement possible et dans quel sens elle évolue.

➤ A température constante : $dG = dH - TdS$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Eq VI. 1}$$

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

$$G = H - TS \quad \text{Eq VI. 2}$$

2.1 Sens physique de l'enthalpie libre ou potentiel thermodynamique

En mécanique, une bille dans une cuvette se trouve en équilibre stable dans le fond de cette cuvette. Tout déplacement la déstabilise en augmentant son énergie potentielle.

L'enthalpie libre a le caractère d'un potentiel qui ne peut spontanément que diminuer et tendre vers un minimum. Donc l'enthalpie libre est appelée aussi potentiel thermodynamique des transformations isobares et monothermes notée $G_{T,P}$.

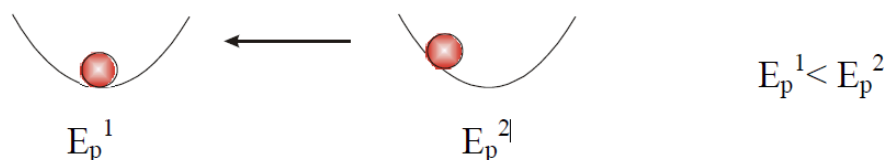


Figure VI. 1 : Interprétation de physique de l'enthalpie libre

2.2 Conditions d'évolution d'un système

D'après le 2ème principe de la thermodynamique, une transformation est spontanée (d'une façon irréversible) qui évolue d'un état initial vers un état final, à T = cste. On a vu que dans ce cas on a :

Chapitre VI : L'enthalpie libres et Les équilibres chimiques

$$dS > \frac{\delta Q_{\text{irrég}}}{T} \Rightarrow dS - \frac{\delta Q_{\text{irrég}}}{T} > 0 ; \text{ soit } TdS - \delta Q_{\text{irrég}} > 0$$

Pour une transformation isobare $\delta Q_p = dH$

$$TdS - dH > 0$$

$$dH - TdS < 0$$

$$\Delta H_{\text{syst}} - T\Delta S_{\text{syst}} < 0$$

Par définition le terme : $\Delta H_{\text{syst}} - T\Delta S_{\text{syst}}$ est appelé « enthalpie libre »

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

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

$$G = H - TS$$

Eq VI. 3

On conclue que pour un système non isolé à T, P =cste, la transformation est spontanée si $\Delta G < 0$ (G diminue)

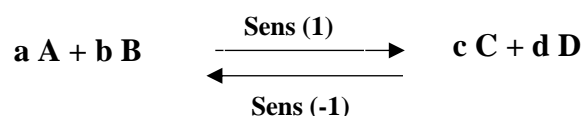
Si $\Delta G > 0 \Rightarrow$ la transformation ne peut pas avoir lieu spontanément (G augmente). La réaction a besoin d'un catalyseur.

Si $\Delta G = 0$ le système est à l'état d'équilibre.

3. Calcul de la variation de l'enthalpie libre d'une réaction chimique

Variation de G d'un mélange réactionnel quelconque de A, B, C et D susceptible de réagir selon :

Si $\Delta G > 0$ la réaction évolue dans inverse (sens (-1))



Si $\Delta G < 0$ la réaction évolue dans direct (sens (1)) ; elle est spontanée.

Si $\Delta G = 0$ la réaction est à l'état d'équilibre \rightarrow la réaction a lieu dans les deux sens.

L'enthalpie libre appelé aussi « potentiel thermodynamique ».

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

Dans une transformation thermomécanique dG s'écrit :

$$G = H - TS$$

Chapitre VI : L'enthalpie libres et Les équilibres chimiques

$$H = U + PV$$

$$G = U + PV - TS$$

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

Selon le 1 principe : $dU = \delta Q + \delta W$

$$\delta Q = TdS$$

$$dU = TdS - PdV$$

D'où $dG = TdS - PdV + PdV + VdP - TdS - SdT$

$$\mathbf{dG = VdP - SdT} \qquad \mathbf{Eq VI. 4}$$

A température constante ($dT = 0$) on a : $\mathbf{dG = VdP}$

L'enthalpie libre G d'un constituant gazeux

$$dG = VdP - SdT \text{ à } T=\text{cste} ; dT=0 \Rightarrow dG = VdP$$

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

Pour une variation de pression de P_1 à P_2 on a :

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

$$dG = nRT \int_2^1 \frac{dP}{P}$$

$$\mathbf{\Delta G = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}} \qquad \mathbf{Eq VI. 5}$$

$$\Delta G = \Delta G_T^{P_2} - \Delta G_T^{P_1} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$\Delta G_T^{P_2} = \Delta G_T^{P_1} + nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Si on considère l'état 1 comme étant l'état standard on a :

Dans les conditions standards ($P_1 = 1 \text{ atm}$ et $n = 1 \text{ mole}$), on définit l'enthalpie libre molaire standard à par l'expression suivante :

$$\mathbf{\Delta G = \Delta G^\circ + nRT \ln P} \qquad \mathbf{Eq VI. 6}$$

Chapitre VI : L'enthalpie libres et Les équilibres chimiques

Si on a un mélange de gaz parfait, chaque gaz i a une pression partielle P_i . On a alors :

$$G_T^P(i) = G_T^\circ(i) + nRT \ln P_i$$

4. Cas général. L'activité

Dans le cas où le système est constitué d'un mélange de phases liquides, solides et gaz, l'enthalpie libre molaire du constituant i est donné par l'expression suivante :

$$G_T^P(i) = G_T^\circ(i) + nRT \ln \frac{a_i}{a_0} \quad \text{Eq VI. 7}$$

Le terme a présente l'activité du constituant i , et a_0 est l'activité dans les conditions standards. L'activité chimique est définie par l'expression : $a_i = \gamma_i x_i$

Avec γ_i : représente le coefficient d'activité, il est égal à 1 pour les systèmes parfaits $\gamma_i = 1$

x_i Dépend de l'état physique du constituant :

x_i : représente fraction molaire pour les solides et les liquides ($x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$)

x_i : représente pression partielle pour les gaz ($x_i = P_i$)

x_i : représente concentration molaire pour les solutions ($x_i = C_i$)

L'activité chimique dans les conditions standards est toujours égale à 1 quel que soit la phase ($a_i^\circ = 1$).

Ainsi, l'enthalpie libre molaire du constituant i sera donné par l'expression :

$$G_T^P(i) = G_T^\circ(i) + nRT \ln a_i \quad \text{Eq VI. 8}$$

5. L'enthalpie libre standard de formation

On appelle enthalpie libre standard de formation d'un composé (ΔG_f°), la variation d'enthalpie libre accompagnant la formation d'une mole de ce composé à partir de ses éléments constituants dans les conditions standards.

ΔG_f° Pour le corps simple est nulle

5.1 Calcul de l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$ à $T = cte$.

Considère la réaction suivante



A partir de $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ à $T = cste$

$$G^\circ = H^\circ - TS^\circ \quad \text{Eq VI. 9}$$

ΔG_f° Pour le corps simple est nulle

$\Delta_r G^\circ$ D'une réaction chimique est donné par la relation suivante :

Chapitre VI : L'enthalpie libres et Les équilibres chimiques

$$\Delta G_r^\circ = \sum \Delta G_f^\circ (\text{Produits}) - \sum \Delta G_f^\circ (\text{Réactifs}) \quad \text{Eq VI. 10}$$

5.2 Energie d'Helmutz

Pour une transformation s'effectuant à $V = \text{cste}$, on

Elle est définie comme une fonction d'état notée « F » appelée « Energie libre » ou « fonction de Helmholtz » qui s'occupent plus des transformations isothermes à pression constante (la pression atmosphérique). tel que :

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S \quad \text{Eq VI. 11}$$

Si $\Delta A < 0 \Rightarrow$ la transformation est spontanée (sens direct de la réaction).

Si $\Delta A > 0 \Rightarrow$ la transformation ne peut être spontanée (sens inverse de la réaction).

Si $\Delta A = 0 \Rightarrow$ le système est à l'équilibre

5.3 Relation entre G et F :

On a

$$A = U - TS ; G = H - TS \text{ et } H = U + PV$$

$$G = U + PV - TS = \underbrace{U - TS}_A + PV$$

$$G = A - TS \quad \text{Eq VI. 12}$$

6. Condition de l'équilibre thermodynamique

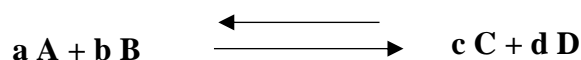
Dans le chapitre précédent nous avons vu que les conditions d'évolution d'un système sont liées au signe de l'enthalpie libre (pour les transformations isobares) :



Le système est à l'état d'équilibre si : c à d que dans un état donné (T, P et composition définie), il n'y a pas de différence entre l'enthalpie libre des produits et celui des réactifs ($G_{\text{produits}} = G_{\text{réactifs}}$).

7. Loi d'équilibre, Constante d'équilibre

Soit un système fermé siège d'un équilibre chimique :



Au cours de cette réaction, l'activité et l'enthalpie libre des réactifs diminuent alors que ceux des produits augmentent. A l'instant t, la variation de l'enthalpie libre est donnée par :

$$\Delta G = \sum G (\text{Produits}) - \sum G (\text{Réactifs}) = [cG(C) + dG(D)] - [aG(A) + bG(B)]$$

Chapitre VI : L'enthalpie libres et Les équilibres chimiques

L'enthalpie molaire de chaque constituant est donnée par :

$$G(i) = G^\circ(i) + RT \ln a_i$$

D'où $\Delta G = [c(G^\circ(C) + RT \ln a_C) + d(G^\circ(D) + RT \ln a_D)] - [a(G^\circ(A) + RT \ln a_A) + b(G^\circ(B) + RT \ln a_B)]$

$$\Delta G = [cG^\circ(C) + dG^\circ(D)] - [aG^\circ(A) + bG^\circ(B)] + RT[(\ln a_C^c + \ln a_D^d) - (\ln a_A^a + \ln a_B^b)]$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

À l'équilibre, $\Delta G = 0$ (le système est « mort » $\Delta H = 0$ et $\Delta S = 0$)

$$\Delta G = 0 \Leftrightarrow \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} = 0$$

Cette relation représente la « loi d'équilibre ». Elle s'applique uniquement pour les systèmes fermés.

$K = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$ est appelé constante d'équilibre

Donc $\Delta G^\circ + RT \ln K = 0 \Rightarrow \Delta G^\circ = -RT \ln K$

$$K = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} \quad \text{Eq VI. 13}$$

7.1 Constante d'équilibre en phase gazeuse :

$$P_i = x_i \cdot P_{tot}$$

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

Donc les conditions standards $P=1$ atm et $T=$ cst

Dans ce cas K est notée K_P et $a_i = P_i$ donc :

$$K_P = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad \text{Eq VI. 14}$$

On peut également définir la constante d'équilibre pour les solutions K_C (relative à la concentration)

$$K_C = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad \text{Eq VI. 15}$$

7.2 Variation de k_p en fonction de :

7.2.1 Température

L'effet de la température est gouverné par la loi de Van't Hoff :

Chapitre VI : L'enthalpie libres et Les équilibres chimiques

➤ À pression constante

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G^\circ}{RT}$$

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

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad \text{Eq VI. 16}$$

K_1 La constante d'équilibre à T_1

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

et K_2 la constante d'équilibre à T_2

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

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

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \text{Eq VI. 17}$$

7.2.2 Pression

♣ *Principe de le Chatelier*

Si $\Delta H > 0$ (réaction endothermique) et que $T_2 > T_1$ alors on a $\ln \frac{K_2}{K_1} > 0$

Si $\Delta H < 0$ (réaction exothermique) et que $T_2 > T_1$ alors on a $\ln \frac{K_2}{K_1} < 0$

Selon le principe de Chatelier une augmentation de la pression déplace l'équilibre dans le sens qui provoque une diminution du volume du système : c à d diminution du nombre de moles gazeux. De même une diminution de la pression entraîne un déplacement ou une rupture de l'équilibre dans le sens où il y a une augmentation du volume du système ; c à d : une augmentation du nombre de moles gazeux.

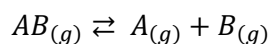
8. Coefficients ou degré de dissociation en phase homogènes :

Le coefficient de dissociation est une grandeur notée α sans dimension avec : $0 \leq \alpha \leq 1$

Le coefficient de dissociation est utilisé pour décrire l'état d'avancement à l'équilibre des réactions chimiques au milieu homogène.

Considérons la réaction suivante :

Chapitre VI : L'enthalpie libres et Les équilibres chimiques



$$\text{à } t = 0 \quad n_0 = 0 \quad 0 \quad 0$$

$$\text{à l'équilibre} \quad n_0 - n' \quad n' \quad n'$$

Le nombre de mole total à l'équilibre $n_{tot} = n_{AB} + n_A + n_B = (n_0 - n') + n' + n'$

Le coefficient de dissociation d'un réactif est le rapport entre la quantité dissociée de ce réactif et sa quantité initiale : $\alpha = \frac{n'}{n_0}$

D'où : n' : le nombre de mole dissocié, n_0 : le nombre de mole initial.

$$n_{tot} = (n_0 - \alpha n_0) + \alpha n_0 + \alpha n_0 = n_0 + \alpha n_0$$

$$n_{tot} = n_0(1 + \alpha)$$

$$K_P = \frac{P_A P_B}{P_{AB}}$$

P_A, P_B : pression partielle

| | | | |
|-----------------------------|---|--------------|--------------|
| | $AB_{(g)} \rightleftharpoons A_{(g)} + B_{(g)}$ | | |
| t=0 | n_0 | 0 | 0 |
| A l'équilibre | $n_0(1 - \alpha)$ | αn_0 | αn_0 |
| n_{tot} | $n_0(1 + \alpha)$ | | |

$$P_A = x_A P_{tot} = \frac{n_A}{n_{tot}} \cdot P_{tot}$$

$$K_P = \frac{P_A P_B}{P_{AB}}$$

$$P_A = \frac{n_A}{n_{tot}} \cdot P_{tot} = \frac{\alpha n_0}{n_0(1 + \alpha)} \cdot P_{tot}$$

$$P_B = \frac{n_B}{n_{tot}} \cdot P_{tot} = \frac{\alpha n_0}{n_0(1 + \alpha)} \cdot P_{tot}$$

$$P_{AB} = \frac{n_{AB}}{n_{tot}} \cdot P_{tot} = \frac{n_0(1 - \alpha)}{n_0(1 + \alpha)} \cdot P_{tot}$$

Chapitre VI : L'enthalpie libres et Les équilibres chimiques

$$K_P = \frac{\frac{\alpha n_0}{n_0(1+\alpha)} \cdot P_{tot} \cdot \frac{\alpha n_0}{n_0(1+\alpha)} \cdot P_{tot}}{\frac{n_0(1-\alpha)}{n_0(1+\alpha)} \cdot P_{tot}} = \frac{\alpha}{(1+\alpha)} \cdot P_{tot} \cdot \frac{\alpha}{(1+\alpha)} = \frac{\alpha^2}{(1+\alpha)^2} \cdot P_{tot}$$

$$K_P = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)(1+\alpha)} \cdot P_{tot} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \cdot P_{tot}$$

$$K_P = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)(1+\alpha)} \cdot P_{tot} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \cdot P_{tot}$$

$$K_P - K_P \cdot \alpha^2 = \alpha^2 \cdot P_{tot} = \alpha^2 (K_P + P_{tot}) = K_P$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_P}{(K_P + P_{tot})}} \quad \text{Eq VI. 18}$$

9. Avancement d'une réaction chimique (ζ)

Soit la réaction suivante :



L'avancement de cette réaction à l'instant t noté (ζ) exprimé en mole est donnée par la relation suivante :

$$\zeta = \frac{n_{i(t)} - n_{i(0)}}{v_i} \quad \text{Eq VI. 19}$$

$n_{i(0)}$: le nombre de moles de l'espèce (i) à l'instant t=0.

$n_{i(t)}$: le nombre de moles de l'espèce (i) à l'instant t.

v_i : son coefficient stœchiométrique (négatif si le constituant est réactif, positif si c'est un produit).

$$\zeta = \frac{-\Delta n_A}{a} = \frac{-\Delta n_B}{b} = \frac{+\Delta n_C}{c} = \frac{+\Delta n_D}{d}$$

Tableau VI.1 : Effet de pression partielle de concentration des réactifs et produits :

| ΔH_R° | $T_2 > T_1$ | $T_2 < T_1$ |
|------------------------|---|---|
| < 0 (exothermique) | $K_2 < K_1$: déplacement vers la gauche $\xleftarrow{\text{sens(2)}}$ | $K_2 > K_1$: déplacement vers la droite $\xrightarrow{\text{sens(1)}}$ |
| > 0 (endothermique) | $K_2 > K_1$: déplacement vers la droite $\xrightarrow{\text{sens(1)}}$ | $K_2 < K_1$: déplacement vers la gauche $\xleftarrow{\text{sens(2)}}$ |
| 0 (athermique) | La T n'est pas un facteur d'équilibre | |

Chapitre VI : L'enthalpie libres et Les équilibres chimiques

10. Effet d'un gaz inerte

Un gaz inerte est défini comme un gaz qui ne réagit ni avec les réactifs et ni avec les produits. L'introduction d'un gaz inerte se fait soit à volume constant soit à pression constante

$$K_p = KC(RT)^{\Delta n}; \quad [C] \frac{n_i}{V_i}$$

$$KC = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{(n_C/V)^c (n_D/V)^d}{(n_A/V)^a (n_B/V)^b} = \frac{n_C^c n_D^d}{n_A^a n_B^b} (1/V)^{(C+D)-(A+B)}$$

$$KC = Kn(1/V)^{\Delta n}$$

$$K_p = Kn(1/V)^{\Delta n} \cdot (RT)^{\Delta n} = K(1/V)^{\Delta n} = K \cdot Kn (1/V)^{\Delta n}$$

L'ajout d'un gaz inerte à pression constante entraîne de déplacer l'équilibre dans le sens de l'augmentation de nombre des moles des espèces gazeuse.

Un ajout isotherme et isochore d'un constituant gazeux inactif ne déplace pas l'équilibre chimique.

Série de TD N°01

Exercice 01 :

Dans les conditions normales, une mole d'un gaz parfait occupe un volume de 22.4 L. Calculer la constante des gaz parfaits :

- Dans le système MKSA.
- Si la pression est exprimée en atm et le volume en litre.
- Si la pression est exprimée en mmHg et le volume en litre.
- Si la pression est exprimée en bar et le volume en m³.
- En cal.mol⁻¹. K⁻¹.

$$R=8.314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, R=0.082 \text{ atm.L.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, R=2 \text{ cal. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Exercice 02 :

On sort un bloc de plomb avec une masse $m_1 = 300 \text{ g}$ d'une étuve à la température $T_1 = 97 \text{ }^\circ\text{C}$. on le plonge dans un calorimètre de capacité thermique $C = 210 \text{ JK}^{-1}$ contenant une masse $m_2 = 345 \text{ g}$ d'eau. L'ensemble est à la température initiale $T_2 = 15^\circ\text{C}$; on mesure la température d'équilibre thermique $T_e = 17^\circ\text{C}$.

- Déterminer la chaleur massique du plomb.

Données $C_e = 4185 \text{ JK}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$, $\rho = 1000 \text{ kg, m}^{-3}$.

$$C_p = 826,91 \text{ J. Kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Exercice 03 :

Un calorimètre de capacité thermique $C = 150 \text{ j.K}$ contient une masse $m_1 = 220 \text{ g}$ d'eau à la température initiale $T_1 = 55^\circ\text{C}$. on y place un glaçon de masse $m_2 = 90 \text{ g}$ sortant du congélateur à la température $T_2 = -24^\circ\text{C}$.

Déterminer la température d'équilibre du système.

Données :

Chaleur massique de l'eau $C_e = 4185 \text{ J.kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, Chaleur massique de la glace $C_g = 2090 \text{ J.kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

La chaleur latente de fusion de la glace $L_f = 3,34 \cdot 10^5 \text{ J.kg}^{-1}$.

$$T_e = 292,3 \text{ K}$$

Exercice 04 :

Un calorimètre contient 250g d'eau. Au bout d'un certain temps la température initiale lue est $18 \text{ }^\circ\text{C}$, on ajoute une masse de 300g d'eau à la température 80°C . est de 35°C .

- Quelle est la température finale si on néglige l'intervention de ce Calorimètre ?
- On réalité la température finale vaut $T_e = 50 \text{ }^\circ\text{C}$. déterminer la capacité calorifique C et calculer la valeur massique en eau μ du calorimètre par.

$T_e = 51,8^\circ\text{C}$; $C = 130,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; $\mu = 31,25 \text{ g}$

Série de TD N°02

(1^{er} principe de la thermodynamique)**Exercice 01 :**

Un récipient contient un mélange de gaz parfait est constitué de 0,2 g de H₂ et 0,21 g de N₂ et 0,51 de NH₃ sous la pression d'une atmosphère et à une température de 27°C.

Calculer :

- 1) Les fractions molaires
- 2) La pression partielle de chaque gaz
- 3) Le volume total

$$x_{H_2} = 0,727 \quad ; \quad x_{N_2} = 0,055 \quad ; \quad x_{NH_3} = 0,218$$

$$P_{H_2} = 0,727 \text{ atm} \quad ; \quad P_{N_2} = 0,055 \text{ atm} \quad ; \quad P_{NH_3} = 0,218 \text{ atm}$$

$$V_T = 3,38 \text{ L}$$

Exercice 02 :

A) Déterminer le travail mis en jeu par 2 litres de gaz parfait maintenues à 25°C sous la pression de 5 atm (état 1) qui se détend de façon isotherme pour occuper un volume de 10 litres (état 2)

- 1). De façon réversible
- 2). De façon irréversible

B) À la même température, le gaz est ramené de l'état 2 à l'état 1. Déterminer le travail mis en jeu lorsque la compression s'effectue :

1. De façon réversible
2. De façon irréversible

$$W_{(1 \rightarrow 2) \text{rév}} = -1630 \text{ J} \quad ; \quad W_{(1 \rightarrow 2) \text{irrév}} = -810 \text{ J}$$

$$W_{(2 \rightarrow 1) \text{rév}} = -1630 \text{ J} \quad ; \quad W_{(2 \rightarrow 1) \text{irrév}} = -4052 \text{ J}$$

Exercice 03 :

Une mole de gaz parfait monoatomique se trouve dans l'état (P_0, V_0, T_0). Au cours d'une transformation réversible, il reçoit une quantité de chaleur $Q=3RT_0/2$

- a. Evaluer la pression et le volume finaux si la transformation est isotherme.

$$V_1 = V_0 e^{3/2} \quad ; \quad P_1 = P_0 e^{-3/2}$$

Exercice 04 :

Une mole de gaz d'azote (N₂) est considérée comme un gaz parfait est portée de 25 à 100 °C.

Calculer la quantité de chaleur Q reçue par ce système, sa variation d'énergie interne et sa variation d'enthalpie dans les 2 cas suivants :

- a. Lorsque la transformation est isochore
- b. Lorsque la transformation est isobare

On donne : $C_p(N_2g) = 33 \text{ J. mole}^{-1}. \text{ K}^{-1}$ et $R = 8,31 \text{ J. mole}^{-1}. \text{ K}^{-1}$

Transformation est isochore :

$$Q_V = 1851,75 \text{ J} ; \Delta U = W + Q \text{ et } \Delta V = 0 \Rightarrow W = 0 \Rightarrow \Delta U = 1851,75 \text{ J} ;$$

Lorsque la transformation est isobare

$$Q_p = \Delta H = 2475 \text{ J}$$

Exercice 05 :

Une mole de gaz parfait à une température initiale de 298K se détend d'une pression de 5 atm à une pression de 1 atm. Dans chacun des cas suivants

1. Détente adiabatique et réversible.
2. Détente adiabatique et irréversible

Calculer : T_{finale} de gaz ; ΔU de gaz ; W du gaz ; Q et ΔH du gaz

On donne $C_V = 3R/2$ et $C_p = 5R/2$

Exercice 06 :

Calculer la variation d'énergie interne de chacun des systèmes suivants :

- a) Un système absorbe $Q=2 \text{ kJ}$ tandis qu'il fournit à l'extérieur un travail $W=500 \text{ J}$.
- b) Un gaz maintenu à volume constant cède $Q=5 \text{ kJ}$.
- c) La compression adiabatique d'un gaz s'accomplit par un travail $W=80 \text{ J}$.

$$\text{a) } \Delta U = 1,5 \text{ KJ}$$

$$\text{b) } \Delta U = Q = -5 \text{ KJ}$$

$$\text{c) } \Delta U = W = -80 \text{ KJ}$$

Exercice 07 :

Soit 2 moles d'un gaz parfait se détend de V_0 à $2V_0$ d'une façon réversible à pression constante.

$$(P_0, V_0, T_0) \rightarrow (P_0, 2V_0, 2T_0)$$

Calculer : W , Q , ΔU , ΔH

Données : $R=2 \text{ cal/mole. K}$, $C_p = \frac{7}{2}R$, $T=300 \text{ k}$

$$W_{\text{rév}} = -1200 \text{ cal} ; \quad Q = 4200 \text{ cal} ; \quad \Delta U = 3000 \text{ cal} ; \quad \Delta H = 4200 \text{ cal}$$

Série de TD N°03

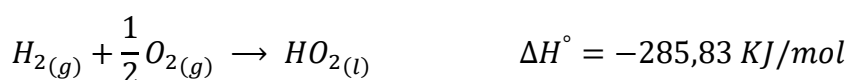
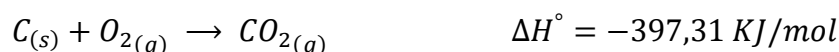
(Thermochimie)

Exercice 01 :

La combustion de 18g de l'acide lactique $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$ dégage 272,54 KJ à 25°C sous une pression d'une atmosphère.

1- Calculer l'enthalpie standard de formation d'une mole de cet acide.

Données :



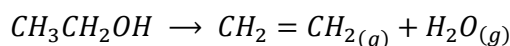
$$\Delta H_f^\circ (\text{acide lactique}) = -686,72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Exercice 02 :

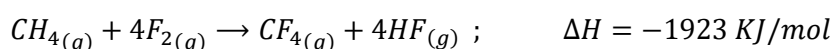
On donne les valeurs des énergies de liaison à la température 298 K en KJ/mol :

$$E_{\text{C-C}} = 342,5 \quad ; \quad E_{\text{C-H}} = 412,3 \quad ; \quad E_{\text{C=C}} = 612,8 \quad ; \quad E_{\text{C-O}} = 356,0 \quad ; \quad E_{\text{O-H}} = 426,6$$

- Calculer l'enthalpie standard ΔH (298K) de la réaction suivante :



- Calculer l'énergie de liaison C-F de la réaction suivante :



On donne les énergies de liaison suivante en KJ/mol :

$$E_{\text{C-H}} = -412,6 \quad ; \quad E_{\text{H-F}} = -562,6 \quad ; \quad E_{\text{F-F}} = -153,0$$

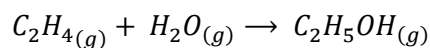
$$\Delta H_{\text{réaction}} = \sum \text{Energies de liaisons des reactifs} - \sum \text{Energies de liaisons des produits}$$

$$\Delta H_{\text{réaction}} = (E_{\text{C-C}} + E_{\text{C-O}} + E_{\text{O-H}} + 5 E_{\text{C-H}}) - (E_{\text{C=C}} + 4 E_{\text{C-H}} + 2 E_{\text{O-H}})$$

$$E_{\text{C-F}} = -483,7 \text{ KJ/mol}$$

Exercice 03 :

Calculer l'enthalpie standard de la réaction suivante :



- a. A partir des enthalpies molaires standards de formation.
- b. A partir des énergies de liaisons.

On donne : $\Delta H_{f,298}^\circ(C_2H_4(g)) = 33,6 \text{ KJ. mol}^{-1}$

$\Delta H_{f,298}^\circ(C_2H_5OH(g)) = -275,9 \text{ KJ. mol}^{-1}$

$\Delta H_{f,298}^\circ(H_2O(g)) = -242,4 \text{ KJ. mol}^{-1}$

| Liaisons | H-H | C-H | C-C | O-H | C-O | C=C |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $\Delta H_{f,298}^\circ(\text{Liaison}) \text{ (KJ.mol}^{-1}\text{)}$ | -434,7 | -413,8 | -263,3 | -459,8 | -313,5 | -611,3 |

$\Delta H_{r,298}^\circ = -25,3 \text{ KJ} , \Delta H_{r,298}^\circ(\text{liaison}) = 79 \text{ KJ}$

Série de TD N°04

(2^{ème} et 3^{ème} principe de la thermodynamique)**Exercice 1 :**

Calculer la variation d'entropie ΔS lorsqu'une mole d'iode solide à 25°C est chauffée jusqu'à sa vaporisation à 184°C, sous la pression étant 1 atm.

Données : C_p (I2 solide) = 54,6 J/mol. K, C_p (I2 liquide) = 81,5J/mol. K

ΔH fusion = 15,633 KJ/mol, température de fusion = 113,6°C

ΔH_{vap} = 25,498 KJ/mol, température de vaporisation = 184°C

$$\Delta S_T = 124,07 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Exercice 2 :

Une masse de 10 g de d'oxygène est chauffée de 20 à 100°C sous un volume constant. Calculer la variation d'entropie correspondante. On donne pour les gaz parfait $C_V = C_P - R$ et $C_P [O_{2(g)}] = 29,26 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta S = 0,47 \text{ J/K}$$

Exercice : 3

Une mole d'hydrogène, occupant un volume de 10 dm³ à 100K, est chauffée jusqu'à une température de 600 K. Le volume final étant à 100 dm³. Quelle est la variation d'entropie qui accompagne cette opération.

On donne : $C_V = 4.960 - (0.19999 \cdot 10^{-3}) T + (4.808 \cdot 10^{-2}) T^2 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1}$

$$\Delta S = 13.47 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1}$$

Exercice : 4

Quelle est la variation d'entropie de la transformation de 10g d'ammoniac (NH₃) liquide de -50°C à +50°C sous pression de 1atm.

$$C_p(\text{NH}_3)_{(l)} = 9,95 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_p(\text{NH}_3)_{(g)} = 8,25 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_V(\text{NH}_3)_{(l)} = 14,82 \text{ Kcal}$$

$$T_V(\text{NH}_3)_{(l)} = -33^\circ\text{C}$$

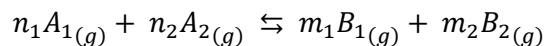
$$\Delta S = 39 \text{ cal/K}$$

Série de TD N°05

(L'équilibre chimique)

Exercice 01 :

Soit la réaction suivante

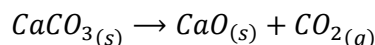


- 1) Calculer la constante d'équilibre K_p
- 2) Calculer la constante d'équilibre K_x
- 3) Calculer la constante d'équilibre K_C

$$K_P = \frac{4}{27} P_T^3, \quad K_X = \frac{4}{27}, \quad K_C = 4x^3$$

Exercice 02 :

Le carbonate de calcium $CaCO_3(s)$ se décompose selon la réaction :



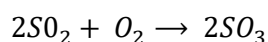
- a. Calculer la variation d'enthalpie libre ΔG_R° de cette réaction et dites si elle est thermodynamiquement possible dans les conditions standards ?
- b. A partir de quel température la décomposition devient possible ? on suppose que l'enthalpie et l'entropie de la réaction sont indépendantes de la température

On donne :

| Constituant | $CaCO_{3(s)}$ | $CaO_{(s)}$ | $CO_{2(g)}$ |
|-----------------------------|---------------|-------------|-------------|
| $\Delta H_f^\circ (KJ/mol)$ | -1210,11 | -393,14 | -634,11 |
| $S_{298}^\circ (J/K.mol)$ | 92,80 | 213,60 | 39,71 |

Exercice 03 :

On considère la réaction en phase gazeuse



- a) La réaction est-elle possible à 298 K ?
- b) Calculer la constante d'équilibre K_p à 298K.

Sachant que :

| Constituant | SO_2 | O_2 | SO_3 |
|-------------------------------|--------|-------|--------|
| $\Delta H_f^\circ (Kcal/mol)$ | -71 | - | -94,5 |
| $S_{298}^\circ (cal/K.mol)$ | 59,4 | 49 | 61,2 |

1) $\Delta H^\circ = -47 \text{ Kcal/mole}$; $\Delta S^\circ = 45,4 \text{ cal/K}$; $\Delta G^\circ = -33,47 \text{ Kcal}$

$\Delta G^\circ < 0$ La réaction est possible à 298K.

2) $K_p = 2,36 \cdot 10^{24}$

Exercice 04 :

Soit l'équilibre suivant :



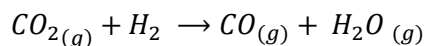
- Calculer α, P_{CO}, P_{CO_2} à l'équilibre si $P_T = 1 \text{ atm}$
- Calculer ΔG° (1090 K)
- Calculer ΔG° (298 K) sachant que $\Delta H = 42,21 \text{ Kcal}$.
- A quelle température cet équilibre est possible ?

$\alpha = 0,845$; $P_{CO} = 0,916 \text{ atm}$; $P_{CO_2} = 0,084 \text{ atm}$; $\Delta G_{1090}^\circ = -5,02 \text{ Kcal/mol}$;

$\Delta G_{298}^\circ = 28,43 \text{ Kcal}$ $\Delta G < 0$ la réaction est possible à 1090 K

Exercice 05 :

Considérons l'équilibre homogène en phase gazeuse :



À 417°C : $\Delta H^\circ_R = 11,2 \text{ KJ}$ et la constante d'équilibre K_P est égale à 0.100.

Calculer la constante d'équilibre K_P à 500°C, sachant qu'entre 417 et 500°C, la valeur de ΔH°_R ne varie pratiquement pas.

Références Bibliographiques

- [1] C. COULON, S. LE BOITEUX et P. SEGONDS THERMODYNAMIQUE PHYSIQUE Cours et exercices avec solutions Edition DUNOD, 1997
- [2] H.B. Callen THERMODYNAMICS, Cours, Edition John Wiley and Sons, 1960
- [3] R. CLERAC, C. COULON, P. GOYER, S. LE BOITEUX et C. RIVENC THERMODYNAMICS, Cours et travaux dirigés de thermodynamique Université Bordeaux 1, 2003
- [4] O. PERROT, COURS DE THERMODYNAMIQUE I.U.T. de Saint-Omer Dunkerque, 2011
- [5] C. LHUILLIER, J. ROUS, Introduction à la thermodynamique, Edition Dunod, 1994
- [6] S. WANG, JUMING TANG, F. YOUNCE, Temperature Measurement, Encyclopedia of Agricultural, Food, and Biological Engineering DOI: 10.1081/E-EAFE 120006895, 2003.
- [7] ILYA PRIGOGINE, DILIP KONDIKOBÉ, ODILE JACOB, Thermodynamique, 1999.
- [8] ANNOUN MOHAMED, Thermodynamique et cinétique chimique, Cours Chimie 2, 1^{ère} Année licence ST
- [9] GEORGES FAVERGON et JACQUES MESPLE de, Atomistique Thermodynamique Cinétique, Bréal édition, 1998.
- [10] SAM LOGAN, Introduction à la cinétique chimique, Edition Dunod 1998.
- [11] ILYA PRIGOGINE, DILIP KONDIKOBÉ, ODILE JACOB, Thermodynamique, 1999.
- [12] PETER ATKINS, Eléments de Chimie Physique, De Boeck Université 1998.
- [13] ALINE AUROUX, ANNE SOPHIE MOREAU, Chimie, Edition Ellipses 1999.
- [14] PAUL ARNAUX, FRANÇOISE ROUQUEROL, GILBERTE CHAMBAUD et ROLAND LISSILOUR, Chimie Physique, Dunod 2001.
- [15] JOSE PHILIPPE PEREZ, Thermodynamique, Dunod 2001.
- [16] JAMES J. KELLY, REVIEW of Thermodynamics, 1996-2002
- [17] Thermodynamique ; 1^{er} principe Chapitre 7, 1P003, Université Sorbonne, UPMC.
- [18] YUNUS A CENGEL, MICHAEL A BOLES, Thermodynamics An engineering approach, First edition, 2013.

Annexe

FORMULAIRE THERMODYNAMIQUE

| | Transformation Isochore (V=cste) | Transformation Isobare (P=cste) | Transformation Isotherme (T=cste) | Transformation adiabatique |
|---|--|---|--|---|
| Relation entre P, V et T (équations caractéristiques) | $\frac{P}{T} = cste$ Loi de Charles ou 2 ^{ème} loi de Gay Lussac | $\frac{V}{T} = cste$ Loi de Gay Lussac | $P.V = cste$ Loi de Mariotte | $P.V^\gamma = cste$ $T.V^{\gamma-1} = cste$ $T^\gamma.P^{1-\gamma} = cste$ Les lois de Laplace |
| Travail W (J) | 0 | $-P(V_2 - V_1)$ $= P(V_1 - V_2)$ Avec : $P_1 = P_2 = P$ | $-nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$ $-nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$ | $\frac{P_2V_2 - P_1V_1}{\gamma - 1}$ |
| Chaleur Q(J) | $nc_V(T_2 - T_1)$ $mc_V(T_2 - T_1)$ | $nc_P(T_2 - T_1)$ $mc_P(T_2 - T_1)$ | $nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$ $nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$ | 0 |
| Variation d'énergie interne ΔU (J) | $nc_V(T_2 - T_1)$ $mc_V(T_2 - T_1)$ | $nc_V(T_2 - T_1)$ $mc_V(T_2 - T_1)$ | 0 | $\frac{P_2V_2 - P_1V_1}{\gamma - 1}$ |
| Variation d'enthalpie ΔH (J) | $nc_P(T_2 - T_1)$ $mc_P(T_2 - T_1)$ | $nc_P(T_2 - T_1)$ $mc_P(T_2 - T_1)$ | 0 | ΔH $= \gamma nc_V(T_2 - T_1)$ $= \gamma \Delta U$ |

$$c_p - c_v = R \quad (R, c_p \text{ et } c_v \text{ en } j/mol K)$$

$$c_v = \frac{R}{\gamma-1} \quad \text{Chaleur molaire à volume constant en (j/mol K)}$$

$$c_p = \frac{R\gamma}{\gamma-1} \quad \text{Chaleur molaire à pression constante en (j/mol K)}$$

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} \quad \text{Coefficient adiabatique}$$

$$\gamma = \frac{5}{3} \quad \text{Pour les gaz monoatomique (He, Ne, Ar...)}$$

$$\gamma = \frac{7}{5} \quad \text{Pour les gaz diatomique (O}_2, \text{N}_2, \text{air...), } \gamma \approx 1,3 \quad \text{Pour les gaz poly atomiques (H}_2\text{O, CO}_2\text{...)}$$

| Multiple | Préfixe | Notation |
|------------|---------|----------|
| 10^{12} | téra | T |
| 10^9 | giga | G |
| 10^6 | méga | M |
| 10^3 | kilo | k |
| 10^2 | hecto | h |
| 10^1 | déca | da |
| 10^{-1} | déci | d |
| 10^{-2} | centi | c |
| 10^{-3} | milli | m |
| 10^{-6} | micro | μ |
| 10^{-9} | nano | n |
| 10^{-12} | pico | p |

| Transformation | Caractéristique |
|---------------------------|-----------------|
| Irréversible | $\delta S > 0$ |
| Réversible | $\delta S = 0$ |
| Adiabatique | $\delta Q = 0$ |
| Adiabatique et réversible | $dS = 0$ |

| Transformation | Caractéristique |
|----------------------------|---------------------------|
| Isotherme | $dT = 0$ |
| Isobare | $dP = 0$ |
| Isochore | $dV = 0$ |
| Polytropique (gaz parfait) | $PV^n = \text{constante}$ |