

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

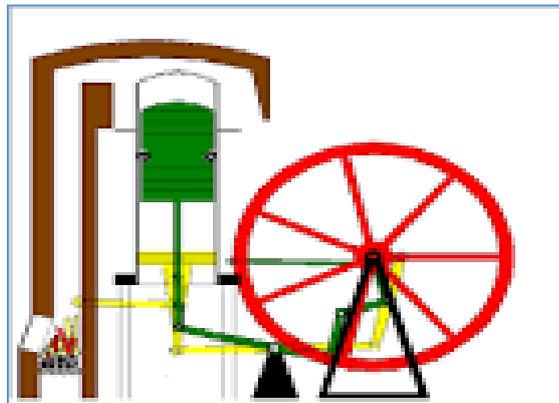


**Université A. MIRA – BEJAIA**

**Faculté de Technologie**

**Département de technologie**

*Polycopié de cours*  
*Thermodynamique chimique*



**Présenté par :**

**IKKOUR Kahina**

**Année 2019/ 2020**

## Avant propos

Ce polycopié a été rédigé dans le but d'offrir un cours aussi simple et direct que possible du module de thermodynamique chimique. Il s'adresse aux étudiants des tronc-communs sciences techniques et sciences de la matière. L'objectif de ce cours est de donner les bases nécessaires de la thermodynamique classique en vue de l'application à la combustion et aux machines thermiques.

Cet ouvrage est structuré en cinq chapitres en respectant le programme d'enseignement officiel destiné aux étudiants de première année des sciences techniques.

Le chapitre I porte essentiellement sur les généralités sur la thermodynamique et les premières définitions utilisées en thermodynamique (définition d'un système et échange possible avec le milieu extérieur, évolution des états d'équilibres, rappel des lois des gaz parfaits, transformation réversible et irréversible, le travail et la chaleur). Le chapitre II est consacré au premier principe de la thermodynamique, dans ce chapitre nous avons abordé la notion de l'énergie interne et conservation de l'énergie, énoncé du premier principe et application au gaz parfaits.... Le troisième chapitre porte sur l'application du premier principe aux réactions chimiques (thermochimie), dans ce chapitre sont présentées les notions de chaleurs de réactions, enthalpie standard de formation, enthalpie de changement d'état physique et de liaison, loi de Hess et de Kirchoff. Le quatrième chapitre présente le deuxième principe de la thermodynamique, les notions et les différentes expressions de l'entropie, ainsi qu'une introduction aux machines thermiques et le cycle ditherme de Carnot. Enfin le dernier chapitre est consacré aux équilibres chimiques qui a pour objectif de prévoir le sens de l'évolution d'un système dans lequel une transformation chimique peut se produire et savoir calculer la constante d'équilibre associée à toute transformation chimique à n'importe quelle température.

Ce manuscrit résulte de la lecture de nombreux ouvrages et documents que vous allez trouver à la fin de cet ouvrage.

## SOMMAIRE

Chapitre I : Notions fondamentales de la thermodynamique.....	1
Chapitre II :Premier Principe de la thermodynamique.....	24
Chapitre III : Thermochimie (Application du 1 <sup>er</sup> principe à la chimie) .....	32
chapitre IV : Deuxième principe de la thermodynamique.....	43
Chapitre V : Equilibres chimiques.....	61
Références bibliographiques .....	70

**CHAPITRE I : Notions fondamentales de la thermodynamique**

**I.1. Introduction**

La thermodynamique est une branche fondamentale de la physique qui étudie les transformations d'énergie sous toute ses forme (chimique, nucléaire, mécanique, calorifique, ...). Elle s'intéresse principalement aux transformations de la chaleur en travail et vice versa. Comme elle suit de près le sens des transformations entre le système étudié et le milieu extérieur et même à l'intérieur du système. Elle s'est avérée très importante en chimie car elle s'intéresse au bilan énergétique des réactions chimiques (exemple: réaction de combustion dans les moteurs, réaction d'oxydoréduction dans les piles, accumulateurs,...) ; elle joue aussi un rôle important dans la biologie (fonctionnement des cellules....). D'autre part, la thermodynamique est présente partout : elle aide à comprendre la vie et le monde qui nous entoure et elle est à la base de très nombreuses industries (agroalimentaire, pharmaceutique, industrie pétrolière, ...). Cette science trouve son application dans la conception et la conduite des procédés et des systèmes industriels. La thermodynamique peut être abordée sous deux aspects : l'un macroscopique et l'autre microscopique.

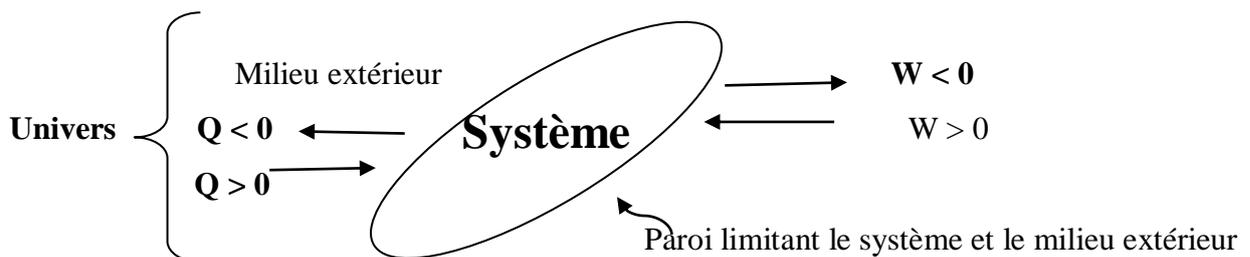
La thermodynamique classique (macroscopique), faisant l'objet de ce cours, caractérise la matière ou l'étudie à l'échelle macroscopique par un certain nombre de grandeurs macroscopiques, expérimentalement mesurables comme la température, la pression, le volume, la composition,....etc.

**I.2. Définitions et concepts de base**

**I.2.1. Système :**

Un système physique est une partie de l'univers qui est constitué d'un grand nombre de particules, il est séparée du reste de l'univers (milieu extérieur) par une paroi réelle ou imaginaire à travers laquelle sont susceptibles de s'effectuer des échanges d'énergie et de matière avec le milieu extérieur.

L'ensemble : **système** et le **milieu extérieur** constitue l'**univers**.



- **Convention de signe :** Par convention de signe, ce qui est reçu par le système (énergies : travail (W) ou chaleur (Q)) sera compté positivement, alors que ce qui est cédé ou perdu par le système sera compté négatif

### **I.2.2. Classification des systèmes :**

On retrouve deux types de classification de systèmes :

- De point de vue des échanges entre système et milieu extérieur : Selon la nature de la paroi limitant le système et milieu extérieur et la nature des échanges effectués avec le milieu extérieur, on distingue différents types de système.

**a. Système fermé :** Un système est dit fermé si ses limites ou frontières sont telles, qu'aucune quantité de matière ne peut être échangée avec le milieu extérieur. Le seul échange avec le milieu extérieur est sous forme d'énergie. Exemple : montage à reflux, réacteur fermé, circuit de refroidissement d'un réfrigérateur.....

**b. Système isolé :** Un système est dit isolé si ses parois empêchent tout échange de matière et d'énergie sous forme de travail et de chaleur avec le milieu extérieur. Exemple : L'univers, un calorimètre.....

**c. Système ouvert :** Un système ouvert est un système qui peut échanger de la matière et de l'énergie avec le milieu extérieur. Exemple : moteur de voiture, machine thermique, un moteur à explosion en fonctionnement.

- De point de vue de la matière contenue dans le système, on distingue deux types de système :

**a. Système homogène :** Un système est homogène, s'il est constitué d'une seule phase ou si la même composition et les mêmes propriétés physiques dans toute la matière.

**b. Système hétérogène :** Un système est hétérogène, s'il renferme minimum deux phases ou si la phase unique a des propriétés différentes.

### **I.2.3. Description d'un système thermodynamique**

#### **I.2.3.1 Etat d'un système**

A l'échelle macroscopique un système thermodynamique peut être décrit avec des grandeurs macroscopiques appelées grandeurs d'états, directement mesurable ou non. Exemple : la masse, le volume, l'énergie, la pression, la température...

Parmi les variables d'état qui déterminent l'état d'un système on distingue deux types :

**I.2.3.1.a. Grandeurs intensives**

Les grandeurs intensives sont des grandeurs non additives, elles ne dépendent pas de la masse ou la quantité de matière d'un système. Exemple : la température, la pression, la fraction molaire.....

**I.2.3.1.b. Grandeurs extensives**

Les grandeurs extensives sont des grandeurs additives. Elles sont proportionnelles à la quantité de la matière: exemple : la masse, le volume, le nombre de moles.....

Exemple: système 1 (m, V, T) + système 2 (m, V, T)  $\longrightarrow$  système (2m, 2V, T).

**Remarque :** On peut noter que le rapport de deux variables extensives est une variable intensive.

$$\textit{intensive} = \frac{\textit{extensive}}{\textit{extensive}}$$

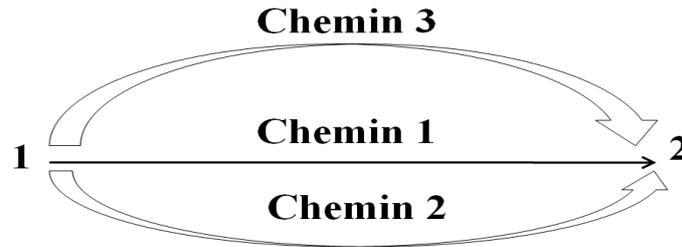
$$\text{Exemple : } \rho = \frac{\text{Masse}}{\text{Volume}}, C = \frac{\text{nombre de mole}}{\text{volume}}$$

**I.2.4. Variables d'état, fonction d'état****I.2.4.1. Variables d'état**

C'est les grandeurs d'état indépendantes qui permettent de définir totalement ou parfaitement l'état d'un système exemple : pression température volume, nombre de mole..... Si ces variables évoluent au cours du temps, on dit qu'il y'a transformation (exemple : changement de phase d'un système). Les variables d'état ne sont pas toutes indépendantes, elles sont liées entre elles par des équations, qui sont dites équations d'état du type :  $f(P, V, T)=0$ . (Exemple : équation d'état d'un gaz parfait :  $PV= nRT$ ).

**I.2.4.2. Fonction d'état**

Une Fonction d'état est une grandeur indépendante du chemin suivi lors d'une transformation de l'état initial 1 à l'état final 2. On peut réaliser des transformations entre un état initial (1) et un état final (2) de plusieurs façons différentes, en empruntant des chemins différents. En général, la variation  $\Delta X$  d'une grandeur d'état  $X$  dépend du chemin suivi pour aller de l'état (1) vers l'état (2) mais, les fonctions ( $F$ ) liées aux variables d'état **dites fonctions d'état**, leurs variations  $\Delta F$  au cours d'une transformation sont indépendantes du chemin suivi. On écrit alors,  $\Delta F= F_2-F_1$  ceci quelque soit le chemin suivi. Exemple: énergie interne  $U$  (T, p, V) et entropie  $S$  (T, p, V).



**I.3. Propriétés Mathématiques des fonctions d'état**

Soit  $F(X, Y)$  une fonction de deux variables  $X$  et  $Y$ , dérivable selon  $X$  et  $Y$ . La différentielle de la fonction  $F(X, Y)$  est :

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial X}\right)_Y dX + \left(\frac{\partial F}{\partial Y}\right)_X dY.$$

$\left(\frac{\partial F}{\partial X}\right)_Y$  est la **dérivée partielle** de  $F$  par rapport à  $x$ . De même,  $\left(\frac{\partial F}{\partial Y}\right)_X$  est la **dérivée partielle** de  $F$  par rapport à  $y$ .

La différentielle d'une fonction d'état  $dF(X, Y)$ , fonction de plusieurs variables indépendantes, est une **différentielle totale exacte** (D.T.E) si les dérivées secondes croisées sont égales :

$$\left[\frac{\partial}{\partial Y} \left(\frac{\partial F}{\partial X}\right)_Y\right]_X = \left[\frac{\partial}{\partial X} \left(\frac{\partial F}{\partial Y}\right)_X\right]_Y.$$

**Exemple :**

Si on considère une mole de gaz parfait : Est-ce que la différentielle du volume est une différentielle totale et exacte ?

On a  $PV = RT \Rightarrow V = \frac{RT}{P} \Rightarrow V = f(T, P)$

On écrit alors la différentielle de  $V$ :  $dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT.$

Le volume est une différentielle totale et exacte, si ses dérivées secondes croisées par rapport à la pression et à la température sont égales :

$$\checkmark \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\right]_P = \frac{-R}{P^2} \quad (1)$$

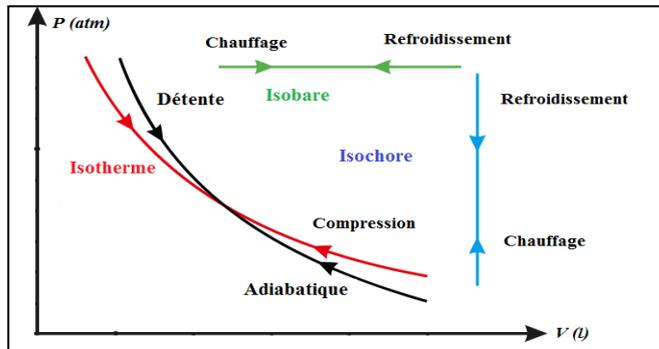
$$\checkmark \left[\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]_T = \frac{-R}{P^2} \quad (2)$$

(1) = (2)  $\Rightarrow$  la différentielle du volume est totale et exacte, d'où, le volume est une **fonction d'état**.



**I.4.2.1. Représentation graphique d'une transformation**

Pour étudier les transformations subies par un gaz on utilise les paramètres **P**, **V**, **T** qui sont liés par l'équation d'état **f(P,V,T)=0**. Deux paramètres suffisent pour étudier le système et le

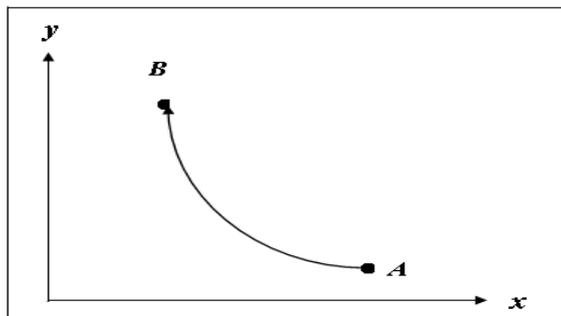


représenter sur un diagramme. Par exemple on a le diagramme de Clapeyron (**P**, **V**).

**Diagramme de Clapeyron des différentes transformations**

**I.4.2.2. Transformation ouverte :**

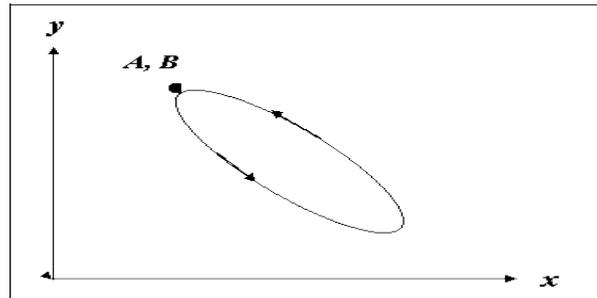
Le système décrit une transformation ouverte quand l'état d'équilibre final est différent de l'état d'équilibre initial.



**Transformation ouverte**

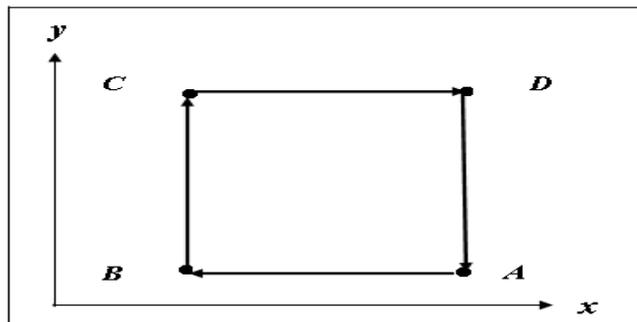
**I.4.2.3. Transformation fermée**

Lorsque l'état final après une transformation est identique à l'état initial, le système décrit une transformation fermée. Au cours de cette transformation au moins un ou plusieurs paramètres ont changé mais ils reviennent à l'état initial.

**Transformation fermée**

#### I.4.2.4. Cycle thermodynamique

Un cycle thermodynamique est une suite de processus qui débute et finit au même état. À la fin d'un cycle toutes les variables d'état ont les mêmes valeurs initiales. Les Cycles qui se répètent périodiquement jouent un rôle important dans le domaine industriel. Par exemple le cycle d'un moteur d'une voiture.

**Transformation cyclique**

#### I.4.2.5. Transformation réversible

Une transformation est réversible est une transformation qui peut se faire dans les deux sens infiniment lente et idéal (sans frottements ni pertes de chaleur). La réversibilité d'une transformation exige que le système passe par une infinité d'états intermédiaires (états quasi-statiques). C'est une transformation qui permet au système de retrouver son état précédent à chaque instant, le système passe par une suite d'état d'équilibre. (exp : Chauffage ou refroidissement progressif d'un système par mise en contact avec une infinité de sources de chaleur).

**I.4.2.6. Transformation irréversible**

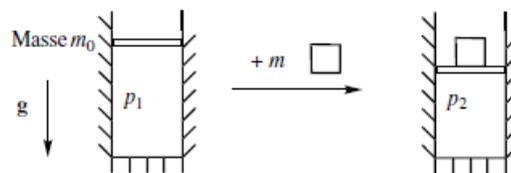
À l'inverse, une transformation qui n'est réalisable que dans le sens normal de l'écoulement du temps est qualifiée d'irréversible. Elle ne passe pas par une suite d'état d'équilibre, elle est spontanée, brusque, et naturelle. Les transformations naturelles ou spontanées sont irréversibles; elles ne peuvent évoluer que dans un seul sens.

**Exemple de transformation réversible et irréversible**

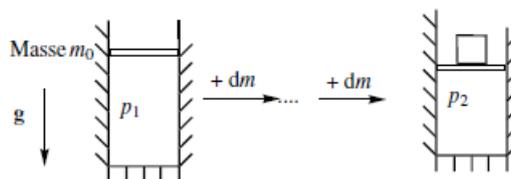
Soit un cylindre fermé par un piston mobile de masse  $m_0$  contenant un gaz parfait, se déplaçant sans frottement (voir figure ). Les parois du cylindre et le piston sont supposés athermanes (pas de transfert thermique). Soit  $p_{ext}$  la pression extérieure et pression initiale dans le cylindre est  $p_1$

On pose en une fois une masse  $m$  sur le piston (figure ...a). La transformation est irréversible car au début de la transformation, la pression intérieure est  $p_1$  et la pression finale est  $p_2 = p_{ext}$

D'autre part on pose progressivement une  $m$  sur le piston (figure ...a). La transformation est réversible (quasi-statique) car la pression extérieur est la même que la pression intérieur.



a) transformation irréversible



b) transformation réversible

**Exemple de transformation (a) irréversible par modification brutale d'une contrainte extérieure et (b) réversible par modification quasi-statique d'une contrainte extérieure**

**I.5. Température et de pression****I.5.1. Notion de température**

La notion intuitive de température découle de la sensation de chaud et de froid que nous ressentons lorsque nous touchons un objet. Physiquement elle traduit l'énergie d'agitation des molécules d'un corps. Pour évaluer une température, nous ferons appel aux phénomènes physiques qui accompagnent les variations de température. La sensation de chaud et de froid ne suffit pas pour définir précisément la température : une même eau tiède nous paraît froide ou chaude suivant que nous avons préalablement plongé notre main dans de l'eau plus chaude ou plus froide. La température est mesurée à l'aide de différents types de thermomètres : à liquide, métallique, à résistance.

**I.5.2. Echelles de température**

La définition actuelle de l'échelle de température est le résultat de tâtonnements successifs, c'est pourquoi de nos jours, coexistent l'échelle Kelvin, Celsius. Pour établir une échelle thermométrique, on choisit deux repères thermométriques qui sont les températures de deux points facilement réalisables. Exemple la température de la glace fondante et celle de l'ébullition de l'eau. Les unités de la température les plus connues sont le Kelvin (échelle absolue), le degré Celsius (échelle centésimale) et le degré Fahrenheit.

$$T (K) = T(^{\circ}C) + 273.15 \quad T(^{\circ}F) = 1,8 \cdot T(^{\circ}C) + 32$$

**I.5.3. Notion d'équilibre thermique**

Lorsque l'on met en contact deux corps de températures différentes, ces dernières varient, mais au bout d'un temps donné, les deux corps posséderont la même température, appelée « température d'équilibre ».

**I.5.4. Principe zéro de la thermodynamique**

Le principe zéro de la thermodynamique stipule que si deux corps sont en équilibre thermique avec un troisième, alors tous les trois sont en équilibre l'un avec l'autre. Ils sont caractérisés par la même température.

**I.5.5. Notion de pression**

La pression absolue est en fait le résultat de l'agitation incessante des atomes et des molécules et de leurs collisions, entre elles ou sur des obstacles. La pression s'exerce naturellement dans toutes les directions. Dans un gaz, elle augmente lorsque la température du gaz augmente.

L'unité de pression dans système international SI est Pascal ( $Pa$ ) qui correspond à  $N \cdot m^{-2}$ . Il existe d'autres unités comme le bar ( $1bar = 10^5 Pa$ ), l'atmosphère ( $1atm = 1,0135 \cdot 10^5 Pa$ ), le millimètre mercure ( $1atm = 760 mmHg$ ) qui s'appelle aussi *Torr* ( $1atm = 760 Torr$ ).

**I.6. Gaz Parfait****I.6.1. Définition**

Le modèle des gaz parfaits est le plus simple pour représenter le comportement d'un gaz. Selon ce modèle, les molécules de gaz parfait sont décrites comme suit :

- Pas d'interactions entre les molécules
- Les molécules sont assimilées à des masses ponctuelles
- Les chocs sont élastiques

**I.6.2. Equation d'état d'un gaz parfait**

Equation d'un gaz parfait pour  $n$  moles est donnée par cette relation :

$$\boxed{PV = nRT}$$

**Avec :**

$P$  : Pression en Pascal [Pa ou atm].

$V$  : Volume en mètre cube [ $m^3$  ou L].

$n$  : nombre de moles [mol]

$T$  : température en Kelvin [K].

$R$  : constante des gaz parfaits.

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

## I.6.3. Lois fondamentales des gaz parfaits

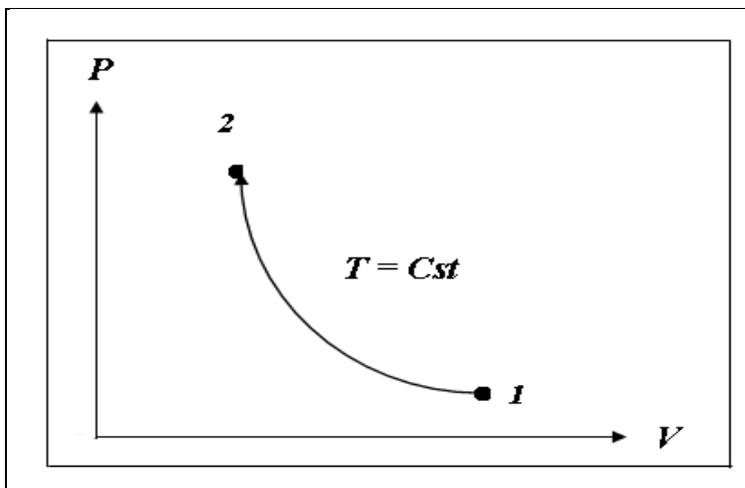
Un gaz parfait doit obéir aux lois suivantes :

- 1- **Loi de Boyle-Mariotte** : A température constante, le produit de la pression d'un gaz par son volume est constant.  $PV = \text{cste}$ . Si on considère deux états différents d'une même masse gazeuse à la même température avec :

$P_1$  et  $V_1$  pression et volume à l'état (1).

$P_2$  et  $V_2$  pression et volume à l'état (2), la loi de Mariotte sera alors :  $P_1 V_1 = P_2 V_2$

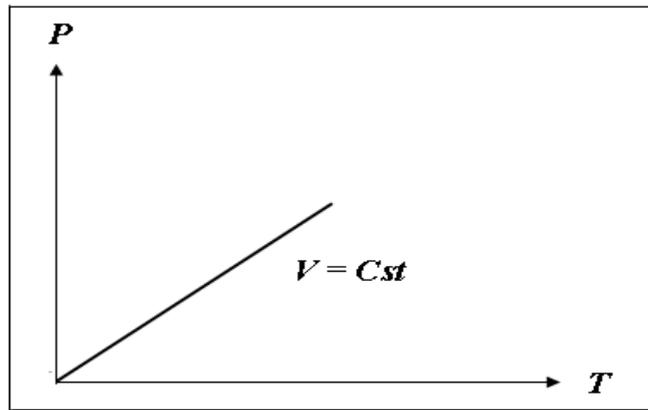
Sur le Diagramme de Clapeyron  $P = f(V)$  on constate que la courbe est hyperbolique et la pression  $P$  est inversement proportionnelle au volume  $V$ .



- 2- **Loi de Gay Lussac** : Cette loi stipule que, à volume constant, la pression d'une certaine quantité de gaz est directement proportionnelle à sa température absolue. Le quotient de la pression d'une masse gazeuse par sa température est constant :  $\text{cste} = \frac{P}{T}$ , en comparant deux situations pour le même gaz tel que volume ne varie pas. Il en résulte la relation suivante:
- $$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

$T_1$  et  $P_1$  température et pression à l'état (1),  $T_2$  et  $P_2$  température et pression à l'état (2).

Sur le graphe  $P = f(T)$  on constate que la courbe est linéaire.



3- **Loi de Charles :** La loi de Charles stipule que, à pression constante, le volume occupé par une certaine quantité de gaz est directement proportionnel à sa température absolue.

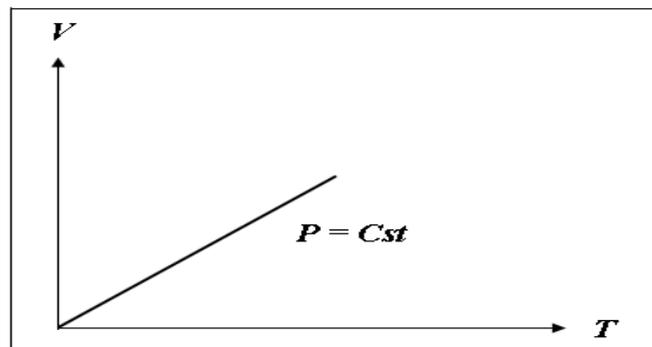
Le quotient du volume d'une masse gazeuse par sa température est constant :  $cste = \frac{V}{T}$

Si on considère deux états différents d'une même masse gazeuse à la même pression avec :

$T_1$  et  $V_1$  température et volume à l'état (1).

$T_2$  et  $V_2$ : Température et volume à l'état (2), on aura la relation :  $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$

Sur le graphe  $V = f(T)$  on constate que la courbe est linéaire.



4- **Loi d'Avogadro :** tous les gaz parfaits ont le même volume molaire dans les mêmes conditions de pression et de température, à pression et température données.  $V_m = cste$

5- **Loi de Dalton :** Pour un mélange de gaz décrit par l'équation des gaz parfait :

$$P_{totale} V = n_{total} RT$$

$P_{totale}$  : Pression totale du mélange.

$T$  : Température du mélange.  $n$  : Nombre de moles totale.

$V$  : Volume totale.

$n_{total}$  : nombre de mole total de gaz.

$P_i$  : pression partielle du gaz  $i$  dans le mélange.

Le gaz  $i$  étant parfait, on a :  $P_i V = n_i RT \Rightarrow P_i = \frac{n_i RT}{V}$

Or, le mélange est idéal:  $P_{totale} V = n_{total} RT \Rightarrow \frac{P_i V}{P_{totale} V} = \frac{n_i RT}{n_{total} RT} \Rightarrow \frac{P_i}{P_{totale}} = \frac{n_i}{n_{total}}$

$$\text{Donc : } \boxed{P_i = \frac{n_i}{n_{total}} P_{totale} \Rightarrow P_i = x_i P_{totale}}$$

**Avec :**

$$\boxed{n_{totale} = \sum_{i=1}^N n_i}$$

$x_i$  : fraction molaire du gaz « i » dans le mélange :  $x_i = \frac{n_i}{n_{total}}$  et

$$\sum_{i=1}^N x_i$$

$N$  : nombre de constituants

La pression totale exercée par le mélange de gaz est égale à la somme des pressions que chaque gaz exercerait s'il était seul.

$$\boxed{P_{totale} = \sum_{i=1}^N P_i}$$

**Loi de Dalton.**

**I.7. GAZ RÉELS :**

Dans un gaz réel, les molécules interagissent entre elles et cette interaction devient importante quand les molécules sont proches les unes des autres. Le modèle de gaz parfait ne peut pas expliquer complètement le comportement de tous les gaz, indépendamment de son état thermodynamique. C'est pourquoi a-t-on cherché à modifier la loi des gaz parfait qui est trop simple pour l'adapter à la réalité des résultats expérimentaux. Parmi les équations proposées dans la littérature nous retiendrons l'équation d'état de Van Der Waals qui s'applique aux fluides et tient compte, dans une certaine mesure, des forces d'interaction entre les particules qui les constituent.

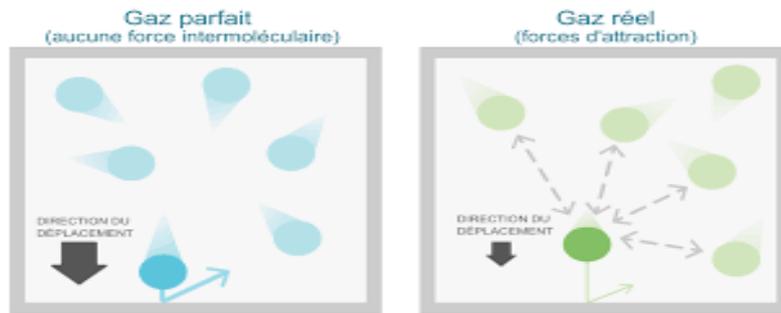
$$\boxed{\left(P + n^2 \frac{a}{V^2}\right) (V - nb) = nRT}$$

$n$  : nombre de mole du gaz.

$a$  et  $b$  étant des constantes empiriques caractéristiques du gaz.

$\frac{a}{V^2}$  : Terme dû à l'effet de pression interne (Pression de cohésion).

$b$  : Terme dû au volume propre des molécules (Covolume). Si on élimine ces deux termes on retrouve l'équation d'état des gaz parfait.



**Comparaison entre gaz réel et gaz parfait**

**I.8. Echanges d'énergie : travail (W), chaleur (Q), énergie interne (U)**

Le but de la thermodynamique est l'étude des propriétés des systèmes et leurs évolutions en fonction des échanges d'énergie avec le milieu extérieur.

**I.8.1. Energie interne (U)**

On considère un système qui subit une transformation le menant d'un état d'équilibre A à un état d'équilibre B.

La conservation de l'énergie donne :  $\Delta U = U_B - U_A$

NB : Si l'énergie  $\Delta U$  est positive, le système reçoit de l'énergie. Si l'énergie  $\Delta U$  est négative, le système cède de l'énergie. L'énergie interne est une fonction d'état (qui ne dépend que l'état thermodynamique initial et final). Elle exprimée en Joule [J] ou en [cal].

L'énergie interne d'un système peut varier suite à des échanges d'énergie avec le milieu extérieur. Les énergies sont principalement échangées sous forme de chaleur **Q** et de travail **W**.

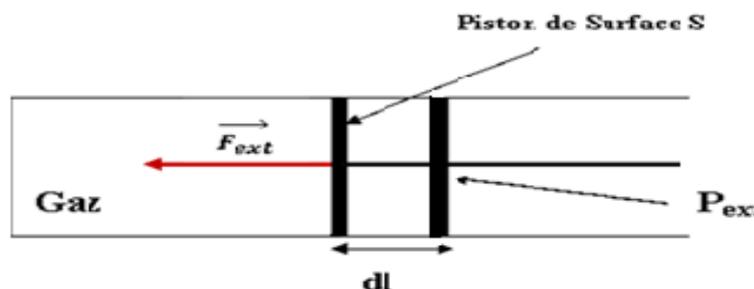
**I.8.2. Travail des forces de pression (énergie mécanique)**

**I.8.2.1. Définition**

Un objet fournit un travail lorsqu'il exerce une force le long d'un déplacement. Le travail des forces de pression est défini comme l'énergie nécessaire pour déplacer ou déformer un corps.

**I.8.2.2. Expression du travail**

On considère l'exemple classique d'un gaz dans un cylindre à piston mobile.



**Travail des forces de pression**

Lorsqu'on exerce une pression sur le piston, le gaz se rétrécit d'une distance  $dl$ . La force exercée sur le gaz est :  $F = P_{ext} S$ , le travail élémentaire de cette force au cours de ce déplacement vaut :  $\delta W = F_{ext} \cdot dl$

**Avec :**

$dl$ : Déplacement élémentaire de point d'application.

$P_{ext}$  : Pression exercée sur le système (gaz).

**On a :**  $F_{ext} = -P_{ext} \cdot S$

On aura donc :  $\delta W = -P_{ext} \cdot S \cdot dl$

$S \cdot dl = dV$

Donc :  $\delta W = -P_{ext} \cdot dV$

Comme c'est un travail (W) fourni au milieu extérieur ME donc le signe  $<0$

- Lors d'une compression  $dV < 0$  , le gaz reçoit du travail, et  $\delta W > 0$
- Lors d'une détente  $dV > 0$ , le gaz fournit du travail au milieu extérieur, et  $\delta W < 0$ .

On a :  $\delta W = -P_{ext} \cdot dV$

Le travail **W** sera alors obtenu en intégrant la relation précédente. Le travail des forces de pression vaut :

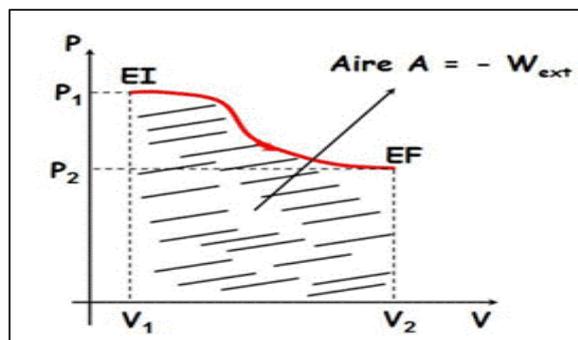
$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} \cdot dV$$

**L'unité du travail dans le système international:** [W] = Joule

### I.8.2.3. Interprétation géométrique du travail

Dans le diagramme de Clapeyron, le travail **W** sera représenté par l'aire comprise entre la courbe  $P = f(V)$ , l'axe des volumes et les parallèles à l'axe des pressions passant par les abscisses  $V_{initial}$  et  $V_{final}$ .

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} \cdot dV = -A(1)$$



**Représentation graphique du travail (courbe P = f(V))**

**Remarque :**

Le travail dépend non seulement des états initial et final, mais aussi du chemin parcouru entre ces états. Par conséquent, le travail n'est pas une fonction d'état.

**I.8.2.4. Travail d'une transformation réversible**

**On a:**  $\delta W = -P_{ext} \cdot dV$

Lors d'une transformation réversible, à chaque instant on peut écrire,  $P_{ext} = P_{int} = P = \frac{nRT}{V}$

**Donc :**  $W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} \cdot dV$

**a. Cas d'une transformation isotherme (T= Cste)**

$W = - \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV$ . On remplace  $P$  par  $P = \frac{nRT}{V}$ , on aura :

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

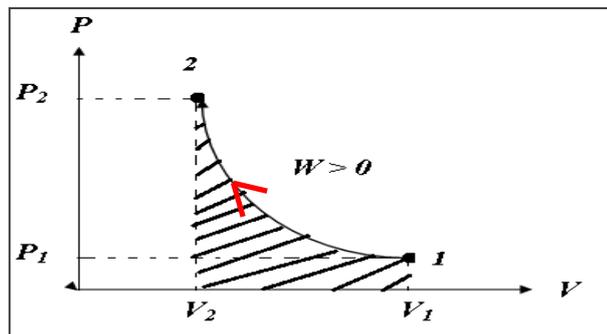
et comme T est constante donc :

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

Pour une transformation isotherme on a :  $T_1 = T_2 = T$ .

et  $P_1V_1 = P_2V_2 \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$ .

Donc :  $W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$ .



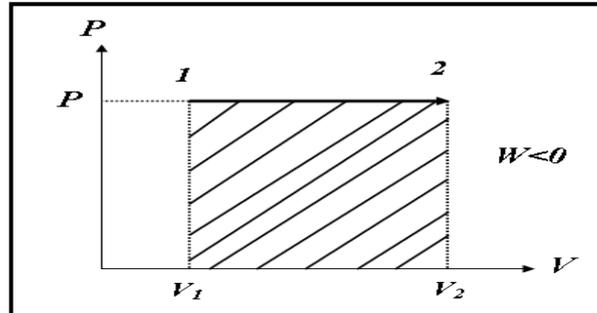
**Représentation graphique du travail isotherme**

**b. Cas d'une transformation isobare (P = Cste)**

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV = -P \int_{V_1}^{V_2} dV$$

$$\Rightarrow W = -nR(T_2 - T_1).$$

$$-P(V_2 - V_1) =$$



Représentation graphique du travail isobare

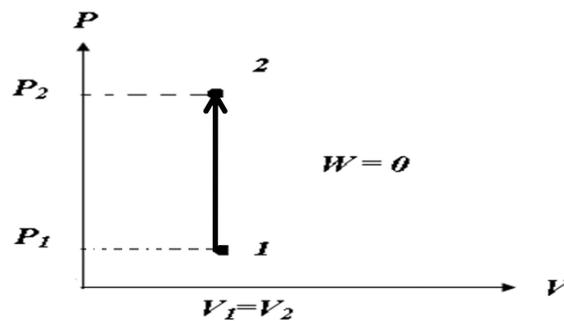
c. Cas d'une transformation isochore (V = Cste)

$$V = Cste \Rightarrow dV = 0$$

Donc :

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} \cdot dV$$

$$= 0$$



Représentation graphique du travail isochore

d. Cas d'une transformation adiabatique Q=0

$$\text{On a : } PV^\gamma = P_1V_1^\gamma = P_2V_2^\gamma = cst \Rightarrow P = \frac{cst}{V^\gamma}$$

$$\delta W = -PdV = \frac{cst}{V^\gamma} dV \Rightarrow W_{1,2} = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{cst}{V^\gamma} dV = -cst \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma} = - \frac{cst}{1-\gamma} (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma})$$

D'après la relation  $P = \frac{cst}{V^\gamma}$  on obtient  $V^{1-\gamma} = \frac{PV}{cst}$  en remplaçant dans l'expression du travail on aura:

$$W = \frac{P_2V_2 - P_1V_1}{\gamma - 1}$$

**I.8.2.5. Travail d'une transformation irréversible**

On a :  $\delta W = -P_{ext} \cdot dV$

Dans ce cas,  $P_{ext} \neq P_{int}$ , et  $P_{ext}$  est une constante et égale à  $P_{final}$ .

Donc,  $W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} \cdot dV = -P_{final} \int_{V_1}^{V_2} dV$

$$\Rightarrow W = -P_{final}(V_2 - V_1)$$

Pour un gaz parfait à une température constante on aura :

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

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

**I.8.3. Quantité de chaleur Q « Calorimétrie »**

**I.8.3.1. Définition de la chaleur**

La chaleur est une forme d'énergie qui apparaît au cours d'une transformation thermodynamique entre deux corps de température différente. Elle est échangée à l'échelle microscopique sous forme désordonnée par agitation moléculaire. La chaleur s'écoule toujours d'une source chaude vers une source froide.

-La chaleur est positive si elle est reçue par le système et est négative si elle est cédée par le système au milieu extérieur. L'unité de la chaleur est le Joule (J) ou le (Kcal). Tout comme pour le travail, la chaleur échangée par un système avec le milieu extérieur au cours d'une transformation dépend aussi du chemin suivi. Donc, elle n'est pas une fonction d'état.

**I.8.3.1.1. Chaleur massique ou molaire d'un corps pur**

La chaleur massique ou molaire, notée 'c', 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. Son unité est le J/g.K, J/mol.K.

a- Pour les corps purs à l'état gazeux on définit  $c_p$  et  $c_v$  tel que :

$c_p$  : Chaleur massique à pression constante.

$c_v$  : Chaleur massique à volume constant. ( $c_p \neq c_v$ ).

b- Cas des corps purs à l'état liquides ou solides :

$$c_p \approx c_v = c.$$

**I.8.3.1.2. Capacité thermique (calorifique)**

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

$$C = mc = nC$$

a- Cas des corps purs à l'état gazeux : Pour les corps purs à l'état gazeux on définit :

$C_p$  : Capacité calorifique à pression constante. Avec :  $C_p = mc_p$  ou  $nC_p$ .

$C_v$  : Capacité calorifique à volume constant. Avec :  $C_v = mc_v$  ou  $nC_v$

$$C_v \neq C_p$$

b- Cas des corps purs à l'état liquides ou solides

$$C_p \approx C_v = C$$

**I.8.3.1.3. Type de chaleur**

On distingue deux types de chaleur :

**a. Chaleur sensible avec changement de température :** Dans ce cas, la quantité de chaleur échangée entre deux corps de température différente, est proportionnelle à l'écart de température  $\Delta T$  et à la quantité de matière du corps (masse 'm' ou nombre de mole m).

- **Cas d'une transformation isochore :** Pour une transformation isochore d'un gaz, nous avons  $dV = 0$ , par conséquent la quantité élémentaire de chaleur mise en jeu est :

-Pour une transformation infinitésimale:  $\delta Q = C_V dT + IdV$  ( $dV = 0 \Rightarrow IdV = 0$ )

On aura donc :  $\delta Q = C_V dT$

- Pour une transformation finie :

La chaleur Q échangée lors d'une transformation finie entre l'état (1) et l'état (2) est :

$$\int_1^2 \delta Q = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \Rightarrow Q = Q_V = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = \int_{T_1}^{T_2} mc_V dT = \int_{T_1}^{T_2} nc_V dT$$

Si "C<sub>V</sub>" est constante entre T<sub>1</sub> et T<sub>2</sub>:

$$\boxed{Q = Q_V = C_V(T_2 - T_1) = mc_V(T_2 - T_1) = nc_V(T_2 - T_1)}$$

-**Cas d'une transformation isobare :** Pour une transformation isobare d'un gaz, la quantité de chaleur mise en jeu est :

$\delta Q = C_p dT + hdP$  ( $dP = 0 \Rightarrow hdP = 0$ )

$\delta Q = C_p dT$

$$\int_1^2 \delta Q = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \Rightarrow Q = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = \int_{T_1}^{T_2} mc_p dT = \int_{T_1}^{T_2} nc_p dT$$

Si "C<sub>p</sub>" est constante entre T<sub>1</sub> et T<sub>2</sub>:

$$\boxed{Q = Q_p = C_p(T_2 - T_1) = mc_p(T_2 - T_1) = nc_p(T_2 - T_1)}$$

D'une manière générale on écrit alors la relation de la quantité de chaleur quand la température passe de T<sub>1</sub> à T<sub>2</sub>:

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} C dT = \int_{T_1}^{T_2} mc dT = \int_{T_1}^{T_2} nc dT$$

La capacité calorifique massique (ou molaire) dépend de la température :  $c = f(T)$

si C est constante dans l'intervalle de température [T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>]  $\Rightarrow \boxed{Q = C(T_2 - T_1)}$

$\boxed{Q = mc(T_2 - T_1)}$  : c: Chaleur massique (J/Kg.K ou cal/Kg.K)

$\boxed{Q = nc(T_2 - T_1)}$  : c ; chaleur molaire (J/Kg.K ou cal/Kg.K)

Avec :

**Q** : Quantité de chaleur (J ou Kcal).

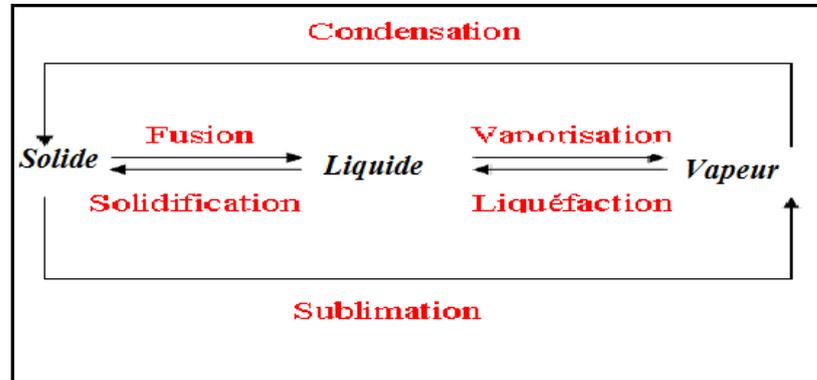
**C**: capacité calorifique ou thermique du système (J/K ou cal/K).

**m** : Masse du corps (Kg).

$n$  : nombre de mole du corps (mole)

### b. Variation de chaleur liée aux changements d'état physique

L'état physique d'un corps peut exister sous 3 phases :



#### Différents types de transformations d'états physiques de matière

Les transformations liées aux changements d'état physique (fusion, solidification, vaporisation et condensation,...), se déroulent à  $P$  et  $T$  constantes, donc une quantité de chaleur supplémentaire survient pour effectuer ce changement d'état, on appelle cette quantité de chaleur 'chaleur latente de changement d'état'  $L_{\text{fus}}, L_{\text{sub}}, L_{\text{vap}}, \dots$

- $L_{\text{fus}}$  : chaleur latente de fusion.
- $L_{\text{vap}}$  : chaleur latente de vaporisation.
- $L_{\text{sub}}$  : chaleur latente de sublimation.

On définit alors :

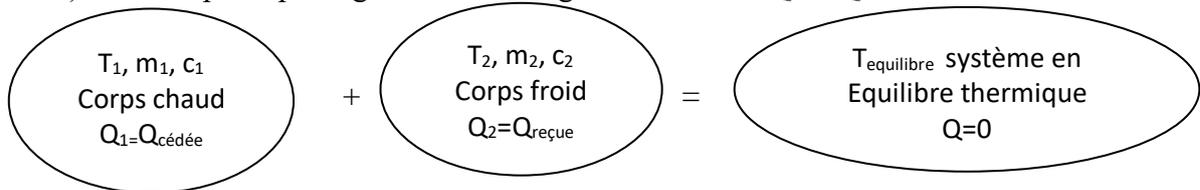
- Chaleur latente massique  $L$  (J/Kg), d'où :  $Q = mL$ .
- Chaleur latente molaire  $L$  (J/mole), d'où :  $Q = nL$ .

**Remarque :** La chaleur que nécessite un changement de phase est très élevée par rapport aux chaleurs nécessaires pour élever les températures (chaleur sensible).

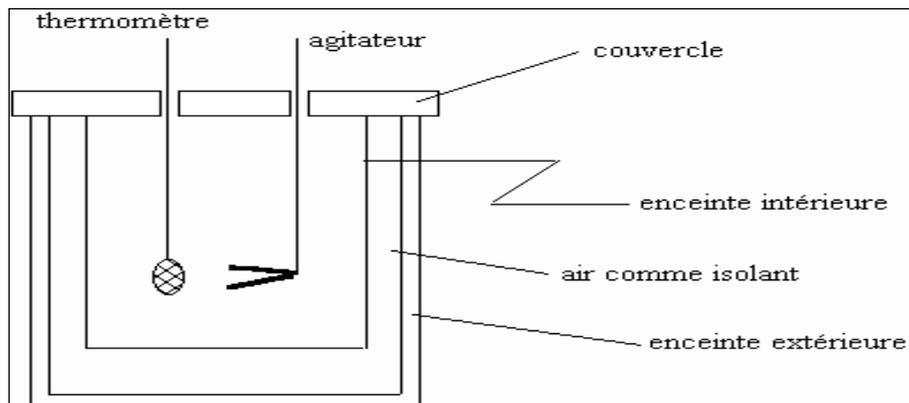
#### I.8.4. Calorimétrie

La calorimétrie s'occupe des mesures des quantités de chaleur, elle permet de déterminer les chaleurs spécifiques, les chaleurs latentes et les pouvoirs calorifiques. Elle repose sur le principe d'égalité des échanges de chaleur. Par contact du mélange de deux corps à des températures différentes, il y a transfert de chaleur: à l'équilibre thermique, les deux corps ont alors la même température (température d'équilibre  $T_{\text{eq}}$  du mélange). La quantité de chaleur

gagnée ( $Q_1 > 0$ ) par l'un est égale à la quantité de chaleur perdue ( $Q_2 < 0$ ): par l'autre (en valeur absolue). C'est le principe d'égalité des échanges de chaleur :  $Q_1 + Q_2 = 0$ .



La température d'équilibre s'obtient à partir du bilan énergétique des deux systèmes. Pour ces mesures, on utilise le calorimètre. Ce dernier est une enceinte que l'on peut considérer thermiquement isolée ou adiabatique (pas d'échange de chaleur avec le milieu extérieur).



**Calorimètre de Berthelot.**

Dans un calorimètre de capacité thermique 'C' ayant une température  $T_1$ , on introduit une masse  $m_1$  d'un liquide de capacité calorifique massique 'c1', ayant une température initiale  $T_2$  (après quelque temps, la température initiale du calorimètre et l'eau est donc égale à  $T_0$ ) les variations de températures sont donc  $\Delta T_1$  et  $\Delta T_2$  respectivement. On ajoute une masse  $m_2$  du système (corps) à étudier ayant une température  $T_3$  et une capacité calorifique massique 'c2'. Après équilibre à la température  $T_{\text{équilibre}}$  on relève la différence de température entre le corps et l'eau du calorimètre  $\Delta T_3$ . Ensuite on mesure la quantité de chaleur  $Q$  échangée entre le système et l'eau du calorimètre et ses accessoires (agitateur, thermomètre, vase...) en effectuant un bilan thermique. Pour cela on doit d'abord calculer la capacité thermique du calorimètre :

$$\left. \begin{aligned} Q_{\text{eau}} &= m_1 c_1 \Delta T_2, \\ Q_{\text{cal}} &= C \Delta T_1, \end{aligned} \right\} Q_1 + Q_2 = 0$$

On aura donc :  $C_{\text{cal}} = Q_1 / \Delta T_2$

Après avoir introduit la masse  $m_2$  du corps à étudier les quantités de chaleurs échangées seront donc:

$$Q_1 = m_1 c_1 \Delta T_3 + C \Delta T_3, \text{ chaleur échangée par l'eau du calorimètre et ses accessoires}$$

$$Q_2 = m_2 c_2 \Delta T_3,$$

On a :  $Q_{\text{cédée}} = - Q_{\text{reçue}} \Rightarrow Q_{\text{cédée}} + Q_{\text{reçue}} = 0$ . et donc:  $m_1 c_1 \Delta T'_3 + C \Delta T'_3 + m_2 c_2 \Delta T_3 = 0$ ,

-  $\Delta T'_3$  : différence de température entre la température l'eau du calorimètre et la température d'équilibre  $T_3$ .

-  $\Delta T_3$  : différence de température entre la température du corps et la température d'équilibre  $T_3$ .

$$\text{On aura donc : } \Rightarrow c_2 = \frac{-(C + m_1 c_1)(T_{\text{equilibre}} - T_0)}{m_2 (T_{\text{equilibre}} - T_3)}$$

D'une manière générale : A l'équilibre :  $\sum_{i=1}^{i=n} Q_i = 0$ .

- **Valeur en eau 'μ' du calorimètre**

Dans le calorimètre, l'échange de chaleur se fait aussi avec le calorimètre et ses accessoires. On désigne par 'μ' la masse d'eau qui échange la même quantité de chaleur que le calorimètre et ses accessoires qu'on appelle 'valeur en eau du calorimètre'.

Avec :  $C_{\text{cal}} = \mu c_{\text{eau}}$ .

$C_{\text{cal}}$  : Capacité calorifique du calorimètre (J/K).

$c_{\text{eau}}$  : Chaleur massique de l'eau (J/Kg.K).

$\mu$  : Valeur en eau (kg).

**CHAPITRE II : Premier Principe de la thermodynamique****II.1.Introduction**

Le premier principe de la thermodynamique dit aussi principe de conservation d'énergie stipule que : L'énergie du système se conserve au cours des transformations du système (c'est-à-dire, ne se détruit pas). L'énergie du système est seulement transformée d'une forme d'énergie en une autre forme (équivalence des formes d'énergie). L'énergie totale d'un système  $E_{Tot}$  est égale à la somme de trois énergies :  $E_{Tot} = E_c + E_p + U$ .

Avec :  $U$  : Energie interne liée à l'état d'un système. C'est l'énergie stockée dans la matière.

$E_c$  et  $E_p$ : Energie cinétique potentielle respectivement

En thermodynamique, on considère que les systèmes étudiés sont immobiles ( $E_c=0$ ) et que l'énergie potentielle est nulle ( $E_p=0$ ) lors d'une transformation, donc :  $E_{Tot} = U$ .

L'évolution d'un système est caractérisée par la variation de l'énergie interne  $\Delta U$  d'où :

$$\Delta E_{Tot} = \Delta U$$

**II.2. Énoncé du premier principe :**

Au cours d'une transformation quelconque d'un système non isolé, la variation de son énergie interne est égale à la quantité d'énergie échangée avec le milieu extérieur, par transfert thermique (chaleur) et transfert mécanique (travail). La variation de l'énergie interne d'un système lors d'une transformation est égale à la somme algébrique du travail et de la quantité de chaleur échangés avec le milieu extérieur.

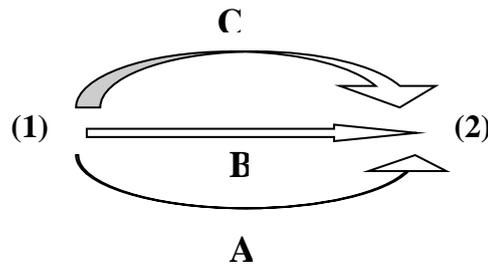
**II.3. Expression mathématique du 1<sup>er</sup> principe**

L'énergie interne ' $U$ ' est une fonction d'état, sa variation  $\Delta U$  ne dépend que de l'état initial et l'état final de la transformation et non pas du chemin parcouru.

$$\boxed{\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q}$$

D'après le premier principe, la variation de l'énergie interne  $\Delta U$  reste constante quelque soit la nature de la transformation.

Soit un ensemble de transformations qui font passer le système de l'état (1) à l'état (2).



- **Chemin A** :  $U_2 - U_1 = Q_A + W_A$ .
- **Chemin B** :  $U_2 - U_1 = Q_B + W_B$ .
- **Chemin C** :  $U_2 - U_1 = Q_C + W_C$ .

D'où :  $U_2 - U_1 = Q_A + W_A = Q_B + W_B = Q_C + W_C$ . Donc la somme **Q+W** est indépendante de chemin suivi et ne dépend que de l'état initial et l'état final de la transformation. Avec :  $Q_A \neq Q_B \neq Q_C$ , et  $W_A \neq W_B \neq W_C$ .

**Convention de signe**

- Si  $\Delta U > 0$ , le système reçoit de l'énergie.
- Si  $\Delta U < 0$ , le système cède de l'énergie de même pour **Q** et **W**.
- Unité de  $\Delta U$  est **Joule** ou **Calorie**, même unité pour **Q** et **W**.

**II.4. Expression Différentielle du premier principe**

Pour une transformation élémentaire, l'énergie interne se présente sous forme différentielle :

$$\boxed{dU = \delta Q + \delta W}$$

- $\int dU = U_2 - U_1 = \Delta U$ .  $dU$  est une différentielle totale exacte (en utilise (d)) contrairement a  $\delta Q$  et  $\delta W$  (en utilise ( $\delta$ ))
- $\int \delta Q = Q$  et  $\int \delta W = W$  :

Après intégration on trouve :  $\boxed{\Delta U = Q + W}$

**Remarque :**

- Pour un système isolé :  $Q = W = 0 \Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow U_1 = U_2$ .
- Pour un système fermé qui subit une transformation cyclique, l'état initial et l'état final sont confondus. Donc :  $U_1 = U_2 \Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow W + Q = 0$

$$\boxed{\Rightarrow W = -Q} : \text{(Principe de l'équivalence).}$$

**Calcul de la variation de l'énergie interne :**

**a : Calcul de  $\Delta U$  dans le cas d'une transformation isochore ( $V = \text{constant}$ )**

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta W = -P_{ext} dV = 0. \\ dU = \delta Q + \delta W \Rightarrow dU = \delta Q \Rightarrow \text{A volume constant, la variation de l'énergie interne est égale à} \\ \text{la quantité de chaleur échangée notée } Q_V. \end{array} \right.$$

$$\boxed{\Delta U = U_2 - U_1 = Q_V.}$$

**b : Calcul de  $\Delta U$  dans le cas d'une transformation isobare ( $P = \text{constante}$ )**

$$\left\{ \begin{array}{l} dU = \delta Q + \delta W \\ \delta W = -P_{ext} dV, P_{ext} = P = Cst. \end{array} \right.$$

$$dU = \delta Q - P \cdot dV \Rightarrow \int dU = \int \delta Q - P \int_{V_1}^{V_2} dV \Rightarrow \Delta U = Q - P(V_2 - V_1)$$

$$\Rightarrow U_2 - U_1 = Q - PV_2 + PV_1 \Rightarrow Q = \underbrace{(U_2 + PV_2)}_{H_2} - \underbrace{(U_1 + PV_1)}_{H_1}$$

On définit une nouvelle fonction d'état, appelée **l'enthalpie H**, une fonction dépendant de l'état initial et de l'état final d'un système, et qui permet d'exprimer la quantité de chaleur mise en jeu dans une transformation thermodynamique, cette quantité est égale à la somme de l'énergie interne du produit de la pression par le volume. La variation d'enthalpie correspond à la chaleur absorbée (ou dégagée), lorsque le travail n'est dû qu'aux forces de pression.

$$\boxed{H = U + PV}.$$

A pression constante (transformation isobare), la variation d'enthalpie ' $\Delta H$ ' est égale à la quantité de chaleur échangée, notée  $Q_P$ .

$$\boxed{\Delta H = H_2 - H_1 = Q_P.}$$

L'enthalpie '**H**' est une fonction d'état, exprimée en **Joule** ou en **Calorie**.

**II.5. Application du premier principe aux gaz parfait**

**II.5.1. Loi de joule**

La première loi de Joule, énonce que l'énergie interne d'un gaz ne dépend que de la température. La deuxième loi de Joule, énonce que l'enthalpie d'un gaz ne dépend que de la

température. Les gaz parfaits répondent aux deux lois de Joule. Ces deux lois ne sont valables qu'à quantité de matière constante.

- **Première loi de Joule :** L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température et indépendante de pression et de volume. La variation de l'énergie interne à température constante est nulle :

$$U = F(T, V) \Rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = 0.$$

L'énergie interne ne dépend pas de volume :  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = 0 \Rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = C_V dT$ .

**On a :**

$$\Delta U = Q + W \Rightarrow dU = \delta Q + \delta W = dU = \delta Q - PdV - VdP \dots \dots (1).$$

**Or :**

$$dQ = C_V dT + IdV \dots \dots (2).$$

$$dQ = C_P dT + h dP \dots \dots (3).$$

**Avec :**

**I :** Coefficient de chaleur de détente (unité Pascal).

**h :** Coefficient de chaleur de compression (unité m<sup>3</sup>).

$$(1) \Rightarrow dU = C_V dT + IdV - PdV - VdP = C_V dT + (I - P)dV - VdP.$$

Et on a :  $I = P \Rightarrow dU = C_V dT = n c_V dT$

✓ **C<sub>V</sub>** : Capacité calorifique d'un gaz à volume constant (J/K).

✓ **c<sub>V</sub>** : Chaleur molaire d'un gaz à volume constant (J/mol/K).

- **Deuxième loi de Joule :** L'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température.

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

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial(PV)}{\partial P}\right)_T.$$

**A T = Cste :**  $dU = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0$

**A T = Cste :**  $PV = nRT = Cste \Rightarrow \partial(PV) = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial(PV)}{\partial P}\right) = 0$

Donc :  $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0$

**On a :**  $H = U + PV \Rightarrow dH = dU + PdV + VdP.$

**Or :**  $dU = \delta Q + \delta W.$

**Donc :**  $dH = \delta Q + \delta W + PdV + VdP$

$$\Rightarrow dH = C_P dT + h dP - PdV + PdV + VdP \Rightarrow dH = C_P dT + (h + V)dP$$

On a:  $h = - V$ , d'ou:  $\boxed{dH = C_p dT = n c_p dT}$

- ✓  $C_p$  : Capacité calorifique du gaz à pression constante.
- ✓  $c_p$  : Chaleur molaire du gaz à pression constante.

$$\boxed{C_v = n c_v \text{ et } C_p = n c_p .}$$

**II.6. Relation entre les capacités calorifiques**

• **Relation de Mayer**

On a:

$$H = U + PV \quad (PV = nRT) \Rightarrow H = U + nRT \Rightarrow dH = dU + nRdT.$$

On remplace  $dH$  et  $dU$  par leur relation, on aura :

$$n c_p dT = n c_v dT + n R dT \Rightarrow c_p dT = c_v dT + R dT \Rightarrow c_p = c_v + R$$

$$\Rightarrow \boxed{c_p - c_v = R} : \text{Relation de Mayer}$$

On définit " $\gamma$ " coefficient de Laplace :  $\boxed{\gamma = \frac{c_p}{c_v}}$

Par combinaison de la relation de Mayer et le coefficient  $\gamma$ , on peut exprimer les capacités calorifiques molaires en fonction de R et  $\gamma$ .

Donc, on a :  $\Rightarrow \boxed{c_v = \frac{R}{\gamma-1}}$  et  $\boxed{c_p = \frac{\gamma R}{\gamma-1}}$

$c_p$  et  $c_v$  : Chaleurs molaires. Et  $\gamma$  coefficient de Laplace tel que :

Gaz parfait	$\gamma$
Monoatomique Ar, He, Ne	1.66
Diatomique $H_2, O_2, N_2$	1.4
Autres $CO_2, H_2O$	1.33

**II.7. Application aux transformations de base**

Pour chaque transformation, on définit l'état initial (1) décrit par les paramètres ( $P_1, T_1, V_1$ ) et l'état final (2) décrit par les paramètres ( $P_2, T_2, V_2$ ). On donne aussi pour chaque transformation les expressions du travail, de l'énergie interne, de l'enthalpie et de la chaleur.

**II.7.1. Transformation isobare réversible (P= constante)**

$$(1) \longrightarrow (2)$$

$$(P_1, V_1, T_1) \quad (P_2, V_2, T_2)$$

$P_1 = P_2 = P = Cst .$

- $W_{1,2} = - \int_{V_1}^{V_2} P dV \Rightarrow \boxed{W_{1,2} = -P(V_2 - V_1)}.$
- $dU = nC_V dT \Rightarrow \Delta U_{1,2} = \int_{T_1}^{T_2} nC_V dT = \boxed{nC_V(T_2 - T_1)}.$
- $dH = nC_P dT \Rightarrow \Delta H_{1,2} = \int_{T_1}^{T_2} nC_P dT = \boxed{nC_P(T_2 - T_1)}.$
- $\boxed{Q_{1,2} = Q_P = \Delta H_{1,2} = nC_P(T_2 - T_1)}.$

**II.7.2. Transformation isochore réversible (V= constante)**

$$(1) \longrightarrow (2)$$

$$(P_1, V_1, T_1) \quad (P_2, V_2, T_2)$$

$V = Cst \Rightarrow dV = 0 \Rightarrow W_{1,2} = 0.$

- $\Delta U_{1,2} = Q_{1,2} + W_{1,2} \Rightarrow \Delta U_{1,2} = Q_{1,2} = nC_V \Delta T = nC_V(T_2 - T_1)$
- $\Rightarrow \boxed{Q_V = Q_{1,2} = \Delta U_{1,2} = nC_V(T_2 - T_1)}.$
- $\boxed{\Delta H_{1,2} = nC_P \Delta T = nC_P(T_2 - T_1)}.$

**II.7.3. Transformation isotherme réversible (T= constante)**

$$(1) \longrightarrow (2)$$

$$(P_1, V_1, T_1) \quad (P_2, V_2, T_2)$$

$T_1 = T_2 = T = Cst \Rightarrow \Delta T = 0.$

- $\Delta U_{1,2} = nC_V \Delta T = 0$
- $\Delta H_{1,2} = nC_P \Delta T = 0$
- $W_{1,2} = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dV = - \int_{V_1}^{V_2} nRT \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$
- $\Rightarrow \boxed{W_{1,2} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}}.$

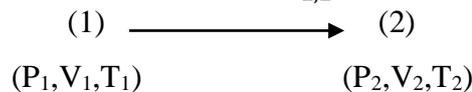
Transformation isotherme :  $P_1V_1=P_2V_2 \Rightarrow \frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1}$

On aura donc :  $W_{1,2} = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$ .

- $\Delta U_{1,2} = Q_{1,2} + W_{1,2} = 0 \Rightarrow Q_{1,2} = -W_{1,2} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$ .

**II.7.4. Transformation adiabatique réversible**

Une transformation adiabatique est une transformation où il n’y a pas d’échange de chaleur entre le système et le milieu extérieur ( $Q_{1,2}=0$ ).



- **Loi de Laplace**

On a :

$Q_{1,2} = 0 \Rightarrow dU = dW \Rightarrow nC_V dT = -PdV$ . La transformation est réversible à chaque instant, on a un état d’équilibre. Donc on peut appliquer la loi des gaz parfaits :

$$P = \frac{nRT}{V}$$

On remplace ‘P’ dans la relation précédente, on aura :

$$nC_V dT = -nRT \frac{dV}{V} \Rightarrow C_V \frac{dT}{T} = -R \frac{dV}{V} \Rightarrow \frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_V} \frac{dV}{V}$$

Or,  $R = C_P - C_V \Rightarrow \frac{R}{C_V} = \frac{C_P - C_V}{C_V} = \frac{C_P}{C_V} - 1$ . Et :  $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$ .

On obtient donc:  $\frac{dT}{T} = -(\gamma - 1) \frac{dV}{V} \Rightarrow \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = (1 - \gamma) \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$

$$\Rightarrow \ln \frac{T_2}{T_1} = (1 - \gamma) \ln \frac{V_2}{V_1} = \ln \left( \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{1-\gamma} \right)$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \Rightarrow T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1} \Rightarrow$$

$$\boxed{TV^{\gamma-1} = cste.}$$

$$\checkmark T = \frac{PV}{nR} \Rightarrow \frac{PV}{nR} V^{\gamma-1} = Cst \Rightarrow$$

$$\boxed{PV^\gamma = cste.}$$

$$\checkmark V = \frac{nRT}{P} \Rightarrow T \left( \frac{nRT}{P} \right)^{\gamma-1} = Cst \Rightarrow$$

$$\boxed{T^\gamma P^{1-\gamma} = cste.}$$

• **Calcul du travail**

$$Q_{1,2} = 0 \Rightarrow dU = \delta W = nC_V dT \Rightarrow \boxed{\Delta U_{1,2} = \Delta W_{1,2} = nC_V(T_2 - T_1)}$$

On a aussi :  $\delta W = -P_{ext}dV$ .

Et,  $PV^\gamma = cst \Rightarrow PV^\gamma = P_1V_1^\gamma = P_2V_2^\gamma \Rightarrow P_2 = \frac{P_1V_1^\gamma}{V_2^\gamma}$

Donc :  $\delta W = -\frac{P_1V_1^\gamma}{V^\gamma}dV \Rightarrow W_{1,2} = -P_1V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma} = -\frac{P_1V_1^\gamma}{1-\gamma} (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma})$

$$\boxed{W_{1,2} = \frac{1}{\gamma - 1} (P_2V_2 - P_1V_1)}$$

$$\boxed{W_{1,2} = \Delta U_{1,2} = \frac{1}{\gamma - 1} (P_2V_2 - P_1V_1)}$$

**Ou bien :**

$$\boxed{\Delta U_{1,2} = \Delta W_{1,2} = nC_V(T_2 - T_1)}, \quad \boxed{c_v = \frac{R}{\gamma - 1}}, \quad T = \frac{PV}{nR}$$

On aura donc  $\boxed{\Delta U_{1,2} = \Delta W_{1,2} = n \frac{R}{\gamma - 1} \left( \frac{P_2V_2}{nR} - \frac{P_1V_1}{nR} \right)}$ ,  $\boxed{W_{1,2} = \frac{1}{\gamma - 1} (P_2V_2 - P_1V_1)}$

$$\boxed{\Delta H_{1,2} = nC_P(T_2 - T_1) = \gamma \Delta U}$$

**Remarque :** La pente de l'adiabatique est supérieure à celle de l'isotherme en valeur absolue.

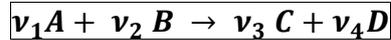
## Chapitre III : Thermochimie (Application du 1<sup>er</sup> principe à la chimie)

### III.1. Introduction

La thermochimie étudie les échanges d'énergie, notamment sous forme de chaleur, dans les milieux réactionnels. L'application du deuxième principe de la thermodynamique aux systèmes chimiques a permis, entre autres de nous renseigner sur l'évolution des réactions sous des conditions imposées (T et P).

### III.2. Notion d'une réaction chimique

On appelle réaction chimique, la transformation chimique d'un système d'un état initial (réactifs) vers un état final (produits). La réaction chimique s'écrit sous la forme générale



A et B sont des réactifs, C et D sont des produits.

$\nu_1, \nu_2, \nu_3$  et  $\nu_4$  sont des coefficients stœchiométriques.

### III.3. Chaleur d'une réaction chimique

Elle est définie comme étant l'énergie calorifique échangée avec le milieu extérieur lors d'une réaction chimique. En pratique, elle se produit soit à volume constant, soit à pression constante. On définit alors les chaleurs mises en jeu au cours de ces réactions :

**a** : Réaction à volume constant :  $\Delta U = Q_V$

**b** : Réaction à pression constante :  $\Delta H = Q_P$

- **Relation entre  $Q_V$  et  $Q_P$**

Dans le cas d'une réaction chimique effectuée en phase gazeuse à une température donnée 'T', on peut établir une relation entre  $Q_V$  et  $Q_P$ .

On a:  $H = U + PV \Rightarrow \Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$

Pour un gaz parfait:

$PV = nRT \Rightarrow \Delta(PV) = \Delta(nRT)$

$\Rightarrow \Delta H = \Delta U + \Delta(nRT) = \Delta U + RT\Delta n$

$$\Rightarrow \boxed{Q_P = Q_V + RT \cdot \Delta n}$$

Avec :

$$\Delta n = \sum n_i \text{Produits}(g) - \sum n_i \text{Réactifs}(g).$$

**Remarque :**

- Si toutes les substances sont des solides ou des liquides, on a  $Q_P = Q_V$
- Si dans la réaction, il y'a des substances gazeuses solides et liquides, on néglige le nombre de mole des solides et des liquides.

**III.3.1. Enthalpie de la réaction**

C'est la chaleur d'une réaction effectuée à pression constante notée  $\Delta H_R$ . La chaleur de réaction peut être déterminée par deux méthodes différentes :

1- Méthode directe: par calorimétrie et 2- Méthode indirecte: Loi de Hess

- $\Delta H_R < 0 \Rightarrow$  Réaction exothermique.
- $\Delta H_R > 0 \Rightarrow$  Réaction endothermique.
- $\Delta H_R = 0 \Rightarrow$  Réaction athermique.

**Exemple :**

$CH_4(g) + 3 Cl_2(g) \rightarrow CHCl_3(g) + 3HCl(g) \quad \Delta H_R = -333.8 \text{ KJ}$ : Réaction exothermique

$2NH_3(g) \rightarrow N_2(g) + 3H_2(g) \quad \Delta H_R = +92 \text{ KJ}$ . Réaction endothermique

**III.3.2. Etat standard**

Un corps est à l'état standard « ° », s'il est à l'état pur pris dans son état le plus stable à la pression atmosphérique '1 atm 'et une température T généralement égale à 298K.

**Exemple:** O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, C<sub>(s)</sub>, S<sub>(s)</sub>...

L'enthalpie standard de la réaction est notée  $:\Delta H_R^\circ$  ou  $\Delta H_{298}^\circ$ ; représente la variation d'enthalpie d'une réaction effectuée dans les condition standards.

**III.3.3. Enthalpie standard de formation**

L'enthalpie standard de formation d'un corps, est la chaleur dégagée ou adsorbée lors de la formation dans les conditions standards d'une mole de ce corps à partir des corps simples pris également dans leur état le plus stable (conditions standards) elle est symbolisés par «  $\Delta H_f^\circ$  ».

**Remarque:** L'enthalpie standard de formation d'un corps simple est nulle :  $\Delta H_f^\circ$  (O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>,

C<sub>(s)</sub>, S<sub>(s)</sub>...)=0.

**Exemples :**



D'une façon générale l'enthalpie standard de formation est exothermique (-), elle est cependant parfois positive pour les corps instables.

### III.4. Détermination des enthalpies de réaction

**Loi de HESS 1840 :** C'est une loi de conservation des chaleurs. Dans le cas général où les réactions chimiques sont effectuées à volume constant ( $Q_v = \Delta U$ ) ou à pression constante ( $Q_p = \Delta H$ ), la quantité de chaleur absorbée ne dépend que de l'état initial et de l'état final au cours d'une transformation. La loi de Hess découle donc directement de l'application du premier principe de la thermodynamique. C'est en fait l'application de ce premier principe à une transformation cyclique on l'écrira :  $\sum \Delta H_{\text{cycle}} = 0$  à p constante ou  $\sum \Delta U_{\text{cycle}} = 0$  à V constant.

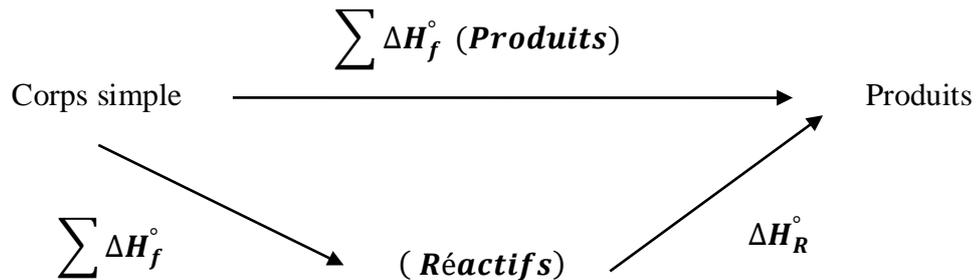
Autrement dit : L'enthalpie standard de réaction se calcule à partir des enthalpies standard de formation selon :  $\Delta_r H^\circ(T) = \sum v_i \Delta H_{f(T)}^\circ$

Cette loi permet, en particulier, de calculer une enthalpie de transformation impossible à obtenir directement en décomposant cette transformation en une suite de transformations dont les valeurs des enthalpies sont connues (Exemple : le cycle de Born-Haber).

#### a. Détermination de l'enthalpie de réaction à partir des enthalpies de formation



On peut établir un autre processus en construisant le cycle de **BORN-HABER** suivant :



$$\sum \Delta H_{\text{cycle}} = 0 \Rightarrow \sum \Delta H_f^\circ (\text{Produits}) + \sum \Delta H_f^\circ (\text{Réactifs}) + \Delta H_R^\circ = 0$$

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

$$\Delta H_R^\circ = \sum v_i \Delta H_f^\circ (\text{Produits}) - \sum v_i \Delta H_f^\circ (\text{Réactifs}).$$

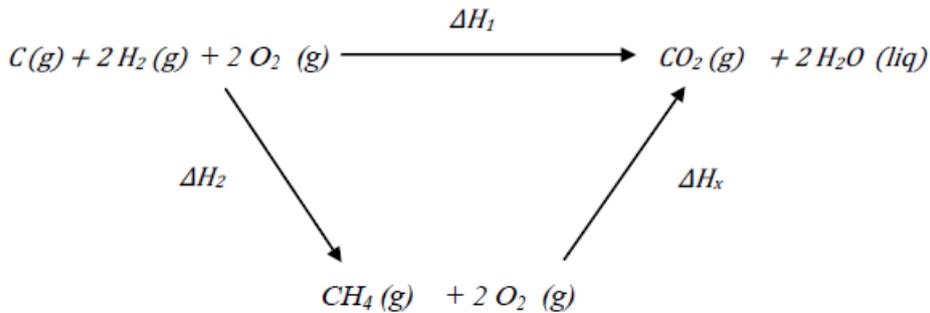
$v_i$  : Coefficients Stœchiométriques.

**Exemple :**

On veut calculer  $\Delta H_R^\circ$  de la réaction suivante en utilisant d'autres réactions chimiques:



Il est possible de construire un cycle de Hess mettant en jeu la réaction précédente et des transformations impliquant les corps simples stables dans les conditions standard à T. Ce cycle est visualisé sur la figure suivante:



$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_x \quad \text{on aura donc } \Delta H_x = \Delta H_1 - \Delta H_2$$

$$\Delta H_1 = 2\Delta H_{f(\text{H}_2\text{O})} + \Delta H_{f(\text{CO}_2)}$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_{f(\text{CH}_4)}$$

On obtiendra enfin :

$$\Delta H_x = \Delta H_R = 2\Delta H_{f(\text{H}_2\text{O})} + \Delta H_{f(\text{CO}_2)} - \Delta H_{f(\text{CH}_4)}$$

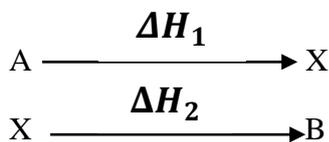
On retrouve bien la relation générale indiquée précédemment:

$$\Delta H_R^\circ = \sum v_i \Delta H_f^\circ (\text{Produits}) - \sum v_i \Delta H_f^\circ (\text{Réactifs})$$

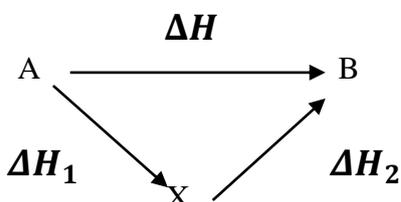
**a. Utilisation des enthalpies de réaction**

Soit la réaction :  $\text{A} \xrightarrow{\Delta H} \text{B}$ , où A et B représentent une ou plusieurs substances.

**Comment déterminer  $\Delta H$  ?** en connaissant les enthalpies des réactions suivantes :



Pour aller de A vers B on passe par un intermédiaire représenté par ce schéma : Il est donc possible de construire un cycle de Hess mettant en jeu la réaction considérée et les réactions intermédiaires. Ce cycle est donné ci-dessous :

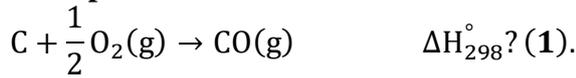


L'enthalpie de réaction ne dépend que de l'état initial et l'état final et non pas de chemin suivi.

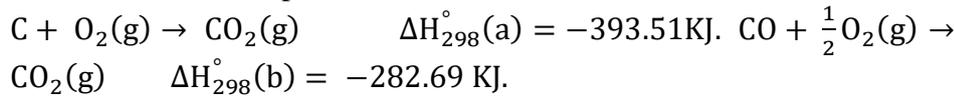
Donc :  $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$

D'une façon générale :  $\Delta H = \sum \Delta H_i$ .

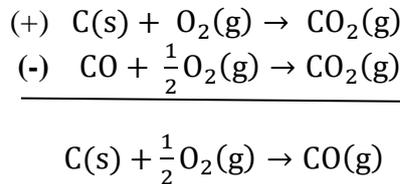
**Exemple :**



On connaît les enthalpies des réactions suivantes :



Pour calculer l'enthalpie de la réaction (1), on doit soustraire l'équation (a) de l'équation (b) on trouve alors :

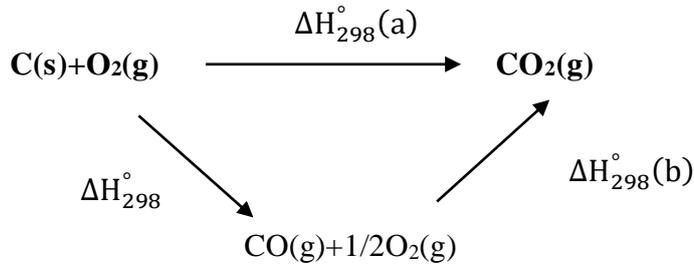


$\Delta H_{298}^\circ = \Delta H_{298}^\circ(a) - \Delta H_{298}^\circ(b).$

$\Delta H_{298}^\circ = -282.69 + 393.51 = -110.44 \text{KJ}.$

$\Delta H_f^\circ(CO)g = -110.44 \text{KJ/mol}.$

**Ou bien :**



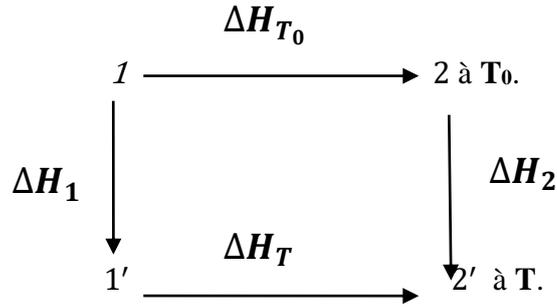
$\sum \Delta H_i = 0$  donc :  $\Delta H_{298}^\circ + \Delta H_{298}^\circ(b) - \Delta H_{298}^\circ(a) = 0$  et  $\Delta H_{298}^\circ = \Delta H_{298}^\circ(a) - \Delta H_{298}^\circ(b).$

**III.5. Influence de la température sur l'enthalpie de réaction : (Loi de Kirchhoff)**

Soit une transformation faisant passer un système thermodynamique d'un état initial (1) à un état final (2). Supposant qu'elle s'effectue à pression constante et à une température  $T_0$  avec une quantité de chaleur  $\Delta H_{T_0}$ .

**1    →    2**

Connaissant  $C_{P_1}$  et  $C_{P_2}$ , quelle sera l'enthalpie  $\Delta H_T$  de cette réaction à la température 'T'?



D'après le cycle :  $\sum \Delta H_i = 0$  donc  $\Delta H_{T_0} + \Delta H_2 - \Delta H_T - \Delta H_1 = 0$

$$\Delta H_T - \Delta H_{T_0} = \Delta H_2 - \Delta H_1$$

$$\Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} n_1 c_{P_1} dT \text{ et } \Delta H_2 = \int_{T_1}^{T_2} n_2 c_{P_2} dT. \text{ Et } dH_1 = n_1 c_{P_1} dT \text{ et } dH_2 = n_2 c_{P_2} dT$$

$$\frac{d\Delta H_R}{dT} = n_2 c_{P_2} - n_1 c_{P_1} = C_{P_2} - C_{P_1} = \Delta C_p$$

D'une manière générale :

Si on connaît  $\Delta H_{T_0}$  et que l'on désire calculer  $\Delta H_T$ , il suffit d'intégrer l'équation précédente et on obtiendra :

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_0} + \int_{T_0}^T \Delta C_p dT : \text{Loi de KIRCHHOFF.}$$

Avec :

$$\Delta C_p = \sum n c_p(\text{Produits}) - \sum n c_p(\text{réactifs}).$$

- $C_p$  est généralement est fonction de la température.
- Dans le cas où il y'a changement de phase dans l'intervalle  $[T_0-T]$ , on doit tenir compte des enthalpies de changement de phase dans le calcul de l'enthalpie.
- Si  $C_p$  n'est pas fonction de la température ( $C_p = \text{cst}$ ) on aura donc:

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_0} + \Delta C_p \int_{T_0}^T dT \Rightarrow \Delta H_T = \Delta H_{T_0} + \Delta C_p \Delta T$$

### Application :

L'enthalpie de combustion du méthane à 25°C est  $\Delta H_{298}^\circ = -890.34 \text{ KJ}$ .

Déterminer l'enthalpie de la réaction à 100°C dans le cas où l'eau formée est toujours liquide, et dans le cas où elle est gazeuse

**On donne :**

$$C_p(\text{CH}_4) = 35.31 \text{ (J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}\text{)}.$$

$$C_p(\text{CO}_2) = 37.2 \text{ (J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}\text{)}.$$

$$C_p(\text{O}_2) = 29.4 \text{ (J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}\text{)}.$$

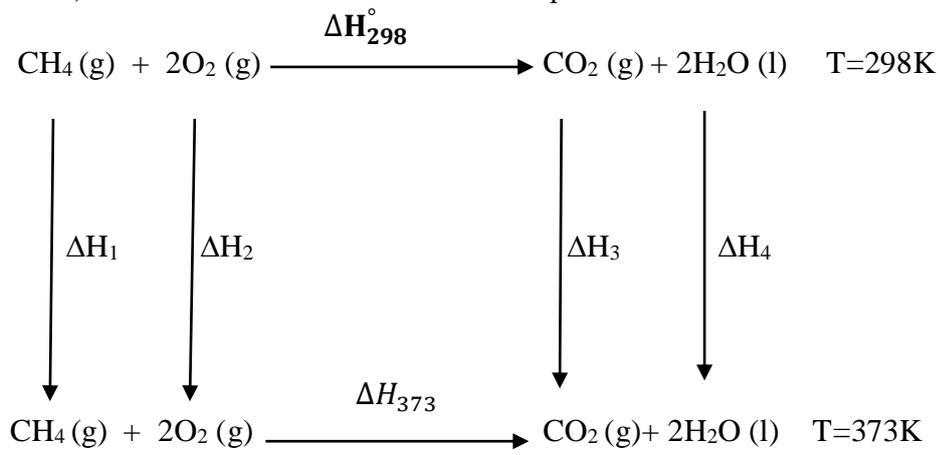
$$C_p(\text{H}_2\text{O (liquide)}) = 75.28 \text{ (J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}\text{)}.$$

$$C_p(\text{H}_2\text{O (gaz)}) = 33.6 \text{ (J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}\text{)}.$$

$$\Delta H_{\text{vap}} = 43.89 \text{ (KJ.mol}^{-1}\text{)}.$$

**Solution :**

1) Dans le cas où l'eau formée est liquide :



On a:  $\Delta H_{373} = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^{373} \Delta C_p dT = \Delta H_{298}^\circ + \Delta C_p \Delta T$

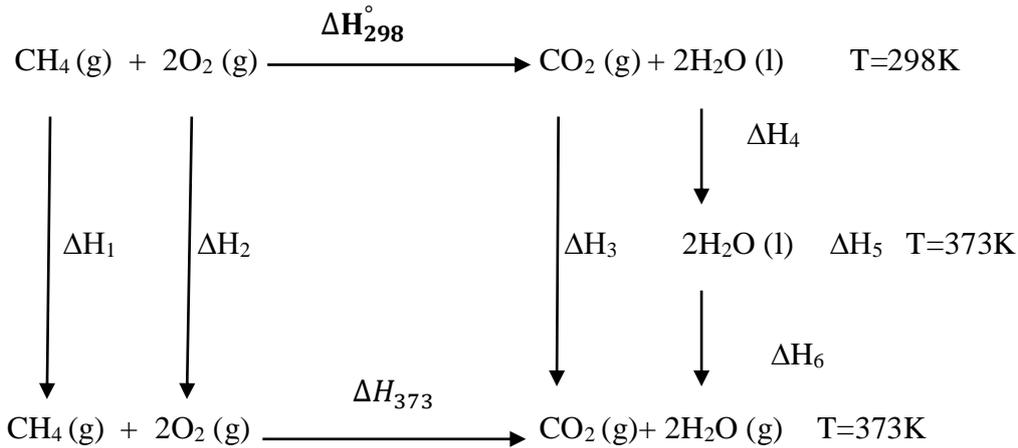
Calcul de  $\Delta C_p$ :

$$\Delta C_p = 2C_p(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) + C_p(\text{CO}_2) - 2C_p(\text{O}_2) - C_p(\text{CH}_4) = 93.65 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta H_{373} = 890.34 - 93.65 * 10^{-3} (373 - 298) = -883.316 \text{ KJ}$$

$\Delta H_{373} = -883.316 \text{ KJ}$
--

2) Dans le cas où l'eau formée est gazeuse :



On a:  $\Delta H_{373} = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^{373} \Delta C_P dT = \Delta H_{298}^\circ + \Delta C_P \Delta T + 2\Delta H_{vap(H_2O)}$

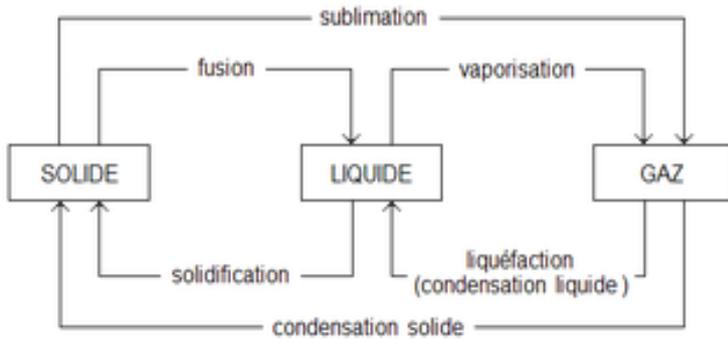
Calcul de  $\Delta C_P$ :

$$\Delta C_P = 2C_P(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) + C_P(\text{CO}_2) - 2C_P(\text{O}_2) - C_P(\text{CH}_4) = 93.65 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta H_{373} = -890.34 + 93.65 * 10^{-3}(373 - 298) + 2 * 43.89 = -795.53 \text{ KJ}$$

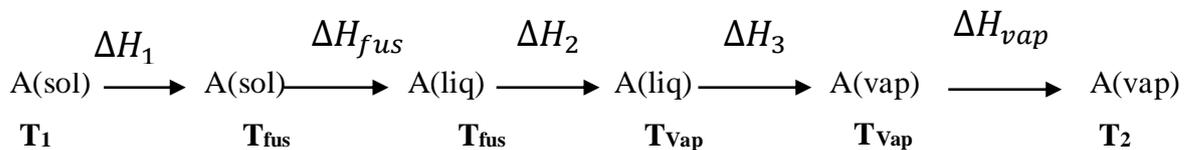
Ou bien :  $\sum \Delta H_i = 0$  donc  $\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_{373} + \Delta H_{298} + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 = 0$

**III.6. Enthalpie de changement d'état :** Lorsqu' un corps pur subit un changement d'état (fusion, vaporisation, liquéfaction, sublimation, solidification), la température reste constante durant ce changement de phase.



- $\Delta H_{fus} = -\Delta H_{sol}$
- $\Delta H_{vap} = -\Delta H_{liq}$
- $\Delta H_{sol} = -\Delta H_{con}$

L'enthalpie d'une mole d'un corps pur (A) passant de  $T_1$  à  $T_2$  en subissant une fusion et une vaporisation est donnée par le diagramme suivant :



$$\Delta H_{T_1 \rightarrow T_2} = \int_{T_1}^{T_2} C_P(sol) dT + \Delta H_{fus} + \int_{T_{fus}}^{T_{vap}} C_P(liq) dT + \Delta H_{vap} + \int_{T_v}^{T_2} C_P(vap) dT.$$

$$\Delta H_{T_1 \rightarrow T_2} = \int_{T_1}^{T_2} n c_P(sol) dT + n \Delta H_{fus} + \int_{T_f}^{T_v} n c_P(liq) dT + n \Delta H_{vap} + \int_{T_v}^{T_2} n c_P(vap) dT.$$

$\Delta H_{fus}$  ou  $L_{fus}$  : Chaleur latente de fusion.

$\Delta H_{vap}$  ou  $L_{vap}$  : Chaleur latente de vaporisation.

### III.7. Enthalpie de combustion

L'enthalpie standard de combustion notée  $\Delta H_{comb}^\circ$  d'un composé ou d'un corps simple est la chaleur dégagée lors de la réaction d'oxydation par  $O_2$  pour former du  $CO_2$  gaz et  $H_2O$  liquide.

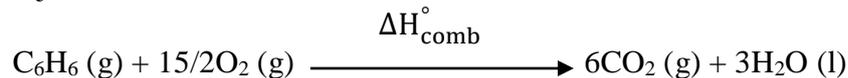
**Exemple** : Détermination de l'enthalpie de combustion du benzène:

Quelle est la valeur de l'enthalpie de combustion du benzène ( $C_6H_6$ )? Données:

$$\Delta H_f^\circ(C_6H_6) = 80 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ(CO_2) = -400 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ(H_2O) = -240 \text{ KJ.mol}^{-1}$$



$$\Delta H_{comb}^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{produits}) - \Delta H_f^\circ(\text{réactifs})$$

$$\Delta H_{comb}^\circ = 6\Delta H_f^\circ(CO_2) + 3\Delta H_f^\circ(H_2O) - \Delta H_f^\circ(C_6H_6) - \frac{15}{2}\Delta H_f^\circ(O_2)$$

$$\Delta H_{comb}^\circ = 6(-400) + 3(-240) - 80 - \frac{15}{2}(0) = -3200 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

$\Delta H_{comb}^\circ < 0$ : Réaction exothermique.

### III.8. Energie ou enthalpie de liaison

La dissociation d'une molécule gazeuse AB correspond à la rupture de la liaison chimique entre les atomes A et B et à l'obtention de deux atomes A et B libres et à l'état gazeux. Il faut fournir de l'énergie au système pour effectuer cette dissociation.

L'enthalpie de la réaction de dissociation en phase gazeuse est donc positive C'est l'énergie que le système reçoit pour se dissocier en atomes à l'état gazeux. :



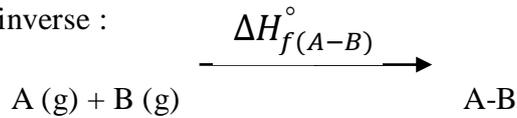
Cette enthalpie de dissociation est appelée énergie de liaison. Elle est notée  $\Delta H_{diss(A-B)}^\circ$  ou  $D_{(A-B)}$ . L'énergie de liaison ou enthalpie de liaison est une énergie libérée (négative) lors de formation d'une liaison à partir des atomes isolés gazeux. Elle s'exprime en  $J.mol^{-1}$ .

**Exemple :**



L'enthalpie de liaison reflète la force de la liaison. Elle dépend donc de : La longueur de la liaison, la nature de la liaison et la polarité de la liaison

Si on considère la réaction inverse :



$$\Delta H_{f(A-B)}^\circ = -\Delta H_{\text{diss}(A-B)}^\circ$$

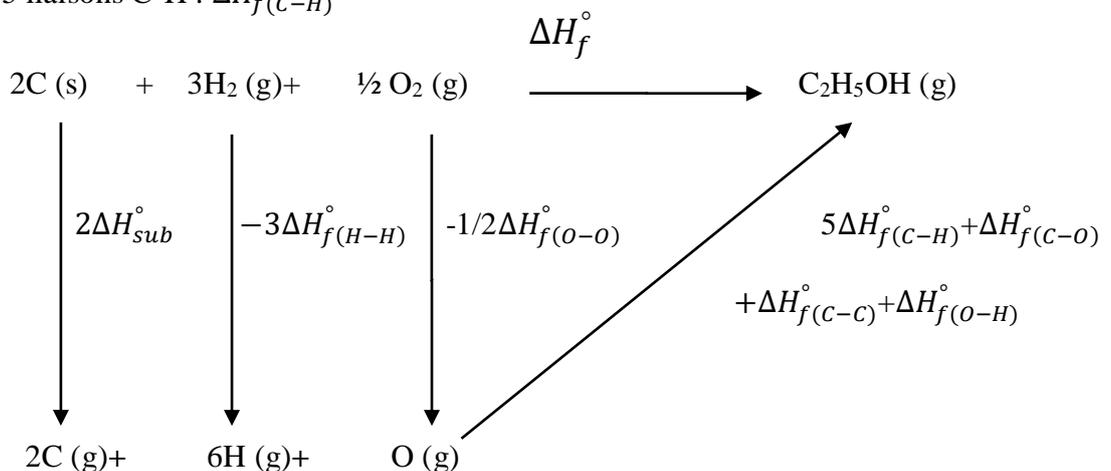
**Application :** L'enthalpie standard de formation de l'éthanol  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\Delta H_f^\circ = -239 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Calculer l'énergie de liaison de **C-O** dans l'éthanol.

**Données :**  $\Delta H_{\text{sub}}^\circ(\text{C}) = 717 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Liaison A-B	H-H	O-H	C-H	C-C
$\Delta H_{f(A-B)}^\circ (\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-435	-460	-414	-347

A partir de la formule développée de la molécule de l'éthanol on trouve:

- Une liaison C-C :  $\Delta H_{f(C-C)}^\circ$
- Une liaison C-O :  $\Delta H_{f(C-O)}^\circ$
- Une liaison O-H :  $\Delta H_{f(O-H)}^\circ$
- 5 liaisons C-H :  $\Delta H_{f(C-H)}^\circ$



$$\Delta H_f^\circ = 2\Delta H_{sub}^\circ - 3\Delta H_{f(H-H)}^\circ - \frac{1}{2}\Delta H_{f(O-O)}^\circ + 5\Delta H_{f(C-H)}^\circ + \Delta H_{f(C-O)}^\circ + \Delta H_{f(C-C)}^\circ + \Delta H_{f(O-H)}^\circ.$$

$$\Delta H_{f(C-O)}^\circ = \Delta H_f^\circ - 2\Delta H_{sub}^\circ + 3\Delta H_{f(H-H)}^\circ + \frac{1}{2}\Delta H_{f(O-O)}^\circ - 5\Delta H_{f(C-H)}^\circ - \Delta H_{f(C-C)}^\circ - \Delta H_{f(O-H)}^\circ$$

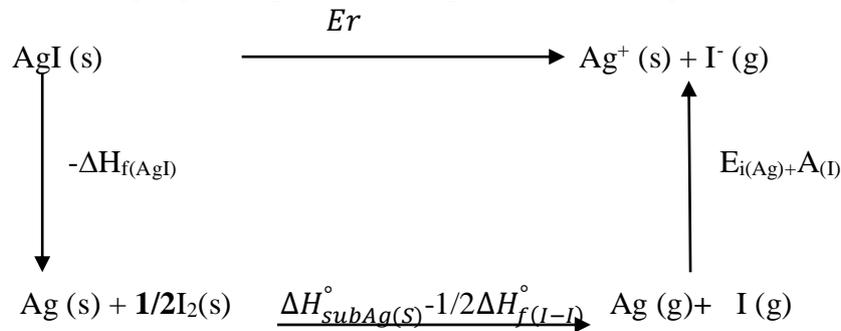
$$\boxed{\Delta H_{f(C-O)}^\circ = -200 \text{ KJ.mol}^{-1}}$$

### III.9. Energie réticulaire

L'énergie réticulaire notée « *Er* » est la variation d'enthalpie molaire associée à la réaction de formation des ions gazeux à partir d'une mole de cristal.

L'énergie réticulaire mesure la force de la liaison ionique dans un solide ionique. Elle peut être calculée théoriquement, et elle permet de déterminer la stabilité d'un solide ionique par rapport à ses constituants grâce à un cycle thermodynamique : le cycle de Born-Haber.

Par exemple pour AgI, c'est l'énergie associée à l'équation bilan ci-dessous :



$$-\Delta H_{f\text{AgI}}^\circ + \Delta H_{sub\text{Ag}}^\circ - \frac{1}{2}\Delta H_{f(\text{I-I})}^\circ + E_{i(\text{Ag})} + A_{(\text{I})} - Er = 0.$$

$$\boxed{Er = -\Delta H_{f\text{AgI}}^\circ + \Delta H_{sub}^\circ + E_{i(\text{Ag})} - \frac{1}{2}\Delta H_{f(\text{I-I})}^\circ + A_{(\text{I})}}$$

**Ei**: Energie d'ionisation.

**A**: Affinité électronique.

**CHAPITRE IV :Deuxième principe de la thermodynamique**

**IV.1. Introduction**

**IV.1.1. Insuffisance du premier principe**

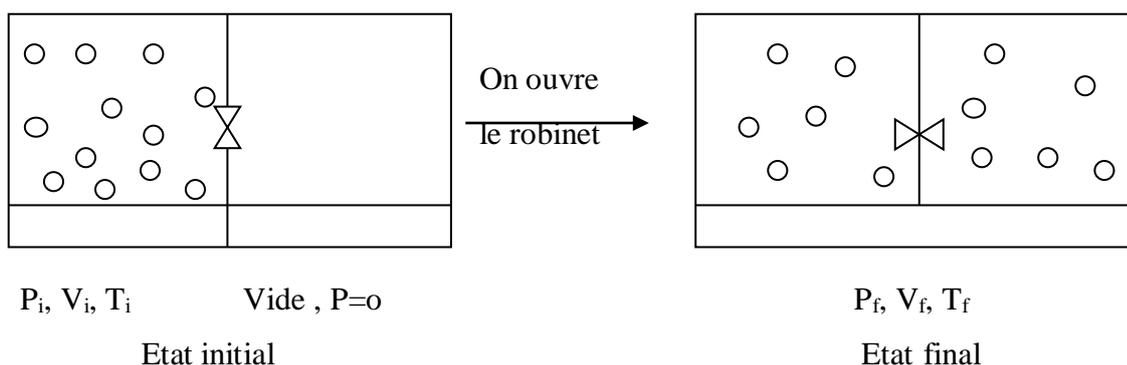
Le premier principe de la thermodynamique énonce la conservation de l'énergie et permet de faire le bilan de l'énergie des systèmes, sans imposer de conditions sur les types d'échanges possible. Ce bilan ne donne aucun renseignement sur le sens de l'évolution d'un système thermodynamique.

**IV.1.2. Transformations irréversibles**

Beaucoup de transformations thermodynamiques sont irréversibles, elles se déroulent dans un seul sens. Considérant maintenant les transformations suivantes :

**a- Détente spontanée d'un gaz:** On considère deux systèmes, l'un contenant un gaz à une certaine pression  $P$  et l'autre est un système vide sans molécules avec  $P=0$ . Un robinet permet d'ouvrir entre les deux systèmes.

On ouvre le robinet, et sous l'effet de la différence de pression certaines molécules du système passent brusquement et de façon irréversible dans le compartiment vide. Cette transformation thermodynamique appelée détente spontanée et irréversible. La transformation inverse ne peut se produire spontanément ou naturellement sans intervention du milieu extérieur.

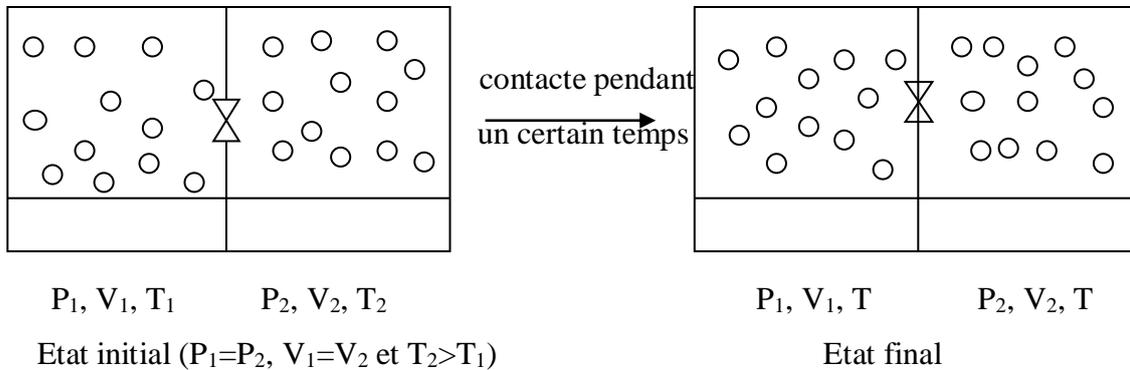


**b- Transfert de chaleur entre les deux systèmes:**

On a deux systèmes, contenant un gaz de même volume de même pression mais leur température est différente.

Les deux systèmes sont en contact par l'intermédiaire d'une paroi à travers laquelle il ya seulement échange d'énergie thermique (chaleur). Au bout d'un certain temps les deux

températures sont égales. Cette transformation est irréversible, la chaleur passe du corps chaud vers le froid. En aucun cas la chaleur ne peut passer spontanément du froid vers le chaud.



Les transformations que nous avons citées sont spontanées ou encore naturelles. La transformation inverse n'est jamais observée sans l'intervention du milieu extérieur, alors que le premier principe n'exclut pas qu'un corps froid puisse céder de la chaleur à un corps chaud. Par conséquent, le premier principe ne nous permet pas de prévoir le sens de l'évolution. C'est pourquoi on introduit un deuxième principe appelé aussi principe d'évolution, à partir d'expériences thermodynamiques, qui permet de distinguer entre les transformations réversibles et les transformations irréversibles et de prévoir le sens d'évolution des systèmes. Le deuxième principe introduit une nouvelle fonction d'état appelée entropie (**S**).

**Remarque :**

Les transformations qui peuvent se réaliser sans l'intervention du M. E sont dites spontanées. Une transformation spontanée est naturelle et irréversible.

**IV.2. Énoncé du second principe**

**IV.2.1. Énoncé de Clausius**

**« La chaleur ne passe pas d'elle même d'un corps froid à un corps chaud ».**

Ce passage ne peut se faire sans dépenser de l'énergie. Le postulat de Clausius n'est qu'une expression particulière du principe général de l'irréversibilité des transformations réelles. Les transformations réelles s'effectuent dans un sens bien déterminé et sont toujours irréversibles. En d'autres termes, un système isolé ayant subi une transformation spontanée ne peut plus revenir à son état initial.

**IV.2.2. Enoncé de Kelvin**

Il est impossible de transformer intégralement de la chaleur en travail. Cette machine peut effectuer du travail au cours de cycle ( $W < 0$ ). Ce dernier peut être transformé en chaleur qui sera restituée à la source, donc on revient à l'état initial ce qui est interdit par le deuxième principe. Une machine thermique qui a une seule source de chaleur ne peut pas fonctionner. Cela revient à dire qu'il est impossible à une machine, dans un cycle de transformations, de fournir du travail en empruntant de la chaleur à une seule source.

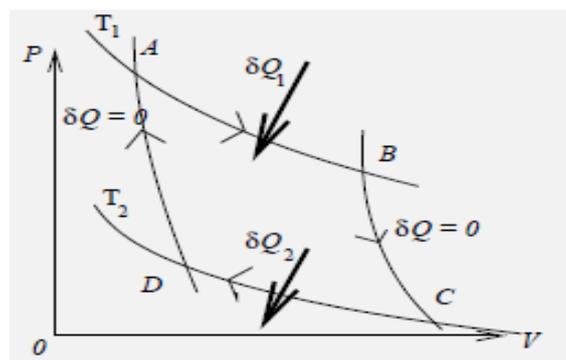
**IV.2.2.1. Cycle ditherme**

Un système décrit un cycle diatherme lorsqu'il échange de la chaleur avec deux sources de chaleur aux températures  $T_1$  et  $T_2$ .

**IV.3. Cycle de Carnot**

Le cycle de Carnot est un cycle idéal de rendement maximal et le plus efficace. L'efficacité des autres cycles est toujours comparée à celle du cycle de Carnot. Le cycle de Carnot est un cycle thermodynamique théorique pour un moteur fonctionnant entre deux sources de chaleur, constitué de quatre processus réversibles :

- Deux transformations isothermes, en contact des sources.
- Deux transformations adiabatiques, qui permettent de passer d'une source à l'autre.
- AB: Détente isotherme (avec apport de chaleur):  $T_1$
- BC : Détente adiabatique : de  $T_1$  à  $T_2$
- CD : Compression isotherme (avec refroidissement) :  $T_2$
- DA : Compression adiabatique : de  $T_2$  à  $T_1$



**a. Bilan des échanges de chaleur Cycle de Carnot**

A → B : Isotherme à la température  $T_1$

$$\Delta U_{AB} = Q_{AB} + W_{AB} = 0$$

$$W_{AB} = -nRT_1 \ln \frac{V_B}{V_A} \quad (W_{AB} < 0)$$

$$Q_1 = Q_{AB} = -nRT_1 \ln \frac{V_B}{V_A} \quad (Q_{AB} > 0)$$

B → C : Adiabatique de  $T_1$  à  $T_2$

$$Q_{BC} = 0, \quad W_{BC} = \Delta U_{BC}$$

C → D : Isotherme à  $T_2$

$$\Delta U_{CD} = Q_{CD} + W_{CD} = 0$$

$$W_{CD} = -nRT_2 \ln \frac{V_D}{V_C} \quad (W_{CD} > 0)$$

$$Q_2 = Q_{CD} = -nRT_2 \ln \frac{V_D}{V_C} \quad (Q_2 < 0)$$

D → A : Adiabatique de  $T_2$  à  $T_1$

$$Q_{DA} = 0, \quad W_{DA} = \Delta U_{DA}$$

**Bilan pour tout le cycle**

$$\Delta U_{cycle} = Q_{cycle} + W_{cycle} = 0$$

$$W_{cycle} + Q_1 + Q_2 = 0$$

$$\Rightarrow W_{cycle} = -(Q_1 + Q_2)$$

**b. Relation entre les températures  $T_1$  et  $T_2$  et les volumes  $V_A$ ;  $V_B$ ;  $V_C$  et  $V_D$**

- B C adiabatique  $\Rightarrow T_1 V_B^{\gamma-1} = T_2 V_C^{\gamma-1}$

- DA adiabatique  $\Rightarrow T_1 V_A^{\gamma-1} = T_2 V_D^{\gamma-1}$

**Et donc :**

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

A partir des expressions des échanges de chaleurs  $Q_1$  et  $Q_2$  :

$$Q_1 = Q_{AB} = nRT_1 \ln \frac{V_B}{V_A} \quad \text{et} \quad Q_2 = Q_{CD} = nRT_2 \ln \frac{V_D}{V_C}$$

**On aura donc :**

$$\frac{Q_1}{T_1} = nR \ln \frac{V_B}{V_A} = nR \ln \frac{V_C}{V_D} = -\frac{Q_2}{T_2}$$

Soit :  $\boxed{\frac{Q_1}{T_1} = -\frac{Q_2}{T_2} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0}$  Cycle réversible

$\boxed{\sum \frac{Q_i}{T_i} = 0}$  Egalité de Clausius dans le cycle de Carnot.

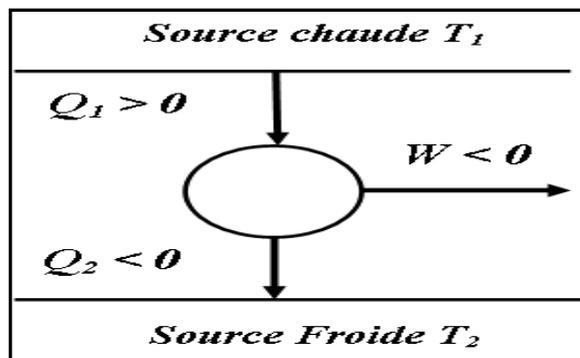
**Remarque :** Les machines thermiques doivent satisfaire aux deux principes de la thermodynamique :

<ul style="list-style-type: none"> <li>- Premier principe : <math>W_{cycle} + Q_1 + Q_2 = 0</math></li> <li>- Deuxième principe : <math>\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0</math></li> </ul>	}	<b>Cycle réversible</b>
---	---	-------------------------

**IV.3.1. Classification des machines thermiques**

**IV.3.1.1. Machines thermodynamiques (T.D) ou moteur thermique**

Les machines thermodynamiques (T.D) sont des machines thermiques produisant du travail, dite machines motrices. Le moteur (machine) thermique fourni du travail ( $W < 0$ ) au milieu extérieur, en recevant une quantité de chaleur de  $Q_1$  ( $Q_1 > 0$ ) de la source chaude et en restituant obligatoirement une quantité de chaleur  $Q_2$  ( $Q_2 < 0$ ) à la source froide. Cette chaleur perdue influera donc sur les performances de la machine thermique : d'où la notion de rendement thermique.



**Principe de fonctionnement d'un moteur**

**a. Rendement des moteurs thermiques réversibles**

$$\rho = -\frac{W}{Q_1} = -\frac{(-Q_1 - Q_2)}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$$

On a :

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} = -\frac{Q_2}{T_2} \Rightarrow \frac{Q_2}{Q_1} = -\frac{T_2}{T_1}$$

Et donc :

$$\rho_{rev} = 1 - \frac{T_2}{T_1} < 1.$$

« Le rendement d'un moteur thermique réversible ne dépend que des températures, il ne dépend pas de la nature du fluide ».

**b. Théorème de Carnot**

Les machines thermiques irréversibles fonctionnant entre deux sources ayant les températures  $T_1$  et  $T_2$  avec ( $T_1 > T_2$ ) ont un rendement inférieur à celui des machines réversibles. A partir du théorème de Carnot nous pouvons remplacer les rendements par leur expression en fonction des températures :

$$\rho_{rev} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \text{ et } \rho_{irrev} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$$

Soit l'inégalité de Clausius :

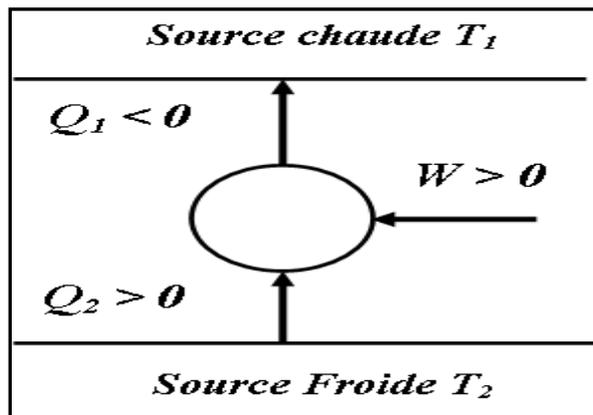
$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0 \text{ D'une manière générale: } \sum \frac{Q_i}{T_i} < 0 \quad \text{Cycle irréversible}$$

$$\frac{Q_2}{T_2} < -\frac{Q_1}{T_1} \Rightarrow 1 + \frac{Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \rho_{irrev} < \rho_{rev}$$

**Remarque :** aucune machine ditherme ne peut être plus efficace qu'une machine de CARNOT fonctionnant entre deux sources de chaleurs. Autrement dit une machine de CARNOT nous fournit un rendement théorique maximal (impossible à dépasser)

**IV.3.1.2. Machines dynamo-thermiques (D.T) : Cas d'une machine frigorifique- pompe à chaleur**

Les machines dynamo-thermiques (D.T) dites machines réceptrices, sont des machines de transfert de chaleur d'une source vers une autre chaude avec la nécessité d'avoir un travail supplémentaire pour assurer ce transfert, c'est le cas des : Machines frigorifiques ou les pompes à chaleur.



**Principe de fonctionnement d'une machine frigorifique et pompe à chaleur**

**a. Machine frigorifique**

Le rôle machine frigorifique est d'extraire une quantité de chaleur  $Q_2$  à la source froide ( $Q_2 > 0$ ) en recevant du travail du milieu extérieur ( $W > 0$ ) et en fournissant une quantité de chaleur  $Q_1$  à la source chaude ( $Q_1 < 0$ ). Le but est de maintenir la source froide à basse température (congélation par exemple) en lui retirant une quantité de chaleur  $Q_2$ .

On définit le coefficient d'efficacité 'ε' de la machine, par le rapport entre la quantité de chaleur enlevée  $Q_2$  et le travail ( $W$ ).

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{W} = - \frac{Q_2}{Q_1 + Q_2}$$

**Or:**

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \Rightarrow \frac{Q_1}{Q_2} = - \frac{T_1}{T_2}$$

Donc :

$$\boxed{\varepsilon_{rev} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}}$$

- Pour un cycle irréversible :  $\varepsilon_{irrev} < \varepsilon_{rev}$ .
- Plus  $T_1$  est proche de  $T_2$ , plus le coefficient de performance 'ε' est meilleur.

**« Le coefficient d'efficacité frigorifique ne dépend que des températures, il ne dépend pas de la nature du fluide ».**

**b. cas de la pompe à chaleur**

La pompe à chaleur est un appareil qui utilise un dispositif thermodynamique, qui permet de transférer de la chaleur provenant d'un milieu froid vers un lieu à chauffer. Autrement dit, c'est le contraire d'un réfrigérateur.

Son rôle est de fournir une quantité de chaleur  $Q_1$  à la source chaude ( $Q_1 < 0$ ) en recevant du travail du milieu extérieur ( $W > 0$ ) et une quantité de chaleur  $Q_2$  de la source froide ( $Q_2 > 0$ ). On définit alors le coefficient de performance 'cop' :

$$cop = -\frac{Q_1}{W} = \frac{Q_1}{Q_1 + Q_2} = \frac{T_1}{T_1 - T_2}$$

$$\boxed{cop_{rev} = \frac{T_1}{T_1 - T_2}}$$

- $cop_{irrev} < cop_{rev}$

**« Le coefficient de performance des pompes à chaleur est d'autant plus grand que la température des deux sources sont proches ».**

**IV.4. Expression Mathématique du deuxième principe : Entropie :**

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

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

Pour une transformation réversible :

$$\sum \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Pour une transformation irréversible:  $\sum \frac{\delta Q}{T} < 0$

#### IV.4.1. Définition

Pour tout système fermé, il existe une nouvelle fonction d'état S appelée "entropie".

-S est une fonction d'état extensive qui dépend de T et P. Elle s'exprime, en joule.K<sup>-1</sup> ou Cal.K<sup>-1</sup>.

-Lors d'une transformation infinitésimale, la variation d'entropie du système dS s'écrit:

avec:

$$dS = \delta S_{interne} - \delta S_{échangée}$$

$\delta S_{interne}$ : Variation d'entropie interne, elle traduit la création d'entropie à l'intérieur du système.

Elle ne dépend pas des échanges avec le milieu extérieur. Ce n'est pas une fonction d'état.

$\delta S_{échangée}$ : Variation d'entropie échangée entre le système et le milieu extérieur, due aux échanges de chaleur  $\delta Q$ . Ce n'est pas une fonction d'état, elle est donnée par:

ou  $T_{ext}$  est la température de l'extérieur, ce qui nous donne:

$$\delta S_{échangée} = \frac{\delta Q_{échangée}}{T_{ext}}$$

$\delta S_{interne}=0$  pour une transformation réversible (le système est à tout instant en équilibre).

$\delta S_{interne}>0$  pour une transformation irréversible (il ya création d'entropie).

#### IV.4.2. Calcul des variations d'entropies

Si on fait le bilan de l'entropie lors d'une transformation, on peut écrire.

$$\Delta S = \int_i^f dS = \int_i^f \delta S_{interne} + \int_i^f \delta S_{échangée} = \int_i^f \delta S_{interne} + \int_i^f \frac{\delta Q}{T}$$

S: est une fonction d'état on peut alors écrire:

$$\Delta S_{i \rightarrow f} = S_f - S_i = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} + \int_i^f \delta S_{interne}$$

L'intégration ne dépend pas du chemin suivi (fonction d'état), elle dépend juste de l'état initial et de l'état final du système.

**IV.4.2.1. Transformations réversibles ( $\delta S_{int}=0$ ):**

Si la transformation évolue de façon réversible de l'état initial (i) à l'état final (f):

$$\delta S_{int}=0 \Rightarrow dS = \delta S_{échangée}$$

$$\Delta S_{i \rightarrow f} = \int_i^f dS = S_f - S_i = \int_i^f \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

$$\Delta S_{i \rightarrow f} = \Delta S_{rév} = \int_i^f \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

Donc :

**IV.4.2.2. Transformation irréversible ou spontanée à T ( $\delta S_{int}>0$ )**

Si la transformation évolue de façon irréversible de l'état initial (i) à l'état final (f):

$$\delta S_{int}>0 \Rightarrow dS = \delta S_{interne} + \delta S_{échangée}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{i \rightarrow f} = \int_i^f dS = S_f - S_i = \int_i^f \delta S_{int} + \delta S_{échang} > 0$$

$$\Delta S_{i \rightarrow f} = \int_i^f \delta S_{échang} \quad \text{avec} \quad \delta S_{échang} = \frac{\delta Q_{irrév}}{T}$$

On aura donc :

$$\Delta S_{i \rightarrow f} > \int_i^f \frac{\delta Q_{irrév}}{T}$$

: inégalité de Clausius

**Remarques :**

- La variation d'entropie d'un système doit toujours être calculée en faisant évoluer le système de façon réversible puisque l'entropie est une fonction d'état, elle dépend seulement de l'état initial

et de l'état final du système, elle est indépendante du chemin suivi (réversible ou irréversible).

$$\Delta S_{rév} = \Delta S_{irrév} \Rightarrow \int_i^f \frac{\delta Q_{rév}}{T} = \int_i^f \delta S_{int} + \int_i^f \frac{\delta Q_{irrév}}{T}$$

-On peut considérer d'une façon générale que les transformations irréversibles (réelles) se font dans le sens d'augmentation du désordre moléculaire :

$\Delta S > 0 \rightarrow$  Augmentation du désordre.

$\Delta S < 0 \rightarrow$  Diminution du désordre.

**c. Variation de l'entropie d'un système isolé :**

Un système isolé n'échange pas de chaleur ni travail avec l'extérieur. S'il évolue irréversiblement entre **A** et **B**, la quantité de chaleur échangée est nulle.

$$\delta Q=0 \Rightarrow \begin{cases} \text{*Transformation réversible} \Rightarrow \delta S_{\text{int}}=0 \text{ et } dS = \delta S_{\text{echang}}=0 \\ \delta w=0 \end{cases} \begin{cases} \text{*Transformation irréversible} \Rightarrow \delta S_{\text{int}} > 0 \text{ et } dS > 0 \end{cases}$$

L'Univers = système + milieu extérieur (L'Univers est 1 système isolé)

Appliquant la relation précédente :

Si le système isolé évolue d'une manière irréversible entre A et B :

$$\Rightarrow \Delta S = S_B - S_A > \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{irrev}}}{T}, \quad \delta Q_{\text{irrev}} = 0 \Rightarrow \Delta S > 0 \Rightarrow S_B > S_A$$

**« L'entropie d'un système isolé augmente toujours lors d'une transformation irréversible ».**

Si le système isolé évolue d'une manière réversible entre A et B :

$$\Rightarrow \Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}, \quad \delta Q_{\text{rev}} = 0 \Rightarrow \Delta S = 0 \Rightarrow S_B = S_A$$

**« L'entropie d'un système isolé dans une transformation réversible est constante ».**

#### IV.4.3. Détermination de la variation d'entropie d'un système

##### IV.4.3.1. Lors d'une variation de la température

Pour élever la température à pression constante d'un corps pur de  $T_1$  à  $T_2$ , il faut fournir une quantité de chaleur  $Q$ .

$$\delta Q = nc_p dT \text{ ou } \delta Q = mc'_p dT.$$

On a :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \text{ Soit } \Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{\delta Q}{T} dT = \int_{T_i}^{T_f} nc_p dT = \int_{T_i}^{T_f} mc'_p c_p dT$$

$$\text{Donc : } \Delta S = nc_p \ln \frac{T_f}{T_i} = mc'_p \ln \frac{T_f}{T_i}$$

**Avec :**

$c'_p$  : capacité massique et  $c_p$  : capacité molaire

##### IV.4.3.2. Lors de changement d'état à température constante

Le changement d'état se fait à température constante. Il se fait avec la chaleur latente de changement d'état, appelée aussi enthalpie d'état.

$$\Delta S = \frac{\Delta H \text{ changement d'état}}{T}$$

**Avec :**

**$\Delta H$**  : Chaleur latente de vaporisation, fusion ou sublimation.

**T** : Température du changement d'état physique.

Fusion : solide  $\Rightarrow$  liquide      Solidification : liquide  $\Rightarrow$  solide

$$\Delta S_{fusion} = \frac{\Delta H_{fusion}}{T_{fusion}} = -\Delta S_{solidification}$$

Sublimation : solide  $\Rightarrow$  gaz      Condensation : gaz  $\Rightarrow$  solide

$$\Delta S_{sublimation} = \frac{\Delta H_{sublimation}}{T_{sublimation}} = -\Delta S_{condensation}$$

Vaporisation : liquide  $\Rightarrow$  gaz      Liquéfaction : gaz  $\Rightarrow$  liquide

$$\Delta S_{vaporisation} = \frac{\Delta H_{vaporisation}}{T_{vaporisation}} = -\Delta S_{liquéfaction}$$

#### IV.4.4. Variation de l'entropie d'un gaz parfait

##### IV.4.4.1. Transformation isotherme :

$$dU = \delta Q_{rev} + \delta W_{rev} = 0 \Rightarrow \delta Q_{rev} = -\delta W_{rev}$$

$$\Delta S_{i \rightarrow f} = \int_i^f \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

$$\Delta S_{i \rightarrow f} = \Delta S_{rév} = \int_i^f \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

$$\Delta S = \int_{V_i}^{V_f} nR \frac{T \cdot dV}{T \cdot V} = \int_{V_i}^{V_f} nR \frac{dV}{V}$$

$$\Rightarrow \Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i} = nR \ln \frac{P_i}{P_f}$$

##### IV.4.4.2. Transformation isochore

$$W_{rev} = 0$$

$$dU = \delta Q_{rev} + \delta W_{rev} \Rightarrow dU = \delta Q_{rev}$$

$$\text{Donc : } \Delta S = \int_{T_i}^{T_f} n c_V \frac{dT}{T} = n c_V \ln \frac{T_f}{T_i}$$

**IV.4.4.2. Transformation isobare**

$$\delta Q_{\text{rev}} = n c_p dT$$

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} n c_p \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = n c_p \ln \frac{T_f}{T_i}$$

**IV.4.4.2. Transformation adiabatique réversible**

$$\delta Q = 0 \Rightarrow \Delta S = 0 \text{ Transformation isentropique}$$

**Remarque :** Dans toute transformation adiabatique réelle (*irréversible*), l'entropie du système va constamment en croissant:  $\Delta S > 0$ , le calcul se fait par les chemins intermédiaires et non pas par le chemin direct.

**IV.4.5. Variation de l'entropie d'un mélange de deux gaz parfaits**

Soit un gaz parfait A caractérisé par  $P_A$ ,  $T_A$  et  $V_A$  et un gaz parfait B caractérisé par  $P_B$ ,  $T_B$  et  $V_B$ . Soit  $n_A$  et  $n_B$  le nombre de moles de chacun d'eux. Le mélange des deux gaz est caractérisé par  $P_m$ ,  $T_m$  et  $V_m$ .

La variation d'entropie du mélange s'exprime par :  $\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B$

**IV.4.6. Interprétation statistique de l'entropie**

Le deuxième principe de la thermodynamique peut s'interpréter au niveau microscopique c'est à dire au niveau des molécules du système, l'entropie est liée à la notion de désordre moléculaire.

L'augmentation d'entropie d'un système isolé lors d'une transformation d'un état initial à un état final correspond à la tendance du système à augmenter son désordre qui va alors au maximum.

Un état macroscopique défini par les variables (P, T, n) correspond à un très grand nombre d'états microscopiques  $\Omega$  dans chacun desquels les molécules ont des positions et des vitesses déterminées.

Boltzmann exprime l'entropie sous la forme:

**k:** Constante de Boltzmann.  $k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ .  $S = k \ln \Omega$

L'entropie mesure donc le désordre moléculaire.

Le second principe se traduit ainsi : « **Tout système isolé évolue donc spontanément vers l'état de désordre moléculaire maximal** ».

**IV.4.7. Troisième principe de la thermodynamique (entropie des corps purs à zero k)**

On peut montrer que l'entropie du système est liée à l'état de désorganisation de celui-ci, plus un système est désordonné et plus l'entropie est grande.

**IV.4.7.1. Enoncé du troisième principe :** A la température du zéro absolu l'entropie des corps purs parfaitement cristallisés est nulle  $S=0$  (NERNST). Dans le cas d'un corps pur il ne lui correspond alors qu'un seul arrangement ou état microscopique (ordre parfait) :  $\Omega = 1$ , donc  $S_0 = k \ln 1 = 0$ .

« **L'entropie d'un corps pur cristallisé est nulle au zéro absolue (0K, -273,15°C)** ».

**Remarque :** Les gaz ont des entropies plus élevées que les liquides et les solides.

**IV.4.7.2. Calcul de l'entropie molaire absolue (entropie molaire standard  $S^\circ_T$ ) :**

On peut calculer l'entropie d'un système à une température donnée, sachant qu'à la température de 0K, l'entropie égale à zéro.

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

L'entropie absolue d'un composé pur A à la température T est la variation de son entropie entre zéro Kelvin et la température T.

$$\Delta S_{0 \rightarrow T} = \int_0^T dS = S^\circ_T - S_0 = \int_0^T \frac{Cp_{sol}^o dT}{T} + \frac{\Delta H_{fus}^o}{T_f} + \int_{T_f}^{T_v} \frac{Cp_{liq}^o dT}{T} + \frac{\Delta H_{vap}^o}{T_v} + \int_{T_v}^T \frac{Cp_{gaz}^o dT}{T}$$

$S_0$ : Entropie absolue à 0K ( $S_0=0$  3<sup>ème</sup> principe).

$S^\circ_T$ : Entropie absolue à T.

D'ou:

$S^\circ_T = \int_0^T \frac{Cp_{sol}^o dT}{T} + \frac{\Delta H_{fus}^o}{T_f} + \int_{T_f}^{T_v} \frac{Cp_{liq}^o dT}{T} + \frac{\Delta H_{vap}^o}{T_v} + \int_{T_v}^T \frac{Cp_{gaz}^o dT}{T}$
--

**IV.4.8. Variation d'entropie standard d'une réaction se produisant à T = cte : Entropie d'une réaction chimique ( $\Delta S_r$ ) :**

**IV.4.8.1. Calcul de  $\Delta S_r$  à partir des entropies absolues.**

Considérons la réaction :  $a A + b B \rightarrow c C + d D$  sous 1 bar, à la température T.

Dans le cas d'une réaction chimique, l'entropie de la réaction correspond à la variation d'entropie qui accompagne cette réaction.  $\Delta S_r$  est égale à la différence entre l'entropie absolue de l'ensemble des produits et celles de l'ensemble des réactifs. L'entropie étant une fonction d'état, la variation d'entropie qui accompagne une réaction:

$$\Delta S_R = \sum n_i S_i^o(\text{produits}) - \sum n_i S_i^o(\text{réactifs})$$

$$\Delta S^o_r(T) = [c S^o(T)(C) + d S^o(T)(D)] - [a S^o(T)(A) + b S^o(T)(B)]$$

$n_i$  : Coefficient stœchiométriques des constituants.

**Exemple:** Calculer l'entropie standard de la réaction suivante (formation de l'eau) à 298K



On donne  $S^o_{298(H_2O)} = 45,1 \text{ cal/K}$ ,  $S^o_{298(H_2)} = 31,2 \text{ cal/K}$ ,  $S^o_{298(O_2)} = 49 \text{ cal/K}$

**Solution:**

$$\Delta S^o_{r298} = [S^o_{298(H_2O)}(C) - [S^o_{298(H_2)} + 1/2S^o_{298(O_2)}]] = 45,1 - 31,2 - 49/2 = 10,6 \text{ cal/K}$$

$$\Delta S^o_{r298} = 10,6 \text{ cal/K}$$

**IV.4.8.2. Calcul de  $\Delta S^o_r$  à partir des entropies standard de formation.**

$$\Delta S^o_r = \sum n_i S_i^o(\text{produits}) - \sum n_i S_i^o(\text{réactifs})$$

$S_i^o$  = entropie absolue de l'élément i.

✓  $\Delta S_r > 0 \Rightarrow$  Augmentation de désordre moléculaire.

✓  $\Delta S_r < 0 \Rightarrow$  Diminution de désordre moléculaire.

**IV.4.8.3. Variation d'entropie avec changement de température Loi de Kirchhoff relative à l'entropie**

$$\Delta S^o_T = \Delta S^o_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p^o \frac{dT}{T}$$

Valable sans changement de phase

**IV.5. Enthalpie libre (Energie libre de GIBBS)**

**IV.5.1. Définition :**

L'enthalpie libre notée  $G$  (ou énergie libre de Gibbs) est une fonction d'état qui relie l'enthalpie et l'entropie introduite par Willard Gibbs. Cette fonction permet de déterminer la spontanéité d'une réaction.

2<sup>ème</sup> principe: Toute transformation réelle s'effectue avec création d'entropie.

$$\Delta S_{interne} = \Delta S_{système} + \Delta S_{exterieur} > 0$$

- La condition d'entropie maximale est un critère convenable pour l'équilibre d'un système isolé.
- Dans le cas d'un système non isolé :  $\Rightarrow$  il faut considérer les variations d'entropie du système et du milieu extérieur.

⇒ Il faut trouver une nouvelle fonction d'état caractéristique du système selon 2 critères :

- 1) Critère d'entropie maximale : le système évolue vers l'état ayant la plus grande probabilité statistique (nombre de micro-états)
- 2) Critère d'énergie minimale : le système évolue vers l'état de plus basse énergie (le plus stable).

⇒ Gibbs a défini une nouvelle fonction appelée ENTHALPIE LIBRE (G) qui prend en compte ces deux critères.  $G = H - TS$

A température constante :

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

**-Transformation réversible isotherme et isobare**

$$U_2 - U_1 = W + W'_{rev} + Q$$

**Avec :**

$W'_{rev}$  : Travail autre que celui des forces de pression.

$W$  : Travail des forces de pression.

$$U_2 - U_1 = W'_{rev} - P(V_2 - V_1) + T(S_2 - S_1)$$

$$\Rightarrow W'_{rev} = (U_2 + PV_2 - TS_2) - (U_1 + PV_1 - TS_1)$$

$$W'_{rev} = (H_2 - TS_2) - (H_1 - TS_1)$$

**On pose :**  $G = H - TS$

$$W'_{rev} = G_2 - G_1 = \Delta G$$

**G : Enthalpie libre ou énergie libre de GIBBS.**

G est également une combinaison de fonctions d'état, c'est donc une fonction d'état.

**-Expression différentielle de 'G' :**

$$G = H - TS \Rightarrow dG = dH - TdS - SdT$$

**Or:**

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

**Donc:**

$$dG = TdS - PdV + PdV + VdP - TdS - SdT \Rightarrow$$

$$dG = VdP - SdT$$

**L'enthalpie libre 'G' :** C'est un travail autre que les forces de pression.

**-Transformation irréversible isotherme et isobare**

$$U_2 - U_1 = W_{irr} + W'_{irr} + Q_{irr}$$

**Or :**  $Q_{irr} < T(S_2 - S_1)$

**Donc :**  $W'_{irr} > \Delta G$

**IV.5.2. Conditions d'évolution d'un système.**

Considérons un système qui évolue spontanément (d'une façon irréversible) d'un état initial

vers un état final, à T = cst. On a  $dS > \frac{\delta Q_{irr\acute{e}v}}{T} \Rightarrow dS - \frac{\delta Q_{irr\acute{e}v}}{T} > 0$

Soit :  $TdS - \delta Q_{irr\acute{e}v} > 0$

Pour une transformation finie entre l'état initial et l'état final (à T = cte et P = cte) on peut

écrire :  $T\Delta S - \Delta H > 0 \Rightarrow \underbrace{\Delta H - T\Delta S}_{\Delta G} < 0$

**Remarque:** Un système non isolé à T, P = cte, évolue spontanément dans le sens où  $\Delta G < 0$  ( $dG < 0$ )

**IV.5.2.1. Calcul de  $\Delta G_r$  de la réaction à pression et à température constantes :**

**IV.5.2.1.2 Définition :** Rappelons qu'une réaction chimique est une évolution de la matière entre un état initial et un état final. Nous supposons que la réaction a lieu à T et P constantes. La variation d'enthalpie libre  $\Delta G$  au cours d'une réaction est la différence entre les enthalpies libres de formation des corps produits et les enthalpies de formation des corps réactifs.

Pour savoir dans quel sens évolue une réaction, il suffit de connaître le signe de la variation d'enthalpie libre  $\Delta G$ .

on considère la réaction:



' $\Delta G_r$ ' de la réaction est donnée par la relation suivante :

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

$\Delta G_r^0$  peut-être aussi calculée selon l'expression suivante :

$$\Delta G_{298}^0 = \sum \gamma_i \Delta G_{298}^0(\text{Produits}) - \sum \gamma_i \Delta G_{298}^0(\text{Réactifs})$$

$\gamma_i$ : coefficients stœchiométriques

-L'enthalpie libre standard de tous les corps simples est nulle :  $\Delta G_{298}^0 = 0$ .

-Si la réaction se fait à une température 'T' différente à la température des données (298K), on calcule  $\Delta G_T$  par la relation suivante :

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

$\Delta H_T$  et  $\Delta S_T$  sont calculées en appliquant la loi de Kirchoff.

- $\Delta_r G < 0 \Rightarrow$  La réaction est possible dans le sens 1
- $\Delta_r G = 0 \Rightarrow$  Le système n'évolue pas  $\Rightarrow$  il est en équilibre
- $\Delta_r G > 0 \Rightarrow$  la réaction n'évolue pas dans le sens 1, elle évolue donc dans le sens 2.

La fonction **G** exprime donc le critère de spontanéité des processus d'évolution des systèmes.

**IV.2.1.2.2. Calcul de l'enthalpie libre G d'un constituant gazeux**

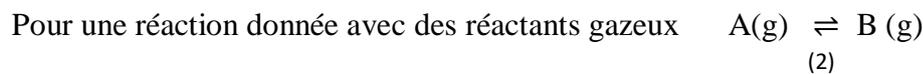
$$G = H - TS \quad \Rightarrow \quad dG = dH - TdS - SdT = \underbrace{(VdP + TdS)}_{dH} - TdS - SdT$$

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

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

$$dG = VdP \Rightarrow \quad \boxed{dG = \frac{RT}{P} dP \Rightarrow \int_1^2 dG =}$$

(1)



$$G = G^\circ + RT \ln \frac{P}{P^\circ}$$

$$G_{i(T)} = G_{i(T)}^\circ + RT \ln \frac{P_i}{P_i^\circ}$$

## CHAPITRE V : Équilibres chimiques

## V.1. Définition

Au cours d'une transformation deux réactions peuvent s'opposer : la première consomme les réactifs **pour former les produits** et la deuxième consomme les produits pour reformer les réactifs initiaux (réaction incomplète) (ex :  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ). Au bout d'un certain temps, le système **n'évolue** plus, on trouve les composés de la réaction, dans des proportions bien déterminées. On dit que le système a atteint son état d'équilibre chimique. Un équilibre chimique est un état de non évolution d'un système qui résulte d'une réaction chimique limitée dans les deux sens. Il est réversible, il peut être déplacé dans un sens ou dans l'autre si on modifie l'une de ses variables d'état (P, T, C).

On distingue deux types d'équilibre :

**a : Equilibre homogène:** Dans un équilibre homogène le mélange est constitué d'une seule phase. Toutes les substances sont soit à l'état solide, liquide ou gazeux.

**Exemple :**  $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ .

**b: Equilibre hétérogène:** Le milieu est constitué de deux ou plusieurs phases : de gaz et de solide, de solide ou de liquide, de gaz ou de liquide.

**Exemple:**  $\text{C}(\text{graphite}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{CO}(\text{g})$

## V.2. Etude expérimentale des équilibres chimiques

L'étude expérimentale d'un équilibre chimique consiste à déterminer la concentration d'un constituant au cours de l'évolution du système.

On généralement utilise des méthodes chimiques et des méthodes physiques.

**a) Méthodes chimiques**

Elles sont basées sur l'analyse quantitative des constituants par des réactifs appropriés.

**c) Méthodes physiques :**

Elles consistent à déterminer, une grandeur physique qui dépend de la concentration d'un ou de plusieurs constituants à l'équilibre.

### V.3. Constante d'équilibre

#### V.3.1. Loi d'action de masse

La loi d'action de masse (ou **loi de Guldberg et Waage** (1864)) permet d'étudier les équilibres chimiques à une température donnée. Elle s'applique d'une manière rigoureuse aux équilibres en phases homogènes ou en solutions idéales, pour les équilibres en phases hétérogènes l'application n'est que rapprochée. Un système réactionnel, soumis à une réaction chimique ayant atteint un équilibre, est caractérisé par le fait que les concentrations des réactifs de départ et des produits formés sont reliées par une expression dont la valeur est constante à une température donnée. La constante ainsi définie est appelée constante d'équilibre de Guldberg et Waage.

##### 1/ Système homogène.

Dans ces conditions les constituants du système se trouvent dans la même phase (liquide ou gazeuse).

##### a) Loi d'action de masse en fonction des concentrations

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

Quand l'équilibre est atteint, la loi d'action de masse relative aux concentrations s'écrit :

$$K_C(T) = f(T) = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad \text{Loi d'action de masse ou loi de GULDBERG et WAAGE.}$$

[A], [B], [C] et [D] : Concentrations de A, B, C et D respectivement.

$K_C$  : appelée constante d'équilibre, sa valeur dépend de la température. L'indice 'c' veut dire que c'est une constante relative aux concentrations.

##### b) Loi d'action de masse en fonction des pressions partielles

Soient  $P_A$ ,  $P_B$ ,  $P_C$  et  $P_D$  les pressions respectives des réactifs et des produits.

La loi d'action de masse relative aux pressions partielles s'écrit :

$$K_P(T) = \frac{P_C^c \times P_D^d}{P_A^a \times P_B^b} = f(T)$$

$K_P$  ne dépend que de la température.

**c) Loi d'action de masse en fonction des fractions molaires.**

Soient  $X_A$ ,  $X_B$ ,  $X_C$  et  $X_D$  les fractions molaires des réactifs et des produits

La loi d'action de masse en fonction des fractions molaires s'écrit :

$$K_x(T) = \frac{X_C^c \times X_D^d}{X_A^a \times X_B^b} = f(T)$$

$K_x$  ne dépend que de la température.

**d) Relation entre les trois constantes  $K_p$ ,  $K_c$  et  $K_x$  :**

On peut faire intervenir les pressions partielles et les fractions molaires dans un équilibre.

Soit l'équilibre suivant :  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

$V$  et  $T$  le volume et la température de mélange.  $P_A$ ,  $P_B$ ,  $P_C$  et  $P_D$  sont les pressions partielles de A, B, C et D respectivement,  $X_A$ ,  $X_B$ ,  $X_C$  et  $X_D$  sont les fractions molaires de A, B, C et D respectivement.

D'après la loi des gaz parfaits :  $P_A V = n_A RT \Rightarrow P_A = \frac{n_A}{V} RT = [A]RT$

$[A] = P_A RT^{-1}$ ,  $[B] = P_B RT^{-1}$ ,  $[C] = P_C RT^{-1}$  et  $[D] = P_D RT^{-1}$

**On a :**

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

**Donc :**

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

On pose  $c+d-a-b = \Delta$  on obtient donc :

$$K_P(T) = K_C(T) (RT)^\Delta$$

Si la réaction se fait sans changement de nombre de moles :

$$a + b = c + d \Rightarrow K_C(T) = K_P(T).$$

D'autre part, on sait que selon la loi des gaz parfaits pour les mélanges de gaz, on a la relation entre la pression totale et la pression partielle :

$$P_i = X_i P \quad \text{et} \quad X_i = n_i / n_{\text{totale}}$$

En remplaçant les pressions partielles par leurs valeurs en fonctions des fractions molaires dans l'expression de  $K_p$ , on obtient :

$$K_p(T) = \frac{P_C^c \times P_D^d}{P_A^a \times P_B^b} = \frac{X_C^c \times X_D^d}{X_A^a \times X_B^b} (P)^{c+d-a-b} = K_P(T) (P)^{c+d-a-b}$$

$$K_P(T) = K_X(T) (P)^\Delta$$

$$\boxed{K_p(T) = K_x(T) (P)^\Delta = K_c(T) (RT)^\Delta}$$

**Remarque :**

Si le système est en phase gazeuse, les trois constantes sont applicables, par contre, si le système est en phase liquide, on ne peut appliquer que  $K_x$  et  $K_c$ .

**2/ Système hétérogène :**

Dans le cas d'un équilibre hétérogène la loi d'action de masse ne s'applique qu'à la phase gazeuse dans un équilibre où il y'a des gaz et à la phase liquide seulement dans un équilibre solide liquide.

**Exemple :**

- $\text{CaCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{CaO}(s) + \text{CO}_2(g) : K_c(T) = [\text{CO}_2]$
- $\text{Co}(s) + \text{Ni}^{2+}(l) \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}(l) + \text{Ni}(s) : K_c(T) = \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}]}$

**V.2.2. Relation entre l'enthalpie libre et la constant d'équilibre ( $K_p$ )**

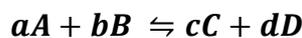
Considérant l'évolution isotherme d'une mole d'un gaz supposé parfait, passant de  $P_0$  à  $P$ . la variation élémentaire d'enthalpie libre molaire est :  $dG = VdP - SdT$ .

A température constante ( $dT = 0$ ):  $dG = VdP$  et par suite :

$$\int_{P_0}^P dG = \int_{P_0}^P \frac{RT}{P} \Rightarrow G(T, P) - G(T, P_0) = RT \ln \frac{P}{P_0}$$

**Donc**  $\boxed{G = G^0 + RT \ln \frac{P}{P_0}}$

Considérons la réaction effectuée entre gaz parfaits à température et pression constantes :



La loi de Hess permet de calculer la variation d'enthalpie libre de la réaction :

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

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

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K_p(T)$$

A l'équilibre :  $\Delta G = 0$

Donc :  $\Delta G^0 + RT \ln K_p(T) = 0$

$$\Rightarrow \Delta G^0 = -RT \ln K_p(T) \Rightarrow K_p(T) = e^{\frac{-\Delta G^0}{RT}}$$

Cette relation permet le calcul de  $K_p(T)$  connaissant  $\Delta G^0$ .

$\Delta G^0$  : Variation d'enthalpie libre standard de la réaction.

- ✓ Si  $\Delta G^0 < 0 \Rightarrow K_p(T) > 1$  : La réaction directe est favorisée (réactifs  $\rightarrow$  produits)
- ✓ Si  $\Delta G^0 > 0 \Rightarrow K_p(T) < 1$  : La réaction inverse est plus avantageée (réactifs  $\leftarrow$  produits).

### V.2.3. Influence de la température sur la constante d'équilibre, équation de VAN'T HOFF

La variation de  $K_p(T)$  avec la température est exprimée à l'aide de la loi de VAN'T HOFF :  
soit :  $G = H - TS \Leftrightarrow H = G + TS$ .

Comme :  $dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP = -SdT + VdP$

Donc :  $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$  et  $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$ .

On a :  $H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$  Si on divise sur  $T^2$  on trouve :

$$-\frac{H}{T^2} = -\frac{G}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_P$$

$$\Rightarrow \frac{H}{T^2} = -\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_P$$

A l'équilibre :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p(T) \Rightarrow \ln K_p(T) = -\frac{\Delta G^0}{RT} \Rightarrow \frac{d \ln K_p(T)}{dT} = -\frac{1}{R} \left(\frac{d(\Delta G^0/T)}{dT}\right)$$

D'après la relation de :

- GIBBS-HELMOLTZ :  $\frac{d}{dT} \left[ \frac{\Delta G_T^0}{T} \right] = -\frac{\Delta H_T^0}{T^2}$

-et la loi d'action de masse :  $\ln K_p(T) = -\frac{\Delta G^0}{RT}$

$$\Rightarrow \frac{d \ln K_p(T)}{dT} = \frac{\Delta H_T^0}{RT^2}$$

**Equation de VAN'T HOFF.**

$$\int_{K_{T1}}^{K_{T2}} d \ln K_p = \int_{T1}^{T2} \frac{\Delta H_T^0}{RT^2} dT = \frac{\Delta H_T^0}{R} \int_{T1}^{T2} \frac{1}{T^2} dT$$

$$\Rightarrow \ln K_p(T_2) - \ln K_p(T_1) = \frac{\Delta H_T^0}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

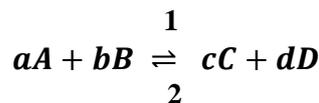
$$\Rightarrow \ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H_T^0}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

### V.3. Déplacement des équilibres chimiques

Il existe des lois qualitatives et des lois quantitatives qui permettent de prévoir le sens de déplacement de l'équilibre, lorsque celui-ci est soumis à une contrainte extérieure, qui provoque la variation de l'une de ses variables (P, T, C). Application de la loi de modération : pour une perturbation de température (loi de Van't Hoff), pour une perturbation de pression (loi de Le Chatelier) et raisonner, au cas par cas, pour l'ajout d'un constituant actif ou inactif à T,P constantes ou T,V constants.

#### V.3.1. Loi générale de modération : Principe de LE CHATELIER

Les facteurs influençant un équilibre chimique sont: **T, P et la composition.**:



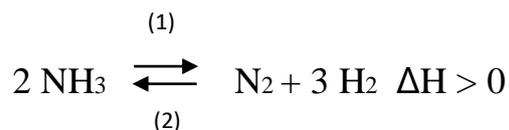
**Principe de LE CHATELIER :** Toute modification d'un facteur d'équilibre (T, P et composition) entraîne un déplacement de cet équilibre dans le sens qui s'oppose à cette modification. Cela veut dire que l'état du système va évoluer en essayant de compenser cette perturbation.

#### a. Effet de la température (loi de Van't Hoff):

Une augmentation de la température à pression constante (ou volume constant) déplace l'équilibre dans le sens de la réaction endothermique (**sens d'absorption de la chaleur.**  $\Rightarrow$  **Evolution dans le sens de  $\Delta H^0 > 0$** ).

#### Exemple :

Soit la réaction :



- sens 1: réaction endothermique ( $\Delta H > 0$ ).

- sens 2: réaction exothermique ( $\Delta H < 0$ ).

D'après la loi de modération si on chauffe le système (augmentation de la température), il doit évoluer dans le sens qui absorberait de la chaleur, c'est-à-dire dans le sens 1 ( $\Delta H > 0$ ), où l'on favorise la réaction de dissociation. Par contre si on le refroidit (diminution de la température), il doit dégager de la chaleur et par conséquent il doit évoluer dans le sens 2 ( $\Delta H < 0$ ), où l'on favorise la réaction de synthèse de  $\text{NH}_3$ .

**b. Effet de la pression :**

Une augmentation de la pression à température constante déplace l'équilibre dans le sens qui diminue le nombre de moles de gaz.

Pour les systèmes gazeux, on applique l'équation d'état des gaz parfaits :

$PV = nRT$  ; puisque la température est constante, la variation de la pression  $\Delta P$ , induit une variation du volume  $\Delta V$  et une variation du nombre de moles  $\Delta n$  :

$$\Delta(PV) = \Delta(nRT) \Rightarrow P\Delta V + V\Delta P = RT\Delta n. (P \nearrow, V \searrow \text{ et } n \searrow \text{ et vice-versa})$$

***P augmente  $\Rightarrow$  Evolution dans le sens de  $\Delta v_{gaz} < 0$ .***

**Exemple :** synthèse du méthanol  $\text{CO (g)} + 2 \text{H}_2 \text{(g)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH (g)}$ : si on augmente la pression le déplacement de l'équilibre se fait dans le sens de la diminution du nombre de moles gazeuses, autrement dit dans le sens de la production de  $\text{CH}_3\text{OH (g)}$  (sens direct).

**c. Effet de la composition**

- **Cas de l'addition d'un constituant actif**

L'ajout d'un constituant actif à un système gazeux à volume et température constants déplace l'équilibre dans le sens de la consommation de ce constituant.

Si on ajoute par exemple A à cet équilibre :  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ ,  $n_A$  augmente donc l'équilibre se déplace dans le sens de la consommation  $\curvearrowright$  A (sens 1).

L'addition à pression et température constantes modifie les fractions molaires, les pressions partielles et les concentrations. Le déplacement de l'équilibre dépend des coefficients stœchiométriques. Dans tous les cas, la fraction molaire du gaz ajoutée doit diminuer.

Pour un système hétérogène présentant au moins une phase solide, l'ajout d'un composé solide ne provoque aucune évolution, puisque l'activité de ce composé reste égale à 1.

En phase liquide, l'addition d'un soluté, engagé dans un équilibre, entraîne un déplacement d'équilibre dans le sens de la réaction qui consomme le soluté.

**Exemple :** synthèse de HCl (g) :  $\frac{1}{2} \text{H}_2 (\text{g}) + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{HCl} (\text{g})$

Ajout de PCl<sub>3</sub> ou Cl<sub>2</sub> : à T et V constants ou T et P constants la réaction évoluera dans le sens 2

Ajout de PCl<sub>5</sub> : à T et P constantes ou T et P la réaction évoluera dans le sens 1.

• **Cas de l'addition d'un constituant inactif**

L'introduction de ce constituant à T et V constants n'a aucun effet sur l'équilibre. Par contre, à T et P constantes son introduction déplace l'équilibre dans le sens d'une augmentation du nombre de moles de gaz.

**Exemples :**

1) Dissociation de PCl<sub>5</sub> (g):  $\text{PCl}_5 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3 (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g})$

Ajout de N<sub>2</sub> (g) à T et P constantes n ↗ la réaction évoluera dans le sens 1

Ajout de N<sub>2</sub> (g) à T et V constants : aucun effet

2) Synthèse de HCl (g) :  $\frac{1}{2} \text{H}_2 (\text{g}) + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{HCl} (\text{g})$

Ajout de N<sub>2</sub> (g) à T et P constantes ou à T et V constants aucun effet

**V.4. Description de l'état d'équilibre**

La description de l'état d'équilibre d'un système en réaction chimique s'effectue à l'aide des grandeurs suivantes :

**V.4.1. Degré d'avancement d'une réaction "ξ" :**

Lors d'une réaction chimique, l'apparition d'un composé est liée à la disparition d'un autre. On introduit alors une nouvelle variable chimique notée "ξ" pour caractériser l'avancement d'une réaction.

Soit la réaction :  $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightleftharpoons \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4$

On peut résumer ce bilan de matière dans le tableau suivant :

Instant	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>
t	n <sub>1</sub>	n <sub>2</sub>	n <sub>3</sub>	n <sub>4</sub>
t + dt	n <sub>1</sub> - dn <sub>1</sub>	n <sub>2</sub> - dn <sub>2</sub>	n <sub>3</sub> + dn <sub>3</sub>	n <sub>4</sub> + dn <sub>4</sub>

En général :  $d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$  ( $\nu_i$  : coefficient stœchiométrique).

Avec :  $\nu_i > 0$  pour les produits et  $\nu_i < 0$  pour les réactifs.

L'intégration entre état initial  $t = 0$  ( $n_i = n_i^0, \xi = 0$ ) et l'état final ( $n_i, \xi$ ) conduit à :

$$\boxed{n_i = n_i^0 + \nu_i \xi}$$

**V.4.2. Taux de dissociation " $\alpha$ " :**

L'état d'équilibre est caractérisé par une constante appelée coefficient de dissociation notée " $\alpha$ " tel que :

$$\boxed{\alpha = \frac{\text{nombre de moles dissocié}}{\text{nombre de mole initial}}}$$

$$\alpha = \frac{n(\text{dissocié})}{n_0} \Rightarrow n(\text{dissocié}) = n_0 \alpha \quad .0 < \alpha < 1.$$

**On a aussi :**  $\alpha = \frac{n_0 - n}{n_0}$  on obtient donc :  $\alpha = \frac{2\xi}{n_0}$  ( $\alpha$  est sans dimension).

**Exemple :** Considérons l'équilibre homogène gazeux :  $2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$

Instant	HI	H <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>
Initial	$n_0$	0	0
Equilibre	$n = n_0 - 2\xi$ $n_0(1 - \alpha)$	$\xi$ $\frac{1}{2}n_0\alpha$	$\xi$ $\frac{1}{2}n_0\alpha$

**V.4.3. Rendement théorique**

Le rendement théorique à l'équilibre d'une réaction est donné par l'équation suivante :

$$\boxed{\rho = \frac{\text{Quantité obtenue à l'équilibre}}{\text{Quantité obtenue si la réaction est totale}}}$$

## ***Références bibliographiques***

---

- [1]: P. L. FABRE, « Thermodynamique et Cinétique chimique ». Résumés de Cours et Exercices Corrigés. Edition ellipses, 1998.
- [2]: P. ESPEAU, « La réaction chimique ». Aspects Thermodynamique, Cinétique et Oxydo-Réduction. Abrégés de Cours et Exercices Corrigés. Edition Archétype 82, 2012.
- [3]: C. PICARD, « Thermochimie ». Edition De Boeck & Larcier, 1996.
- [4]: A. Gruger, « Thermodynamique chimique ». Edition Dunod, 1997, 2001.
- [5]: O. PERROT, « Cours de Thermodynamique », I.U.T. de Saint-Omer Dunkerque, 2011.