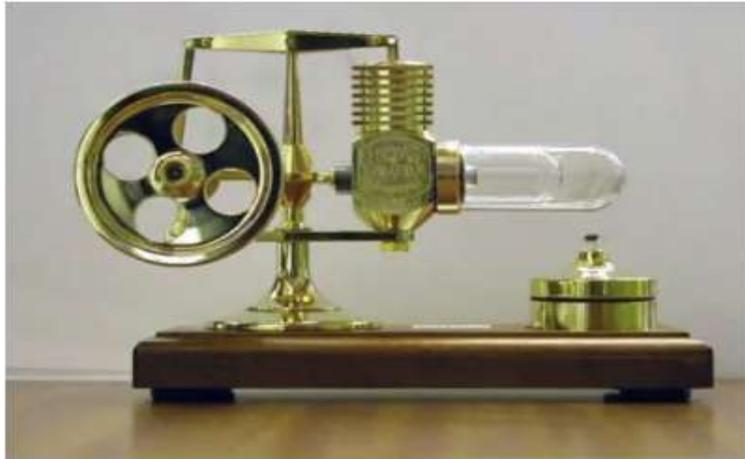


*République Algérienne Démocratique et Populaire*  
*Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique*



*Université A. MIRA – BEJAIA*  
*Faculté de Technologie*  
*Département de technologie*

## ***Cours et Exercices de Thermodynamique***



**Domaine L1 - ST**

*Dr BELAID Taous Epse TABET*

**Année universitaire : 2019/2020**

## *Préface*

Ce cours du module thermodynamique est destiné aux étudiants de première année du système Licence-Master-Doctorat (L.M.D), spécialité : Sciences et Technologie (S.T) Il permet d'acquérir certaines notions fondamentales en thermodynamique facilitant ainsi une meilleure maîtrise des concepts fondamentaux appliqués dans le domaine d'ingénierie thermique.

Le cours présenté en cinq chapitres couvre les notions de base de la thermodynamique chimique. Chaque chapitre commence par des rappels mettant l'accent sur les points fondamentaux du cours, illustrés par quelques exemples classiques et accompagné par des exercices d'application :

- Le premier chapitre introduit les notions fondamentales et les premières définitions utilisées en thermodynamique, les différentes formes d'énergie, leurs transferts ainsi que l'énoncé du principe zéro.
- Le chapitre II développe l'énoncé du premier principe de la thermodynamique.
- Le troisième chapitre est consacré à la thermochimie et l'application du premier principe de la thermodynamique aux réactions chimiques.
- Le quatrième chapitre présente le deuxième principe de la thermodynamique, les notions et les différentes expressions de l'entropie, troisième principe de la thermodynamique, énergie et enthalpie libre et les critères d'évolution d'un système.
- Le dernier chapitre est consacré aux équilibres chimiques

Cette première édition comporte sûrement quelques imperfections, je serais reconnaissante à tous ceux qui me feraient part de leurs remarques et suggestions constructives.

# Sommaire

Préface

**Introduction** ..... 01

## Chapitre I : Généralités sur la thermodynamique

I-1- Objet de la thermodynamique.....	02
I-2- La notion du système.....	02
I-2-1- Définition d'un système.....	02
I-2-2- Les différents types de système.....	02
I-2-2-1- Selon les échanges entre le système et le milieu extérieur.....	03
I-2-2-2- Selon la composition du système.....	03
I-3- Description d'un système.....	04
I-3-1- Variables d'état.....	04
I-3-2- Variables extensives et intensives.....	04
I-3-3- Fonction d'état.....	04
I-3-4- Equation d'état des gaz parfaits.....	05
I-3-5- Equation d'état des gaz réels.....	06
I-4- La loi de Dalton.....	07
I-5- Etat d'équilibre thermodynamique d'un système.....	08
I-5-1- Equilibre thermique.....	09
I-5-2- Equilibre mécanique.....	09
I-5-3- Equilibre chimique.....	09
I-6- Transformation de l'état d'un système.....	09
I-6-1- Transformations d'un gaz parfait.....	09
I-6-2- Transformations cycliques ou fermées.....	17
I-6-3- Transformations réversibles et irréversibles.....	17
I-6-4- Transformations chimiques.....	18
I-6-5- Transformations de changement d'état physique.....	18
I-7- Echange d'énergie d'un système avec le milieu extérieur.....	19
I-7-1- Convention de signe.....	19
I-7-2- Travail des forces de pression.....	20
I-7-3- Chaleur ou quantité de chaleur.....	25
I-7-3-1- Variation de la température.....	25
I-7-3-2- Variation du changement d'état physique.....	27
I-8- Calorimétrie.....	27
I-8-1- Détermination de la température d'équilibre $T_{eq}=T_f$ .....	28
<b>Exercices</b> .....	30

## Chapitre II: Premier principe de la thermodynamique

II-1- Energie interne d'un système (U).....	32
II-2- Enoncé du 1 <sup>er</sup> principe de la thermodynamique.....	32
II-3- Application du 1 <sup>er</sup> principe aux réactions chimiques.....	34
II-3-1- Réaction à volume constant.....	34
II-3-2- Réaction à pression constante.....	34
II-3-3- Relation entre $Q_Y$ et $Q_P$ ( $\Delta U$ et $\Delta H$ ) .....	35
II-4- Application du 1 <sup>ère</sup> principe aux transformations des gaz parfaits.....	36
II-4-1- Transformation isochore réversible.....	37
II-4-2- Transformation isobare réversible.....	38
II-4-3- Transformation isotherme réversible.....	39
II-4-4- transformation adiabatique réversible.....	40
Exercices .....	44

## Chapitre III : Application du 1<sup>er</sup> principe de la thermodynamique sur des réactions chimique (thermochimie)

III-1- Objectif.....	46
III-2- Enthalpie de la réaction chimique $\Delta H^{\circ}_R$ .....	46
III-2-1- Etat standard.....	47
III-2-2- Enthalpie standard de formation $\Delta H^{\circ}_f$ .....	47
III-2-3- 1 <sup>ere</sup> loi de Hess.....	47
III-2-4-La 2 <sup>ème</sup> loi de Hess.....	48
III-3- Calcul de $\Delta H^{\circ}_R$ à partir des enthalpies de combustion $\Delta H^{\circ}_{Comb}$ .....	48
III-4- Influence de la température sur les enthalpies de réaction ( la loi de Kirchoff) .....	49
III-5- Enthalpie de changement d'état.....	52
III-6- Energie ou enthalpie de liaison.....	54
III-6-1- Définition.....	54
III-6-2- Molécules diatomiques.....	54
III-6-3- Molécules polyatomiques.....	54
III-6-4- Energie de dissociation.....	55
Exercices .....	57

## Chapitre IV : Le 2<sup>ème</sup> principe de la thermodynamique

IV-1- Insuffisance du 1 <sup>er</sup> principe.....	60
IV-2- Transformations irréversibles.....	60
IV-3- Enoncé historique du 2 <sup>ème</sup> principe.....	61
IV-3-1- Enoncé de Clausius.....	61
IV-3-2- Enoncé de Kelvin.....	61
IV-4- Cycle de Carnot.....	61
IV-5- Enoncé du 2 <sup>em</sup> Principe.....	65
IV-5-1- Notion d'entropie S.....	65

<i>IV-5-2- Calcul des variations d'entropie</i> .....	<b>66</b>
<i>IV-5-2-1- Transformations réversibles</i> .....	<b>66</b>
<i>IV-5-2-2- Transformations irréversibles</i> .....	<b>66</b>
<i>IV-5-2-3- Les transformations d'un gaz parfait</i> .....	<b>67</b>
<i>IV-5-2-4-Variation d'entropie lors de changement d'état physique</i> .....	<b>70</b>
<i>IV-5-2-5- Système isolé</i> .....	<b>70</b>
<i>IV-5-3- Interprétation microscopique de l'entropie</i> .....	<b>71</b>
<i>IV-6-Troisième principe de la thermodynamique (entropie des corps purs à zero k</i> .....	<b>71</b>
<i>IV-6-1- Enoncé</i> .....	<b>71</b>
<i>IV-6-2- Entropie molaire standard</i> .....	<b>72</b>
<i>IV-6-3- Calcul de la variation d'entropie standard d'une réaction à T=cste</i> .....	<b>72</b>
<i>IV-6-4- Influence de la température sur les entropies de réaction</i> .....	<b>73</b>
<i>IV-6-5- Spontanéité des réactions chimiques</i> .....	<b>75</b>
<i>IV-6-6- Détermination d'enthalpie libre d'une réaction chimique</i> .....	<b>76</b>
<b>Exercices</b> .....	<b>78</b>

### **Chapitre V : Les équilibres chimiques**

<i>V-1- Définition</i> .....	<b>82</b>
<i>V-2- Nature de l'équilibre</i> .....	<b>82</b>
<i>V-3- Loi d'action de masse</i> .....	<b>82</b>
<i>V-4- Loi d'action de masse et enthalpie libre</i> .....	<b>85</b>
<i>V-5-Influence de la température sur la constante d'équilibre, équation de VAN'THOFF</i> .....	<b>86</b>
<i>V-6-Loi de modération de LE CHATELIER</i> .....	<b>87</b>
<i>V-7- Description de l'état d'équilibre</i> .....	<b>89</b>
<i>V-7-1- Coefficient de dissociation <math>\alpha</math></i> .....	<b>89</b>
<i>V-7-2-Degré d'avancement <math>\xi</math></i> .....	<b>90</b>
<b>Exercices</b> .....	<b>91</b>
<i>Références bibliographiques</i>	

# Introduction

## Introduction :

Le terme « thermodynamique » vient de deux mots grecs : **thermo** qui signifie chaleur (le feu) et **dynamique** qui signifie mouvement (la puissance). La thermodynamique est une branche de la physique qui étudie les différentes formes d'énergies et les possibilités de conversion entre elles. Elle a été développée, à l'origine par des physiciens et ingénieurs dans le but d'augmenter l'efficacité des machines à vapeur. 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). Elle joue aussi un rôle important en biologie (fonctionnement des cellules ).

Elle est fondée sur deux principes fondamentaux:

- *Le premier principe énonce de façon très générale sur la conservation de l'énergie: l'énergie peut être stockée par un système sous forme d'énergie interne ou d'énergie cinétique, et peut être échangée avec l'extérieur sous la forme de travail ou de chaleur ;*
- *Le second principe de la thermodynamique traite de l'évolution des systèmes, en introduisant la notion essentielle d'entropie.*

La conjonction des deux principes permet de définir de façon très rigoureuse des conditions d'équilibre d'un système, c'est-à-dire l'état vers lequel il évoluera en fonction des conditions extérieures qui lui sont imposées. La thermodynamique de l'équilibre est une discipline essentielle pour l'ingénieur, et a des applications dans tous les domaines industriels. Toute installation industrielle produit ou consomme de l'énergie, et est le siège de phénomènes physico-chimiques qui évoluent vers un état d'équilibre qui peut être prédit par la thermodynamique.

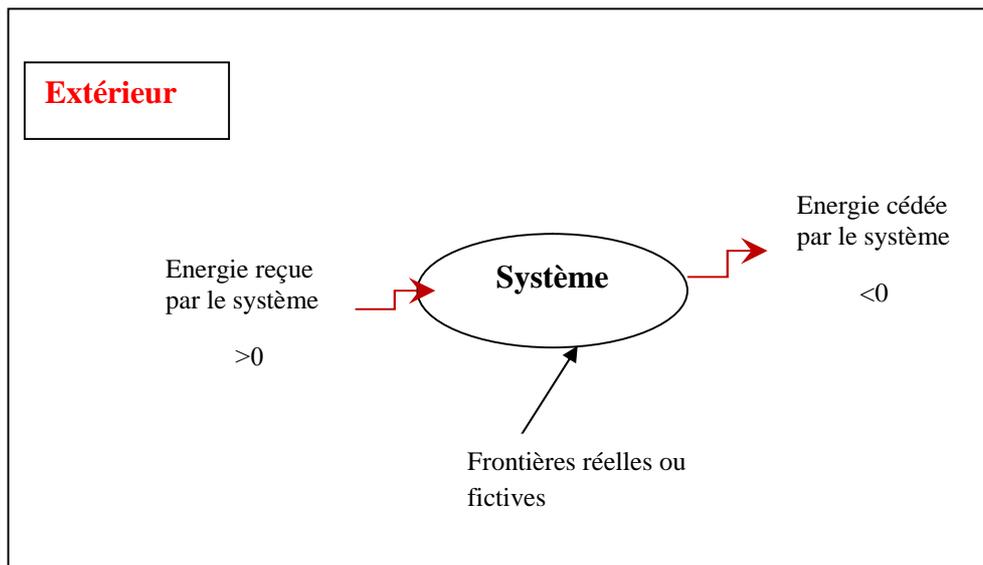
**Chapitre I :**  
Généralités sur la thermodynamique.

**Chapitre I :****Généralités sur la thermodynamique.****I-1- Objet de la thermodynamique :**

La thermodynamique étudie les échanges de matière et d'énergie qui ont lieu entre un milieu matériel appelé "**Système**" et son environnement appelé "**Extérieur**", il n'est pas possible de résoudre un problème de thermodynamique tant que l'on n'a pas défini avec précision ces deux entités.

**I-2- La notion du système :****I-2-1- Définition d'un système :**

Un système est une portion d'univers, limitée par une surface réelle ou fictive (imaginaire), contenant la matière à étudier. On appelle "extérieur" tous ce qui n'appartient pas au système et on le note ME. L'ensemble (**système + extérieur**) constitue l'**univers**.



$$\text{Système} + \text{Extérieur} = \text{Univers}$$

**I-2-2- Les différents types de système :**

On trouve deux types de classification des systèmes :

**I-2-2-1- Selon les échanges entre le système et le milieu extérieur :**

Lors des échanges entre un système et l'extérieur, on distingue les transferts de matières et les transferts d'énergie. Ces considérations permettent de définir les trois types de systèmes rencontrés en thermodynamique.

**a- Système ouvert** : C'est un système qui peut échanger de l'énergie et de la matière avec le milieu extérieur.

**b- Système fermé** : Il peut échanger seulement de l'énergie avec le milieu extérieur.

**c- Système isolé** : Est un système dont les frontières empêchent tout échange d'énergie et de matière avec le milieu extérieur.

**Exemple**: pour chacun des systèmes définis ci après, préciser s'il s'agit d'un système fermé, ouvert ou isolé.

1- La matière solide d'une bougie allumée → **Système ouvert**

2- Un récepteur de télévision → **Système fermé**

3- Un thermos contenant du café chaud → **Système isolé**

**I-2-2-2- Selon la composition du système :**

Les systèmes thermodynamiques se divisent en deux groupes : les systèmes homogènes et les systèmes hétérogènes.

**a- Le système homogène** : est constitué d'une seule phase (gaz, liquide ou solide) et les propriétés physiques sont les mêmes en chacun de ses points.

**b- Le système hétérogène** : s'il comporte plusieurs phases ou si la phase unique a des propriétés différentes selon les régions considérées.

**Exemple** : Pour chacun des systèmes définis ci-après, précisez s'il s'agit d'un système homogène ou hétérogène.

1- Un bloc d'eau solide → **Système homogène**

2- Une solution d'eau sucrée non saturé → **Système homogène**

3- La vinaigrette → **Système hétérogène**

### **I-3- Description d'un système :**

**I-3-1- Variables d'état :** l'état d'un système est défini à l'aide d'un certain nombre de grandeurs macroscopiques appelées variables thermodynamiques ou variables d'état (P, V, T, n, ...).

### **I-3-2- Variables extensives et intensives :**

**a- Variables extensives :** elles sont proportionnelles à la quantité de matière du système. Elles sont additives (paramètre de quantité).

Tels que la masse (m), le volume (V).

**b- Variables intensives:** elles sont indépendantes de la quantité de matière du système (paramètre de qualité).

Tels que la température (T), la pression (P).

**Remarque :** Le rapport de deux variables extensives est une variable intensive.

**Exemples :** La masse volumique :  $\rho = m / V$

La concentration molaire :  $C = n / V$

**I-3-3- Fonction d'état :** l'expérience montre que l'état d'un système dépend des variables d'états, elle montre également que ces variables d'état ne varient pas indépendamment les uns par rapport aux autres, il existe une relation entre elles appelée "**équation d'état**".

$$f(P, V, T, n) = 0$$

**Exemple :** Cas d'un gaz parfait.

$$PV = nRT \quad \text{C'est l'équation d'état d'un gaz parfait.}$$

D'une manière générale, pour tout système fermé ( $n = \text{cste}$ ), on a :

$$f(P, V, T) = 0.$$

Cette relation équivalente à :

$$P = P(V, T) = f(V, T)$$

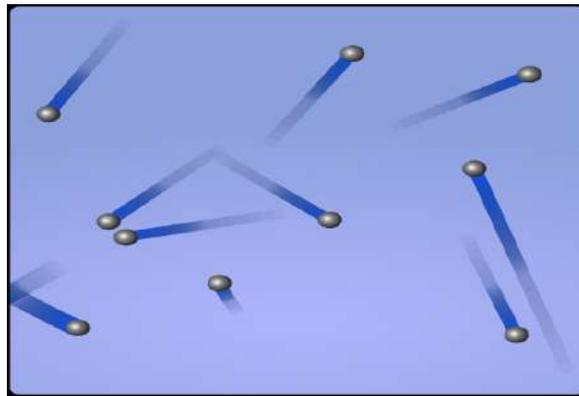
$$V = V(P, T) = f(P, T)$$

$$T = T(P, V) = f(P, V)$$

**I-3-4- Equation d'état des gaz parfaits** : le model d'un gaz parfait se base sur les hypothèses suivantes :

1- Les molécules sont supposées ponctuelles, leurs dimensions sont négligeables devant les distances intermoléculaires.

2- Pas d'interactions à distance entre les molécules.



Gaz parfait (aucune force intermoléculaire)

Un gaz dilué est un gaz parfait. Dans ce cas, la distance moyenne entre les molécules est suffisamment grande pour pouvoir négliger les forces intermoléculaires et les chocs entre les particules sont rares, donc il y a seulement les chocs molécules-paroi. Le comportement d'un gaz parfait est décrit par l'équation d'état suivante :

$$PV = nRT$$

Avec : **P** : La pression d'un gaz parfait ( Pa , atm, N/m<sup>2</sup> )

$$1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg} = 76 \text{ cm Hg}$$

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} \quad \text{et} \quad \text{N/m}^2 = \text{Pa}$$

**V** : Le volume d'un gaz parfait (m<sup>3</sup>, L)

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

$$1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3 = 1000 \text{ ml} = 1000 \text{ Cm}^3$$

$n$  : Le nombre de moles du gaz (mol)

$T$  : La température du gaz (K)

$$T \text{ (K)} = T \text{ (}^\circ\text{C)} + 273,15$$

$R$  : constantes des gaz parfaits.

Le calcul de cette constante  $R$  se fait dans des conditions normales de température et de pression (C.N.T.P).

C.N.T.P  $\Rightarrow T = 0^\circ\text{C} = 273,15\text{K}$  et  $P = 1 \text{ atm}$

Dans les C.N.T.P une mole d'un gaz parfait occupe un volume  $V = 22,4 \text{ L}$

$$R = 8,314 \text{ Joul/mol K (P (Pa), V (m}^3\text{))}$$

$$\text{Avec } \text{Pa} \times \text{m}^3 = \text{Joul}$$

$$R = 0,082 \text{ L atm /mol K (P( atm), V (L))}$$

$$R = 1,987 \text{ cal / mol K (1 cal = 4,18 Joul )}$$

### I-3-5-Equation d'état des gaz réels :

Pour analyser le comportement d'un gaz réel, il va falloir apporter des modifications au concept de gaz parfait.

1- Les molécules d'un gaz réel possède un volume propre (contrairement à la molécule de gaz parfait assimilé à un point géométrique) appelé **covolume**, noté **b**.

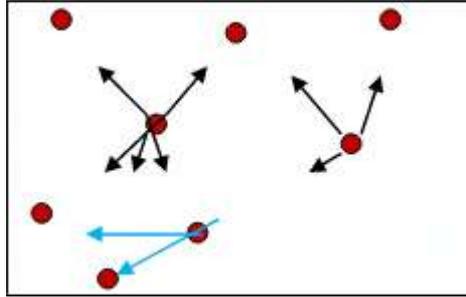
$$V_{GR} = V_{GP} + b$$

2- Il existe des forces d'attraction entre les molécules :

- Une molécule est en interaction avec toutes les molécules qui l'entourent.
- Dans le cas d'une molécule se dirigeant vers la paroi du récipient à une certaine vitesse, elle est entourée de molécules et sa vitesse est ralentie et va donc ainsi exercer une pression moins **forte** que celle exercée par le gaz parfait (pas d'interactions entre les molécules).

La pression est alors donnée par :

$$P_{G,P} = P_{G,R} + \frac{a}{V^2} \quad \text{avec } a > 0 \text{ Caractéristique du gaz}$$



Ainsi, l'équation d'état des gaz parfaits permet de déduire l'équation d'état des gaz réels.

- pour une mole d'un gaz réel

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

- Afin de généraliser à n moles.

- Equation d'état de Van der Waals sous sa forme extensive :

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

- Equation d'état de Van der Waals sous sa forme intensive :

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

$V_m$  étant le volume molaire:  $V_m = \frac{V}{n}$

#### I-4- La loi de Dalton :

Un mélange de gaz parfaits est un gaz parfait. Considérons un mélange de  $N$  gaz parfaits contenu dans un volume  $V$  à la température  $T$ . Pour un gaz  $i$  donné (du mélange)  $n_i$  désigne son nombre de moles et  $P_i$  sa pression partielle dans le mélange.

On applique la loi des gaz parfaits sur le gaz  $i$  :

$$P_i V = n_i RT \quad (1)$$

On sait que :  $n_t = \sum_{i=1}^N n_i$

et  $x_i = \frac{n_i}{n_t}$  (fraction molaire du gaz i dans le mélange)

$$(1) \rightarrow P_i = n_i \frac{RT}{V}$$

$$P_i = \frac{n_i}{n_t} \times \frac{n_t RT}{V}$$

$$P_i = x_i \times \frac{n_t RT}{V} \quad (2)$$

La loi des gaz parfait le cas d'un mélange

$$P_t V = n_t RT \Rightarrow P_t = \frac{n_t RT}{V} \quad \text{avec } P_t : \text{la pression totale du mélange}$$

On remplace  $P_i$  dans l'équation (2)

$$P_i = x_i \times P_t \quad \text{La loi de Dalton}$$

$$\sum_{i=1}^N P_i = \sum_{i=1}^N x_i \times P_t$$

$$\sum_{i=1}^N P_i = P_t \sum_{i=1}^N x_i \quad \text{et on sait que } \sum_{i=1}^N x_i = 1$$

$$\sum_{i=1}^N P_i = P_t \Rightarrow \text{La loi de Dalton est vérifiée}$$

### I-5- Etat d'équilibre thermodynamique d'un système :

Un système est en équilibre thermodynamique si les grandeurs macroscopiques (variables d'état) (pression, volume, température ...) sont constantes dans le temps en tout point du système.

**I-5-1- Equilibre thermique :** la température constante et uniforme.

**I-5-2- Equilibre mécanique :** la pression constante et uniforme.

**I-5-3- Equilibre chimique :** la composition du système uniforme et constante (pas de réaction chimique).

**I-6- Transformation de l'état d'un système:**

**Définition de la transformation** : on appelle une transformation toute évolution du système d'un état initial vers un état final sous l'influence d'une perturbation, c'est-à-dire, une modification du milieu extérieur. Une transformation s'accompagne souvent de modifications d'une ou plusieurs variables d'états qui caractérisent le système.

Etat initial  $\xrightarrow{\text{Transformation}}$  Etat final

$P_i$	$P_f$
$V_i$	$V_f$
$T_i$	$T_f$
$n_i$	$n_f$

**I-6-1- Transformations d'un gaz parfait:**

**a- Transformation isobare (P = constante):**

Etat initial  $\xrightarrow{\text{Isobare}}$  Etat final

$P_i$	$P_f = P_i = \text{cste}$
$V_i$	$V_f$
$T_i$	$T_f$

C'est une transformation au cours de laquelle la pression reste **constante**.

La loi des gaz parfaits à l'état initial :

$$P_i V_i = nRT_i$$

La loi des gaz parfaits à l'état final :  $P_f V_f = nRT_f$

Avec  $P_i = P_f = P = \text{cste}$

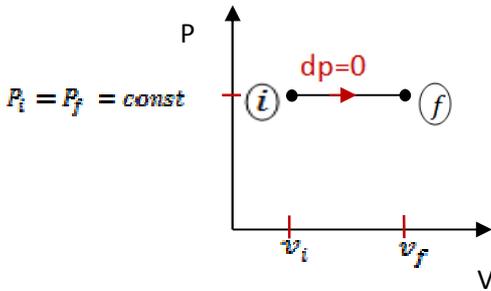
$$\Rightarrow \frac{V_i}{T_i} = \frac{V_f}{T_f} = \frac{nR}{P} = \text{cste}$$

$$\frac{V}{T} = \text{cste} \Rightarrow \text{La loi de Gay - Lussac}$$

**Diagramme (P,V)**

$P = f(V)$

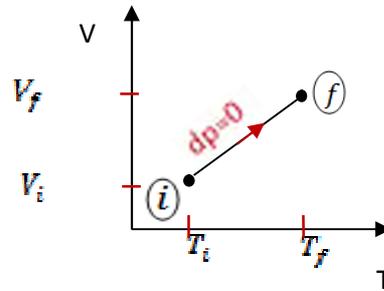
$P = \frac{nRT}{V} = \text{cste}$



**Diagramme (V,T)**

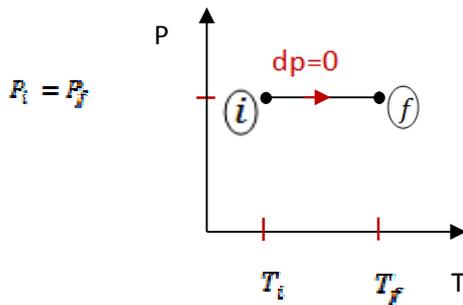
$V = f(T)$

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



**Diagramme (P, T)**

$P = f(T) \Rightarrow P = \frac{nRT}{V} = \text{cste}$



**Exercice :** une mole d'un gaz parfait occupe un volume  $V_i=200 \text{ cm}^3$  à  $100^\circ\text{C}$ . En supposant que la pression du gaz est constante, calculer son volume à  $25^\circ\text{C}$ .

Etat initial  $\xrightarrow{P=\text{cste}}$  Etat final

$n=1 \text{ mol}$

$n= 1 \text{ mol}$

$P_i$

$P_f=P_i= \text{cste}$

$V_i = 200 \text{ cm}^3$

$V_f=?$

$T_i = 100^\circ\text{C}$

$T_f = 25^\circ\text{C}$

La pression est constante donc  $P_i = P_f \Rightarrow$  Transformation isobare

La loi de Gay -Lussac :  $\frac{V_i}{T_i} = \frac{V_f}{T_f} = \frac{nR}{P} = \text{cste}$

$$V_f = \frac{T_f}{T_i} \times V_i$$

$$V_f = \frac{298,15K}{373,15K} \times 200 \text{ cm}^3$$

$$V_f = 159,80 \text{ cm}^3 = 159,80 \text{ ml}$$

**b- Transformation isotherme (T = constante) :**

La transformation est isotherme lorsque la température du système **reste constante** ( $T_i=T_f=T=cste$ )

Etat initial	isotherme	→	Etat final
$P_i$			$P_f$
$V_i$			$V_f$
$T_i$			$T_f = T_i = cste$

La loi des gaz parfaits à l'état initial :

$$P_i V_i = nRT_i \quad (1)$$

La loi des gaz parfaits à l'état final :  $P_f V_f = nRT_f \quad (2)$

avec  $T_i = T_f = T = cste$

$$(1) = (2) \Rightarrow P_i V_i = P_f V_f = PV = nRT_i = nRT_f = cste$$

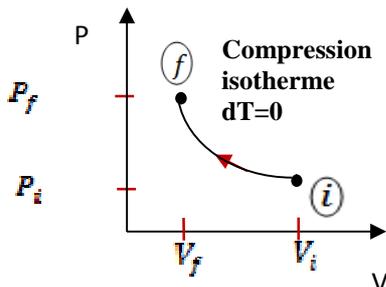
**PV = cste ⇒ La loi de Boyle Mariotte**

**Diagramme ( P, V )**

$$P = f(V)$$

$$PV = nRT = cste$$

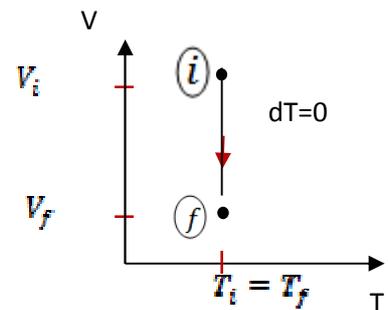
$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{cste}{V} \Rightarrow \text{Hyperbole}$$



**Diagramme ( V, T )**

$$V = f(T)$$

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



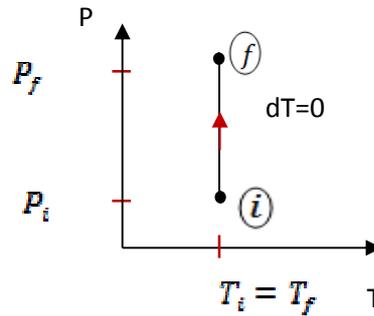
Etat initial ( $P_i, V_i$ )  $\left. \begin{array}{l} P_i < P_f \\ V_i > V_f \end{array} \right\}$  Compression

Etat finale ( $P_f, V_f$ )  $\left. \begin{array}{l} P_i > P_f \\ V_i < V_f \end{array} \right\}$  Détente

**Diagramme (P, T)**

$P = f(T)$

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



**Exercice :** une masse d'oxygène occupe un volume  $V=2L$  sous une pression  $2atm$ . Calculer le volume occupé par la même masse de gaz à la pression normale, la température reste constante.

Etat initial	$\xrightarrow{T=cste}$	Etat final
$m$		$m$
$T_i$		$T_f = T_i = cste$
$V_i = 2L$		$V_f = ?$
$P_i = 2atm$		$P_f = 1atm$

La température est constante donc  $T_i = T_f \Rightarrow$  Transformation isotherme

La loi de Boyle Mariotte :  $P_i V_i = P_f V_f = nRT_i = nRT_f = cste$

$$V_f = \frac{P_i}{P_f} \times V_i$$

$$V_f = \frac{2atm}{1atm} \times 2L$$

$$V_f = 4L$$

**c- Transformation isochore ( $V = \text{constant}$ ) :**

Une transformation isochore d'un système est une transformation au cours de laquelle le volume reste **constant** ( $V = \text{cste}$ ).

$$\begin{array}{ccc} \text{Etat initial} & \xrightarrow{\text{Isochore}} & \text{Etat final} \\ P_i & & P_f \\ T_i & & T_f \\ V_i & & V_f = V_i = \text{cste} \end{array}$$

La loi des gaz parfaits à l'état initial :

$$P_i V_i = nRT_i \quad \Rightarrow \quad V_i = \frac{nRT_i}{P_i}$$

La loi des gaz parfaits à l'état final :

$$P_f V_f = nRT_f \quad \Rightarrow \quad V_f = \frac{nRT_f}{P_f}$$

avec  $V_i = V_f = V = \text{cste}$

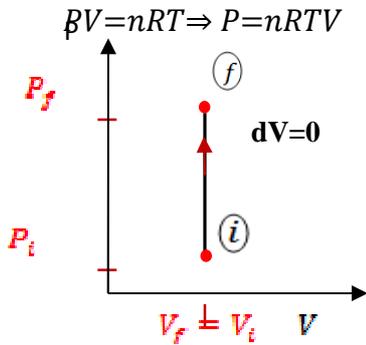
$$V_i = V_f \Rightarrow \frac{nRT_i}{P_i} = \frac{nRT_f}{P_f}$$

$$\frac{T_i}{P_i} = \frac{T_f}{P_f} = \frac{T}{P} = \text{cste}$$

$$\frac{P_i}{T_i} = \frac{P_f}{T_f} = \frac{P}{T} = \text{cste}'$$

$$\frac{P}{T} = \text{cste} \Rightarrow \text{La loi de Charles}$$

**Diagramme ( P , V )**

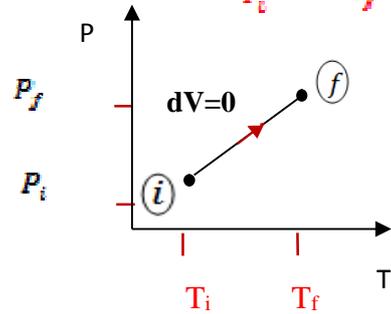
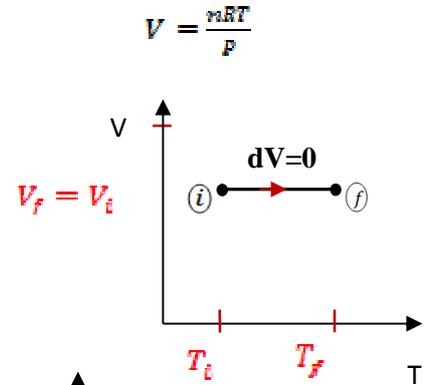


**Diagramme ( P , T )**

$P = \frac{nR}{V} T$  sous la forme  $y = ax$

avec  $y = P, x = T$  et  $a = \frac{nR}{V}$

**Diagramme ( V , T )**



**Exercice :** un pneu de voiture est gonflé à 27°C à 2 bar, après que la voiture a roulé, la pression du pneu est de 2,2 bar. En supposant que le volume du pneu est constant et en approximant l'air du pneu par un gaz parfait. Calculer la température finale de l'air.

Etat initial	$\xrightarrow{V=cste}$	Etat final
n		n
$V_i$		$V_f = V_i = cste$
$T_i = 27^\circ C$		$T_f = ?$
$P_i = 2bar$		$P_f = 2,2bar$

Le volume est constant donc  $V_i = V_f \Rightarrow$  Transformation isochore

La loi de Charles:

$$\frac{P}{T} = cste \Rightarrow \frac{P_i}{T_i} = \frac{P_f}{T_f}$$

$$T_f = \frac{P_f}{P_i} \times T_i$$

$$T_f = \frac{2,2\text{bar}}{2\text{bar}} \times 300,15\text{K}$$

$$T_f = 330,16\text{K} = 57^\circ\text{C}$$

#### d- Transformation adiabatique ( $Q = 0$ ) :

Une transformation adiabatique est une transformation au cours de laquelle la quantité de chaleur échangée est nulle ( $Q = 0$ ).

Etat initial	$\xrightarrow{\text{Adiabatique (}Q=0\text{)}}$	Etat final
$P_i$		$P_f$
$T_i$		$T_f$
$V_i$		$V_f$

Les lois d'une transformation adiabatique sont :

$PV^\gamma = \text{cste}$ $TV^{\gamma-1} = \text{cste}$ $TP^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{const}$	}	<b>Relations de Laplace</b>
---	---	-----------------------------

$\gamma$ : Coefficient d'une transformation adiabatique

$$\text{avec } \gamma = \frac{C_p}{C_v} \Rightarrow \begin{cases} \gamma = 1,6 & \text{gaz monoatomique (He .....)} \\ \gamma = 1,4 & \text{gaz diatomique (O}_2, \text{H}_2 \text{ .....)} \end{cases}$$

**Diagramme (P, V)**

$$PV^\gamma = \text{cste} \Rightarrow P = \frac{\text{cste}}{V^\gamma}$$

**Compression adiabatique**

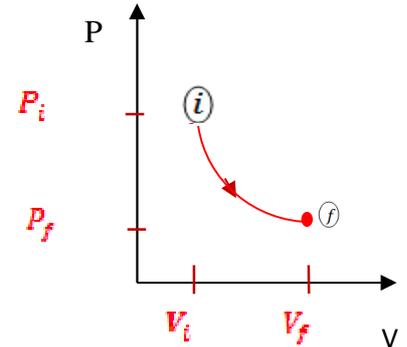
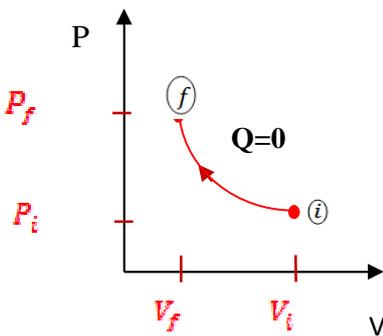
$$V_f < V_i$$

$$P_f > P_i$$

**Détente adiabatique**

$$V_f > V_i$$

$$P_f < P_i$$



**Exercice :** 1mol d'hélium (gaz parfait) monoatomique à une température initiale 298K, se détend d'une pression de 5atm à une pression de 1atm. Calculer la température finale du gaz, le cas d'une détente adiabatique.

Etat initial	<u>Détente adiabatique</u> →	Etat final
n=1mol		n= 1mol
$V_i$		$V_f$
$T_i = 298K$		$T_f = ?$
$P_i = 5atm$		$P_f = 1atm$

Hélium est un gaz monoatomique  $\Rightarrow \gamma = 1,6$

Adiabatique  $\Rightarrow Q = 0$ joul, la loi des gaz parfaits en fonction de P et T:

$$TP^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{cste} \Rightarrow T_i P_i^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_f P_f^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

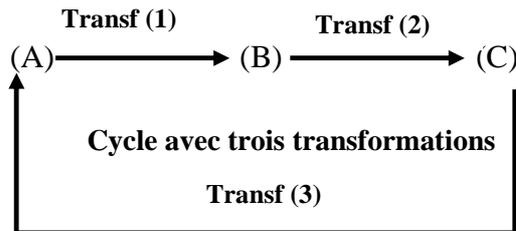
$$T_f = T_i \left( \frac{P_i}{P_f} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

$$T_f = 298K \left( \frac{5atm}{1atm} \right)^{\frac{1-1,6}{1,6}}$$

$$T_f = 298\text{K} \left( \frac{5\text{atm}}{1\text{atm}} \right)^{-0.375}$$

$$T_f = 162,968\text{K}$$

**I-6-2- Transformations cycliques ou fermées :** Lorsque l'état final après un certain nombre de transformations est identique à l'état initial, le système décrit un cycle de transformation.

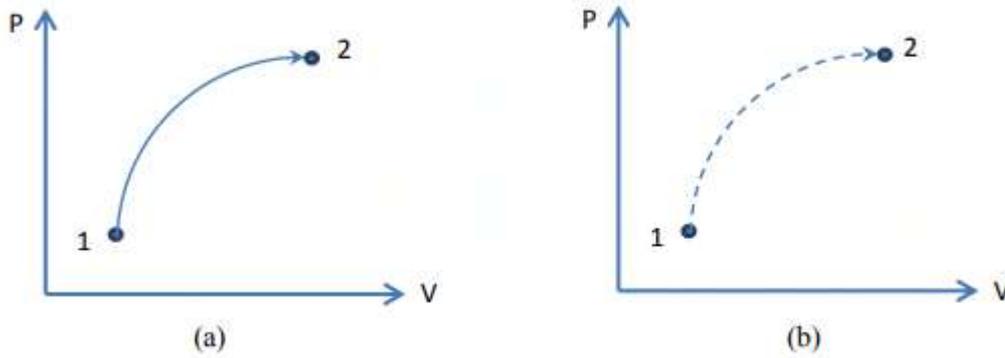


À la fin d'un cycle toutes les variables d'état ont les mêmes valeurs initiales. Les cycles qui se répètent périodiquement jouent un rôle important dans le domaine industriel. Par exemple le cycle d'un moteur d'une voiture.

**I-6-3- Transformations réversibles et irréversibles :**

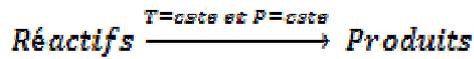
**a- Transformations réversibles :** sont des transformations qu'à chaque instant, il est possible de revenir à l'état d'équilibre antérieur. Ce type de transformation peut se décrire dans les deux sens (c'est un modèle idéal, ne représentant pas la réalité).

**b- Transformations irréversibles :** c'est une transformation qui se fait dans un seul sens, il est impossible pour le système de revenir à l'état d'équilibre précédent puisque ses états intermédiaires ne sont pas des états d'équilibre. Seul l'état initial et l'état final sont des états d'équilibre bien définis et représentables sur un diagramme. Les transformations naturelles spontanées sont irréversibles; elles ne peuvent évoluer que dans un seul sens.



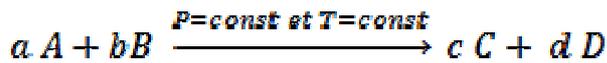
Transformations: (a) irréversible et (b) réversible

**I-6-4- Transformations chimiques :** (les réactions chimiques)



Etat initial

Etat final

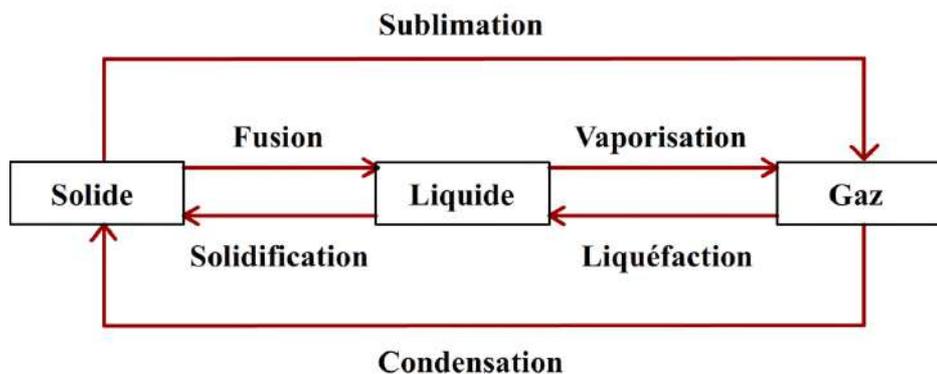


- A et B sont des réactifs
- C et D sont des produits.

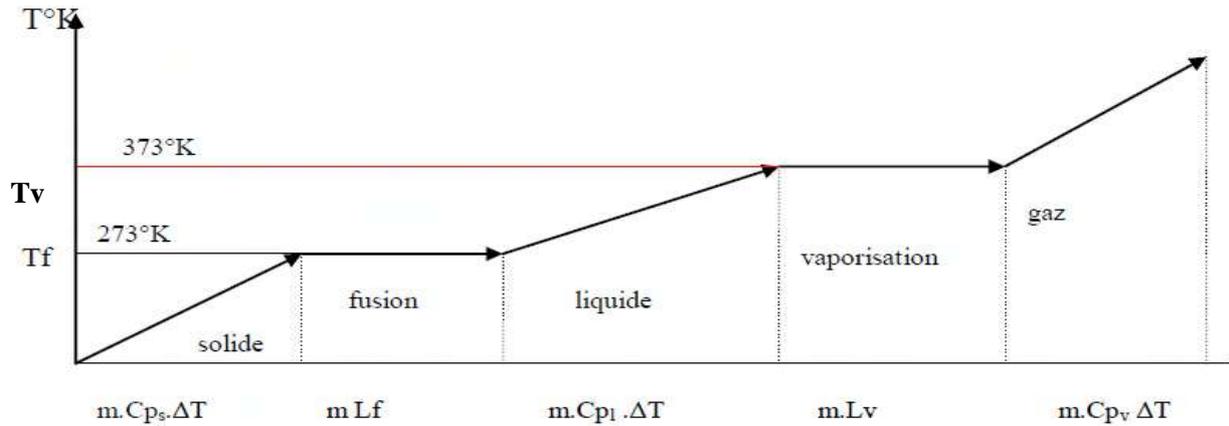
a, b, c et d sont des coefficients stœchiométriques

**I-6-5- Transformations de changement d'état physique :**

La matière peut être solide, liquide ou gazeuse. Le changement d'état physique d'un corps se fait toujours à la température constante et à pression constante. On passe d'un état physique à un autre état par échange de chaleur appelée chaleur latente. La chaleur latente est une chaleur qui est consommée ou produite par un système qui change de phase (T=cste).



**Exemple :** la fusion de la glace



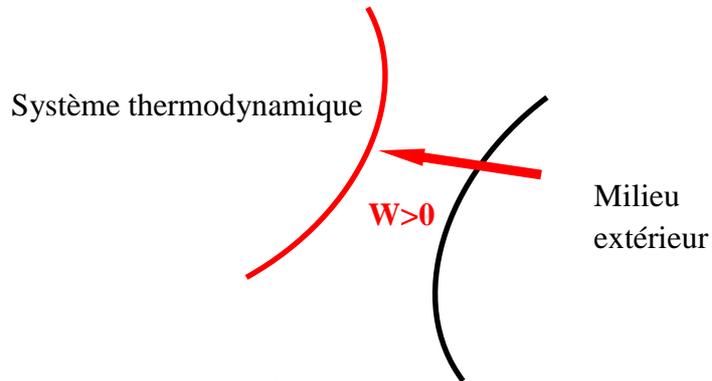
Avec :  $L_{fus}$  : La chaleur latente de fusion de la glace.  
 $L_{vap}$  : La chaleur latente de vaporisation de l'eau

**I-7- Echange d'énergie d'un système avec le milieu extérieur :**

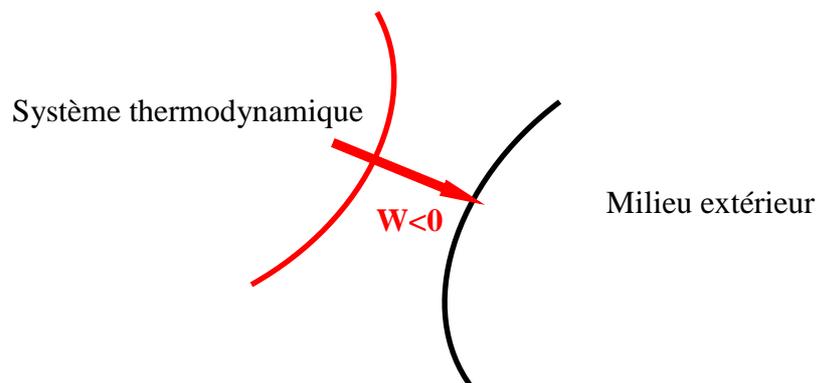
Un système thermodynamique peut échanger avec le milieu extérieur des énergies de type **mécanique** (le travail  $W$ ) et **thermique** ( la quantité de chaleur  $Q$  ).

**I-7-1- Convention de signe :**

\* Si le système reçoit du travail du milieu extérieur  $W > 0$  :



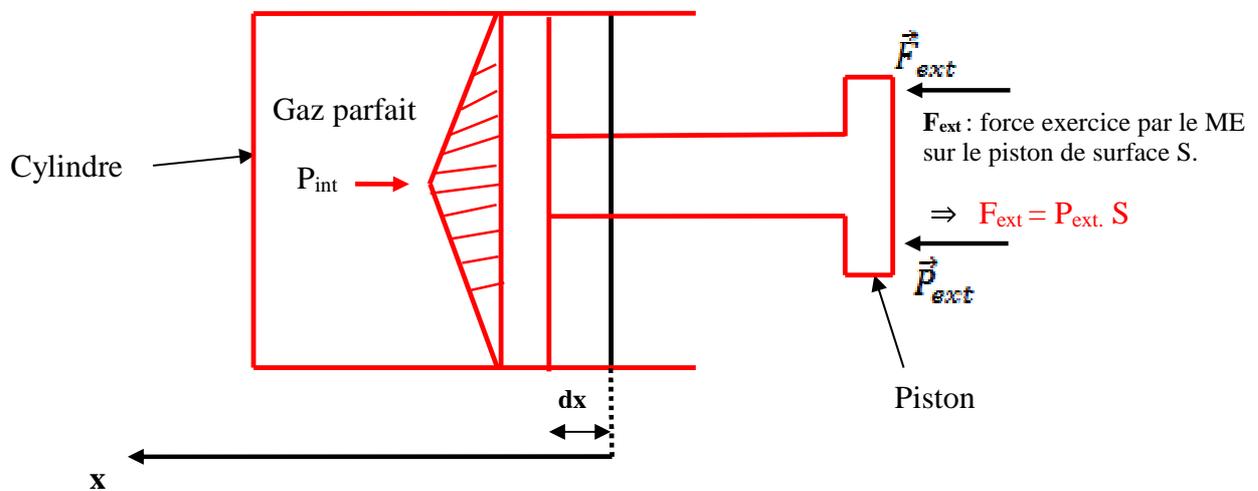
\* Si le système fournit du travail au milieu extérieur  $W < 0$  :



**I-7-2- Travail des forces de pression :** Le travail est défini pour les systèmes mécaniques comme l'action d'une force extérieure sur un objet à travers une distance. Il est égal au produit de la force ( $F$ ) multiplié par le déplacement ( $d$ ).

L'expression du travail mécanique s'obtient dans le cas le plus simple, en considérant comme un gaz parfait comme **système** dans un cylindre **fermé** par un piston mobile de section  $S$ .

Lorsque on exerce une force sur le piston, celui-ci se déplace vers la gauche, le gaz parfait exerce alors une force pressante  $F$ .



$\vec{F}_{ext}$  : La force exercée par le milieu extérieur sur le piston de surface  $S \Rightarrow \vec{F}_{ext} = P_{ext} \times S$

Pour un déplacement élémentaire  $dx$  du piston sous l'effet de la force  $\vec{F}_{ext}$ , le travail élémentaire  $\delta W$  est égale a :  $|\delta W| = |\vec{F}_{ext} \times \vec{dx}|$

$$|\delta W| = |P_{ext} \times S \times dx|$$

$$|\delta W| = |P_{ext} dV| \quad \text{avec} \quad dV = S \times dx$$

❖ Lors de la compression le système reçoit du travail :

$$\delta W > 0$$

$$\text{Compression: } V_f < V_i \Rightarrow dV < 0$$

$$\text{donc } \delta W = -P_{ext} dV$$

- ❖ Lors de la détente, le système fournit du travail :

$$\delta W < 0$$

$$\text{Détente: } V_f > V_i \Rightarrow dV > 0$$

$$\text{donc } \delta W = -P_{\text{ext}} dV$$

La relation  $\delta W = -P_{\text{ext}} dV$  est applicable quelque soit la forme du récipient et la nature de la transformation du système.

Pour une transformation finie de l'état initial vers un état final :

$$W_{i \rightarrow f} = \int_i^f -P_{\text{ext}} dV = - \int_{V_i}^{V_f} P_{\text{ext}} dV$$

### Les unités du travail :

$$[W] = \text{Pa} \times \text{m}^3 = \text{Joul}$$

$$[W] = \text{L} \times \text{atm} \text{ avec } 1\text{L} = 10^{-3}\text{m}^3 \text{ et } 1\text{atm} = 1,013 \times 10^5 \text{Pa} \\ \Rightarrow 1\text{L} \times \text{atm} = 1,013 \times 10^{-2} \text{Joul}$$

$$[W] = \text{Cal} \text{ avec } 1\text{Cal} = 4,18\text{Joul}$$

### a- Travail d'une transformation réversible :

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

$$\text{Transformation réversible } \Rightarrow P_{\text{ext}} = P_{\text{int}} = P_{\text{G.P.}} = \frac{nRT}{V}$$

### ❖ Transformation isotherme réversible :

Etat (i)  $\xrightarrow{T=\text{cste}}$  Etat (f)

$$P_i$$

$$P_f$$

$$V_i$$

$$V_f$$

$$T_i$$

$$T_f = T_i = \text{cste}$$

$$\text{Isotherme: } T_i = T_f = T = \text{cste} \Rightarrow dT = 0$$

$$\text{Transformation réversible } \Rightarrow P_{\text{ext}} = P_{\text{int}} = P_{\text{G.P.}} = \frac{nRT}{V}$$

$$W_{i \rightarrow f} = - \int_{V_i}^{V_f} P_{\text{ext}} dV = - \int_{V_i}^{V_f} P_{\text{int}} dV = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$$

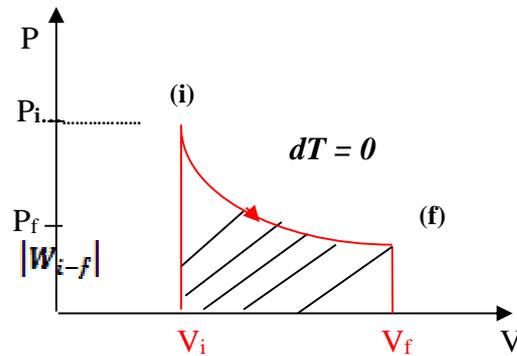
$$W_{i \rightarrow f} = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i} = -nRT_i \ln \frac{V_f}{V_i} = -nRT_f \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$dT = 0 \Rightarrow P_i V_i = P_f V_f = \text{cste}$$

$$\frac{V_f}{V_i} = \frac{P_i}{P_f} \Rightarrow W_{i \rightarrow f} = -nRT \ln \frac{P_i}{P_f} = -nRT_i \ln \frac{P_i}{P_f} = -nRT_f \ln \frac{P_i}{P_f}$$

Dans le diagramme de Clapeyron (P, V), le travail  $W_{i \rightarrow f} = - \int_{V_i}^{V_f} P_{\text{ext}} \cdot dV$  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  $V_i$  et  $V_f$ .

Détente isotherme réversible



❖ Transformation isochore réversible

$$\text{Etat (i)} \xrightarrow{dV=0} \text{Etat (f)}$$

$$P_i$$

$$P_f$$

$$T_i$$

$$T_f$$

$$V_i$$

$$V_f = V_i = \text{cste}$$

$$\text{Isochore : } V_i = V_f = V = \text{cste} \Rightarrow dV = 0$$

$$\text{Réversible} \Rightarrow P_{\text{ext}} = P_{\text{int}} = P_G P$$

$$\delta W = -P_{\text{ext}} dV \Rightarrow \int_i^f \delta W = - \int_{V_i}^{V_f} P_{\text{ext}} dV = - \int_{V_i}^{V_f} P_G P dV \quad \text{avec } dV = 0$$

$$W_{i \rightarrow f} = 0 \text{ Joul}$$

❖ Transformation isobare réversible

$$\begin{array}{ccc} \text{Etat (i)} & \xrightarrow{dP=0} & \text{Etat (f)} \\ P_i & & P_f = P_i = \text{cste} \\ V_i & & V_f \\ T_i & & T_f \end{array}$$

Isobare:  $P_i = P_f = P = \text{cste}$

Réversible  $\Rightarrow P_{\text{ext}} = P_{\text{int}} = P_{\text{GP}} = P_i = P_f$

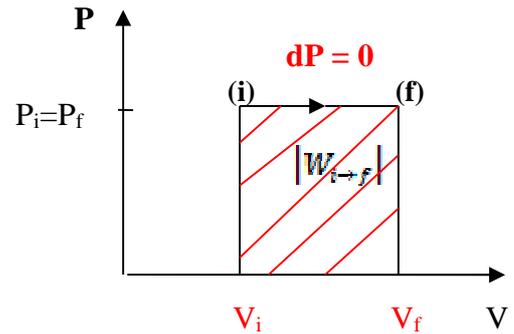
$$W_{i \rightarrow f} = - \int_{V_i}^{V_f} P_{\text{ext}} dV = - \int_{V_i}^{V_f} P_i dV$$

$$W_{i \rightarrow f} = -P_i \int_{V_i}^{V_f} dV = -P_i (V_f - V_i)$$

$$W_{i \rightarrow f} = -P_i (V_f - V_i) = -P_f (V_f - V_i) = -nR(T_f - T_i)$$

$$|W_{i \rightarrow f}| = S = \Delta P \times \Delta V = P_i (V_f - V_i)$$

$$W_{i \rightarrow f} = -P_i (V_f - V_i)$$



❖ Transformation adiabatique réversible

$$\begin{array}{ccc} \text{Etat (i)} & \xrightarrow{Q=0} & \text{Etat (f)} \\ P_i & & P_f \\ V_i & & V_f \\ T_i & & T_f \end{array}$$

Adiabatique:  $Q = 0$  Joule

Réversible  $\Rightarrow P_{\text{ext}} = P_{\text{int}} = P_{\text{GP}} = \frac{\text{cste}}{V^\gamma}$

$$W_{i \rightarrow f} = - \int_{V_i}^{V_f} P_{\text{ext}} dV = - \int_{V_i}^{V_f} P_{\text{GP}} dV = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{\text{cste}}{V^\gamma} dV \quad / \quad \text{cste} = P_i V_i^\gamma = P_f V_f^\gamma$$

$$W_{i \rightarrow f} = - \int_{V_i}^{V_f} \text{cste} \frac{dV}{V^\gamma} = -\text{cste} \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V^\gamma}$$

$$\int x^n dx = \frac{1}{n+1} x^{n+1} \quad \text{avec } x = V \text{ et } n = -\gamma$$

$$W_{i \rightarrow f} = -\frac{\text{cste}}{1-\gamma} (V_f^{1-\gamma} - V_i^{1-\gamma}) = \frac{\text{cste}}{\gamma-1} (V_f^{1-\gamma} - V_i^{1-\gamma})$$

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{1}{\gamma-1} (P_f V_f^\gamma \times V_f^{1-\gamma} - P_i V_i^\gamma \times V_i^{1-\gamma}) = \frac{1}{\gamma-1} (P_f V_f^{\gamma+1-\gamma} - P_i V_i^{\gamma+1-\gamma})$$

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{1}{\gamma-1} (P_f V_f - P_i V_i)$$

**b- Travail d'une transformation irréversible (spontanée) :**

Variation brutale de P:  $P_i \rightarrow P_f$

Irréversible  $\Rightarrow P_{\text{ext}} \neq P_{\text{GP}}$

Des l'instant initial la **pression extérieur** est égale à  $P_f$  et pendant la transformation, le gaz travaille contre cette pression

$P_{\text{ext}} = P_f = \text{cste}$

$$(W_{i \rightarrow f})_{\text{irr}} = -\int_{V_i}^{V_f} P_{\text{ext}} dV = -\int_{V_i}^{V_f} P_f dV = -P_f (V_f - V_i)$$

$$(W_{i \rightarrow f})_{\text{irr}} = -P_f (V_f - V_i)$$

On sait que:  $V_f = \frac{nRT_f}{P_f}$  et  $V_i = \frac{nRT_i}{P_i}$

$$(W_{i \rightarrow f})_{\text{irr}} = -P_f \left( \frac{nRT_f}{P_f} - \frac{nRT_i}{P_i} \right) = -nR P_f \left( \frac{T_f}{P_f} - \frac{T_i}{P_i} \right) = -nR \left( T_f - \frac{P_f T_i}{P_i} \right)$$

**I-7-3- Chaleur ou quantité de chaleur :**

La chaleur est caractérisée par une variation de la température du système, ou d'un changement d'état physique de la matière du système.

**I-7-3-1- Variation de la température :**

La chaleur est la quantité d'énergie qui est échangée entre deux corps sans changement de phase. Cet échange se traduit par une modification de température des corps.

Pour une transformation élémentaire, la quantité de chaleur échangée est proportionnelle à  $dT$

$$\delta Q = m C dT$$

**a-Capacité calorifique :** Le rapport de la quantité de chaleur  $\delta Q$  à la variation de la température  $dT$  appelé capacité calorifique  $C$ .

$$C = \frac{\delta Q}{dT}, \quad C \text{ en } J K^{-1} \text{ ou } Cal K^{-1}$$

$C$  : c'est la chaleur nécessaire pour élever ou diminuer de  $1K$  ( $1^\circ C$ ) la température du système considéré.

$$\delta Q = C dT \rightarrow (3)$$

**b- Capacité thermique massique ou chaleur spécifique :**

$$c = \frac{\delta Q}{m dT} \quad c \text{ en } J Kg^{-1} K^{-1} \text{ ou } J g^{-1} K^{-1}$$

$c$  : C'est la chaleur nécessaire pour élever ou diminuer de  $1^\circ C$  ( $1K$ ) la température de  $1Kg$  ( $1g$ ) d'un système.

$$\delta Q = m c dT \rightarrow (4)$$

$$(3) = (4) \Rightarrow C = m c$$

La quantité de chaleur pour une transformation finie

$$\int_i^f \delta Q = \int_{T_i}^{T_f} C dT = \int_{T_i}^{T_f} m c dT$$

$$Q_{i \rightarrow f} = \int_{T_i}^{T_f} C dT = \int_{T_i}^{T_f} m c dT$$

$$\text{Si } c = \text{cste} \Rightarrow Q_{i \rightarrow f} = m c (T_f - T_i)$$

$$\text{Si } c \neq \text{cste} \Rightarrow Q_{i \rightarrow f} = \int_{T_i}^{T_f} m c dT$$

Si la quantité de matière est donnée en nombre de moles (n) :

$$Q_{i \rightarrow f} = \int_i^f n c' dT \quad \text{avec } c' : \text{Capacité thermique molaire (J mol}^{-1} \text{K}^{-1}\text{)}$$

**Exemple d'application :** un réservoir d'eau chaud contient 160Kg d'eau à 20 °C.

Calculer la quantité de chaleur nécessaire pour lever la température de l'eau jusqu'à 60 C°

$$c_{\text{eau}} = 4200 \text{ JKg}^{-1}\text{K}^{-1} = \text{cste}, \quad T_i = 20^\circ\text{C} \text{ et } T_f = 60^\circ\text{C}$$

$$Q_{i \rightarrow f} = \int_{T_i}^{T_f} m c_{\text{eau}} dT = m c_{\text{eau}} (T_f - T_i) = 160\text{Kg} \times 4200\text{JKg}^{-1}\text{K}^{-1} (333\text{K} - 293\text{K})$$

$$Q_{i \rightarrow f} = 26,88 \times 10^6 \text{ J} > 0 \Rightarrow \text{transformation endothermique}$$

**Remarque :** Le cas des gaz parfaits

- Transformation isochore  $\Rightarrow V = \text{cste}$

$$Q_{i \rightarrow f} = Q_V = \int_{T_i}^{T_f} m C_V dT = \int_{T_i}^{T_f} n C'_V dT$$

- Transformation isobare  $\Rightarrow P = \text{cste}$

$$Q_{i \rightarrow f} = Q_P = \int_{T_i}^{T_f} m C_P dT = \int_{T_i}^{T_f} n C'_P dT$$

- Transformation adiabatique

$$Q_{i \rightarrow f} = 0 \text{ J}$$

- Transformation isotherme

$$Q_{i \rightarrow f} \text{ avec le 1}^{\text{er}} \text{ principe de la thermodynamique}$$

### **I-7-3-2- Variation du changement d'état physique :**

- Les transformations de changement d'états physiques se font à une température (T) et pression (P) constantes.

- La chaleur latente de changement de changement d'état physique est la quantité de chaleur qui permet de transformer une :

**Une unité de masse d'un corps :**

$$L = \frac{Q}{m} \Rightarrow Q = m L \text{ avec } L \text{ en } \text{JKg}^{-1} \text{ ou } \text{Jg}^{-1}$$

**Unité de mole d'un corps :**

$$L = \frac{Q}{n} \Rightarrow Q = n L \text{ avec } L \text{ en } \text{Jmol}^{-1}$$

Les chaleurs latentes de changement d'état :  $L_{\text{fus}}, L_{\text{sub}}, L_{\text{vap}}, \dots$

Avec :

$L_{\text{fus}}$  : Chaleur latente de fusion.

$L_{\text{vap}}$  : Chaleur latente de vaporisation.

$L_{\text{sub}}$  : Chaleur latente de sublimation.

$$L_{\text{Sol}} = -L_{\text{fus}}, \quad L_{\text{Liqu}} = -L_{\text{vap}} \text{ et } L_{\text{Cond}} = -L_{\text{sub}}$$

### I-8- Calorimétrie :

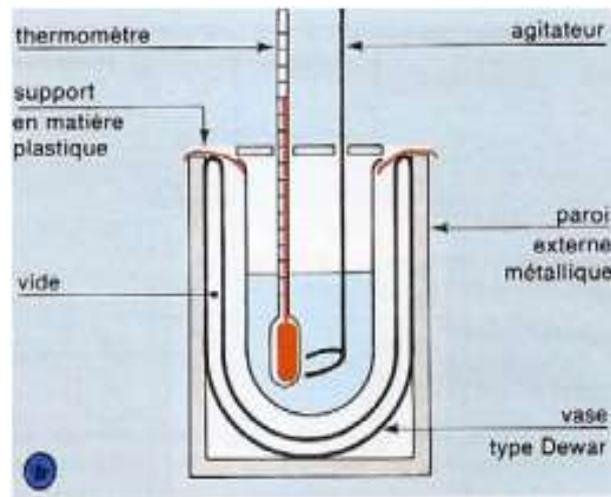
La calorimétrie est la partie de la thermodynamique qui a pour objet la mesure des quantités de chaleur. Les quantités de chaleur nécessaires pour augmenter la température d'un corps, pour changer son état, ou bien encore les quantités de chaleur cédées par un corps qui refroidit (ou qui passe de l'état gazeux à l'état liquide ou encore de l'état liquide à l'état solide).

Les expériences ont lieu dans un calorimètre. Le calorimètre est un système isolé qui n'échange aucune énergie avec le milieu extérieur (ni travail, ni chaleur). Cependant, il y a des transferts de chaleur entre les différentes parties du calorimètre (constituants étudiés, accessoires, ...).

Comme il n'y a aucun échange de chaleur avec l'extérieur, cela implique que la somme des chaleurs échangées  $Q_i$  au sein du calorimètre est nulle :

$$\sum_{i=1}^n Q_i = 0 \Rightarrow Q_{\text{cédée}} + Q_{\text{reçue}} = 0$$

Il y a un système qui cède de la chaleur  $Q_{cédée} < 0$  et un autre qui reçoit cette quantité de chaleur  $Q_{reçue} > 0$ .



### I-8-1-Détermination de la température d'équilibre $T_{eq}=T_f$ :

On plonge dans un calorimètre de capacité calorifique  $C_{cal}$  convenant une masse  $m_1$  d'eau à la température  $T_1$ , un cylindre métallique de masse  $m_2$  et de température  $T_2$  (avec  $T_2 > T_1$ ) .  
La température finale de l'ensemble est  $T_{eq} = ?$

$$\sum Q_i = 0 \Leftrightarrow Q_{cédée} + Q_{reçue} = 0$$

$T_2 > T_1 \Rightarrow$  le métal cède de la chaleur à l'ensemble (calorimètre + eau)

L'ensemble (calorimètre + eau) reçoit de la chaleur du métal

$$Q_{cédée} = Q_{mét} = m_2 C_{mét} (T_{eq} - T_2)$$

$$Q_{reçu} = Q_{calo} + Q_{eau} = (C_{cal} + m_1 C_{eau}) (T_{eq} - T_1)$$

$$\sum_{i=1} Q_i = Q_{cédée} + Q_{reçue} = C_{mét} (T_{eq} - T_2) + (C_{cal} + m_1 C_{eau}) (T_{eq} - T_1) = 0$$

$$T_{eq} (C_{cal} + m_2 C_{mét} + m_1 C_{eau}) = m_2 C_{mét} T_2 + (C_{cal} + m_1 C_{eau}) T_1$$

$$T_{eq} = \frac{m_2 C_{mét} T_2 + (C_{cal} + m_1 C_{eau}) T_1}{C_{cal} + m_2 C_{mét} + m_1 C_{eau}}$$

Avec

$C_{\text{mét}}$  : Capacité thermique massique du métal

$C_{\text{eau}}$  : Capacité thermique massique de l'eau

- Valeur en eau 'μ' du calorimètre :

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

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

$C_{\text{cal}}$  : Capacité calorifique du calorimètre en  $\text{JK}^{-1}$

$C_{\text{eau}}$  : Capacité thermique massique de l'eau en  $\text{JKg}^{-1}\text{K}^{-1}$  ou en  $\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$

$\mu$  : Valeur en eau en Kg ou en g.

**Exercices:**

**Exercice 1 :** Calculer la constante des gaz parfaits  $R$  en  $J\ Kg^{-1}K^{-1}$  pour une mole des gaz parfaits suivants ;  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  et  $CO_2$  dans les conditions normales de température et de pression.

**Données :**  $M(H) = 1g\ mol^{-1}$ ,  $M(O) = 16g\ mol^{-1}$ ,  $M(N) = 14g\ mol^{-1}$  et  $M(C) = 12g\ mol^{-1}$

**Exercice 2 :** A partir de l'équation d'état d'un gaz parfait :

$$P V = n R T$$

Avec  $R$  est la constante des gaz parfaits ( $8,314\ J\ mol^{-1}K^{-1}$ ), et  $n$  est le nombre de moles du gaz.

**1-**Démontrez que cette équation peut s'écrire sous la forme  $P = \rho \cdot R \cdot T / M$ , ou  $\rho$  est la masse volumique du gaz, et  $M$  est la masse molaire ( $Kg/mol$ ).

**2-** Réécrivez l'équation d'état d'un gaz parfait, en introduisant le nombre de molécules du gaz ainsi que l'expression de la constante  $k = R/N_A$  appelée constante de Boltzmann, ou  $N_A$  est le nombre d'Avogadro.

**Exercice 3 :** La pression d'un gaz parfait est égale à 2 atm, quelle est la valeur de cette pression en ; Bar, Pascal, mmHg, torrs et  $N/m^2$ .

**Exercice 4 :** Calculer le volume occupé par 3,6 g d'oxygène à  $27^\circ C$  et sous une pression de 2 atm ?

**Données :**  $M(O) = 16g\ mol^{-1}$  et  $R = 0,082\ l\ atm\ mol^{-1}K^{-1}$

**Exercice 5 :** Une quantité de 10 g de  $CO_2$  occupe un volume de 5 litres sous une pression de 740 torrs. Déterminer la température du gaz.

**Exercice 6 :** Que deviendra la température (en  $^\circ C$ ) d'un échantillon de méthane ( $CH_4$ ), si un volume de 1 litre à 735 torrs et à  $25^\circ C$  est comprimé à 809 torrs et occupe alors un volume de 0,9 litres.

**Exercice 7 :** Un pneu de voiture est gonflé à  $27^\circ C$  à 2 bars. Après que la voiture a roulé la pression du pneu est de 2,2 bars. En supposant que le volume du pneu constant, et en considérant l'air du pneu par un gaz parfait, calculer la température à l'intérieur du pneu.

**Exercice 8:** Une masse d'oxygène occupe un volume de 3 litres sous une pression de 2 atm. Déterminer le volume occupé par la même masse de gaz à la pression normale, la température reste constante.

**Exercice 9:** Une mole d'un gaz parfait occupe un volume de  $200 \text{ cm}^3$  à  $100^\circ\text{C}$ . En supposant la pression du gaz est constante, calculer son volume à  $25^\circ\text{C}$ .

**Exercice 10:** Un mélange gazeux contenant 0,15 g d'hydrogène ( $\text{H}_2$ )g et 0,7 g d'azote ( $\text{N}_2$ )g et 0,34 g d'ammoniac ( $\text{NH}_3$ )g à une pression totale de 1 atm et à une température de  $25^\circ\text{C}$ .

Calculer :

- 1- La fraction molaire de chaque gaz.
- 2- La pression partielle de chaque gaz.
- 3- Le volume occupé par chaque gaz et le volume total du mélange.

**Exercice 11:** On considère deux récipients à paroi rigide contenant l'un de l'hydrogène, l'autre du méthane, on a :

	P (atm)	T (K)	V (L)
$\text{H}_2$	5	250	10
$\text{CH}_4$	40	300	40

- 1- Calculer les masses de l'hydrogène et de méthane contenues dans chaque récipient.
- 2- On chauffe les deux récipients jusqu'à une température de 350K. Calculer la pression de  $\text{H}_2$  et celle de  $\text{CH}_4$ .
- 3- A l'aide d'un robinet, on met les deux récipients en communication
  - a- Que se passe-t-il ?
  - b- Calculer les pressions partielles de chaque gaz et déduire la pression totale.

**Exercice 12:** On mélange un volume  $V_1 = 3$  litres de dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) sous une pression  $P_1 = 4$  atm avec un volume  $V_2 = 1$  litre d'oxygène ( $\text{O}_2$ ) sous une pression  $P_2 = 6$  atm. La température de chaque gaz a la même valeur  $T = 300 \text{ K}$ .

- 1- Calculer le nombre de moles de chaque gaz.
- 2- Calculer la pression totale P du mélange. Vérifier la loi de Dalton.
- 3- Calculer la masse volumique du mélange en  $\text{Kg/m}^3$  et en  $\text{g/l}$ .

**Chapitre II :**  
Premier principe de la thermodynamique.

**Chapitre II:****Premier principe de la thermodynamique**

**II-1- Energie interne d'un système ( $U$ ):** toute matière contient une énergie associée appelée énergie interne ( $U$ ) liée à l'état du système. C'est l'énergie que possède le système du fait de sa masse, sa température, sa composition chimique,.....autrement dit c'est l'énergie stockée dans la matière.

La valeur de l'énergie interne  $U$ , correspond à un état donné d'un système, n'est pas connue, seuls les variations  $dU$  et  $\Delta U$  de l'énergie interne d'un système peuvent être déterminées.

**II-2- Enoncé du 1<sup>ère</sup> principe de la thermodynamique:**

La variation d'énergie interne du système fermé entre les deux états d'équilibres notés (1) et (2) est égale à la somme algébrique des quantités d'énergie mécanique **W (travaux des forces extérieures appliquées au système)**, et thermique **Q (quantité de chaleur)** échangée avec le milieu extérieur,

$$\Delta U_{1-2} = U_2 - U_1 = Q_{1-2} + W_{1-2}$$

**Convention de signe :**

$\Delta U_{1-2} > 0$  : le système reçoit de l'énergie

$\Delta U_{1-2} < 0$  : le système cède de l'énergie

**Expression différentielle :**

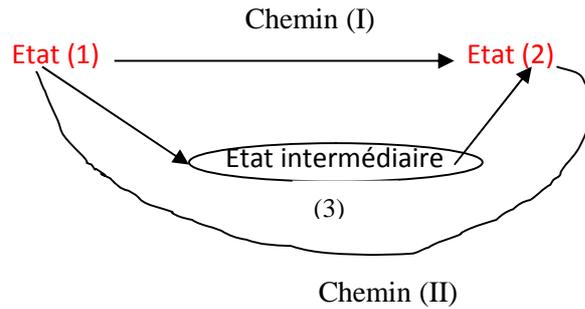
Pour une transformation infinitésimale :

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

$dU$  : est une différentielle totale (fonction d'état)

$\delta W$  et  $\delta Q$  : des dérivées partielles (fonctions de parcours)

Soit un système fermé qui évolue d'un état (1) vers un état (2), soit par le chemin direct, soit en passant par un état intermédiaire



- Variation de l'énergie interne ( $\Delta U$ ) par le chemin (I)

$$(\Delta U_{1-2})_I = U_2 - U_1 \quad (1)$$

- Variation de l'énergie interne ( $\Delta U$ ) par le chemin (II)

$$(\Delta U_{1-2})_{II} = \Delta U_{1-3} + \Delta U_{3-2}$$

$$= U_3 - U_1 + U_2 - U_3$$

$$(\Delta U_{1-2})_{II} = U_2 - U_1 \quad (2)$$

$$(1) = (2) \Rightarrow (\Delta U_{1-2})_I = (\Delta U_{1-2})_{II} = \text{constante}$$

L'énergie interne est une fonction d'état, elle dépend seulement de l'état initial et de l'état final et non du chemin suivi pour aller de l'état (1) vers l'état (2)

- Energie interne d'un système isolé :

Un système est isolé  $\Rightarrow$  pas d'échange d'énergie avec le milieu extérieur

$$W = 0 \text{ et } Q = 0 \dots \dots \Rightarrow \dots \dots \Delta U_{\text{isolé}} = 0 \text{ J}$$

- Energie interne d'une transformation cyclique

Le cas d'un cycle, état initial=état final  $\Rightarrow U_{\text{initial}} = U_{\text{final}}$

$$\Delta U_{\text{cycl}} = U_{\text{final}} - U_{\text{initial}} = 0$$

$$\Delta U_{\text{cycl}} = W_{\text{cycl}} + Q_{\text{cycl}} = 0 \text{ J}$$

$$\Rightarrow W_{\text{cycl}} = -Q_{\text{cycl}} \text{ Principe d'équivalence}$$

**II-3- Application du 1<sup>ère</sup> principe aux réactions chimiques :****II-3-1- Réaction à volume constant :**

Selon le premier principe de la thermodynamique

$$\Delta U_{1-2} = Q_{1-2} + W_{1-2}$$

$$V = \text{const} \Rightarrow dV = 0, W_{1-2} = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV = 0 \text{ J}$$

$$Q_{1-2} = Q_V \Rightarrow \text{chaleur à volume constant}$$

$$\Delta U_{1-2} = Q_V$$

$Q_V < 0 \Rightarrow$  Réaction exothermique (le système cède de la chaleur)

$Q_V > 0 \Rightarrow$  réaction endothermique (le système reçoit de la chaleur)

$Q_V = 0 \Rightarrow$  réaction athermique (pas d'échange de chaleur)

**II-3-2- Réaction à pression constante :**

$$P = \text{cste} \Rightarrow W_{1-2} = -P(V_2 - V_1)$$

$$Q_{1-2} = Q_p$$

Selon le 1<sup>ère</sup> principe de la thermodynamique

$$\Delta U_{1-2} = W_{1-2} + Q_p$$

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

$$(U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = Q_p$$

Dans le cas où  $Q_p$  ne dépend que de l'état initial et de l'état final  $\Rightarrow Q_p$  est égale à la variation d'une fonction d'état  $H = U + PV$  appelée **Enthalpie (H)**

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H_{1-2}$$

$$\Delta H_{1-2} = Q_p = \Delta U_{1-2} + P\Delta V$$



$$\Delta n = \sum_{i=1} n_i(\text{produits})g - \sum_{j=1} n_j(\text{reactifs})g$$

$$\Delta n = (1 + 0) - (0 + 3/2) \quad (\text{juste les éléments à l'état gaz})$$

$$\Delta n = 1 - 3/2 = -1/2 \text{ mol}$$

$$\Delta n = -1/2 \text{ mol}$$

$$Q_V = \Delta U = -725200 \text{ J} - (-1/2 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K})$$

$$Q_V = \Delta U = -722722,42 \text{ Joul}$$

$$Q_V = \Delta U = -722,722 \text{ K Joul} < 0 \Rightarrow \text{réaction exothermique}$$

#### II-4- Application du 1<sup>ère</sup> principe aux transformations des gaz parfaits :

- **La 1<sup>ère</sup> loi de joule** : l'énergie interne ( $U$ ) d'un gaz parfait ne dépend que de la température ( $T$ )

$$T = \text{cste} \Rightarrow \Delta U_{1-2} = Q_{1-2} + W_{1-2} = 0 \text{ J}$$

La chaleur échangée lors de la variation de la température

$$Q_{1-2} = \int_{T_1}^{T_2} n C_V dT = \int_{T_1}^{T_2} m C'_V dT$$

Si la capacité thermique est constante :

\* Energie interne :

$$\Delta U_{1-2} = Q_V = n C_V \Delta T = m C'_V \Delta T$$

\*Enthalpie :

$$\Delta H_{1-2} = Q_P = n C_P \Delta T = m C'_P \Delta T$$

#### \*Relation de Mayer

On sait que :  $H = U + PV$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV), \text{ la loi des gaz parfaits } \Rightarrow PV = nRT$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(nRT) \quad , \quad \text{Systeme fermé} \Rightarrow n = \text{cste}$$

$$nC_p \Delta T = nC_v \Delta T + nR \Delta T$$

$$C_p = C_v + R$$

$$C_p - C_v = R \quad \text{relation de Mayer}$$

Avec  $C_v$  : capacité thermique molaire à volume constant

$C_p$  : capacité thermique molaire à pression constante

On définit aussi le rapport:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} : \text{coefficient de Laplace d'un gaz parfait}$$

$$\gamma = \frac{5}{3} = 1,66 \quad \text{un gaz monoatomique (He, ...)}$$

$$\gamma = \frac{7}{5} = 1,4 \quad \text{un gaz diatomique (O}_2, \text{H}_2, \dots)$$

$$\begin{cases} C_p - C_v = R \\ \gamma = \frac{C_p}{C_v} \end{cases} \Rightarrow C_p = \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \quad \text{et} \quad C_v = \frac{R}{\gamma - 1}$$

#### II-4-1- Transformation isochore réversible :

Etat (1)	$\xrightarrow{dV=0 \text{ Réversible}}$	Etat (2)
$n$		$n$
$P_1$		$P_2$
$V_1$		$V_2 = V_1 = \text{cste}$
$T_1$		$T_2$

La loi des gaz parfait à  $V = \text{cste}$  (P et T sont des variables d'état)

$$\frac{P}{T} = \text{cste} \Leftrightarrow \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

$$dV = 0 \Rightarrow W_{1-2} = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV = 0 \text{ J}$$

$$W_{1-2} = 0 ]$$

Selon le 1<sup>ère</sup> principe de la thermodynamique:

$$\Delta U_{1-2} = Q_{1-2} + W_{1-2} \text{ avec } W_{1-2} = 0 \text{ et } Q_{1-2} = Q_V$$

$$\Delta U_{1-2} = Q_{1-2} = Q_V = nC_V(T_2 - T_1)$$

$$\Delta H_{1-2} = nC_P(T_2 - T_1) = n \frac{\gamma R}{\gamma - 1} (T_2 - T_1)$$

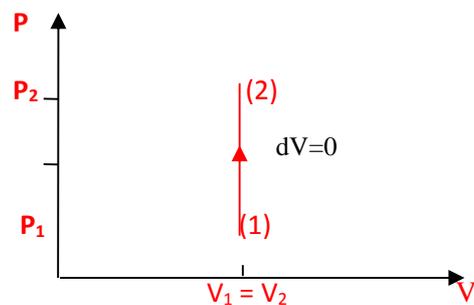
$$\Delta H_{1-2} = \gamma nC_V(T_2 - T_1) \text{ avec } C_V = \frac{R}{\gamma - 1}$$

$$\Delta H_{1-2} = \gamma \Delta U_{1-2}$$

Diagramme (P,V)

Etat(1) (P<sub>1</sub>, V<sub>1</sub>)

Etat(2) (P<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>)



### II-4-2- Transformation isobare réversible :

Etat (1)  $\xrightarrow{dP=0 \text{ Réversible}}$  Etat (2)

n	n
P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub> =P <sub>1</sub> = cste
V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>
T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>

La loi des gaz parfait à **P= cste** (V et T sont des variables d'état)

$$\frac{V}{T} = \text{cste} \Leftrightarrow \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

$$W_{1-2} = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV, \quad \text{réversible} \Rightarrow P_{\text{ext}} = P_{\text{G.P}} = P_1 = P_2 = P = \text{cste}$$

$$W_{1-2} = - \int_{V_1}^{V_2} P \, dV$$

$$W_{1-2} = -P_2(V_2 - V_1) = -P_1(V_2 - V_1)$$

$$Q_{1-2} = Q_P = nC_P(T_2 - T_1)$$

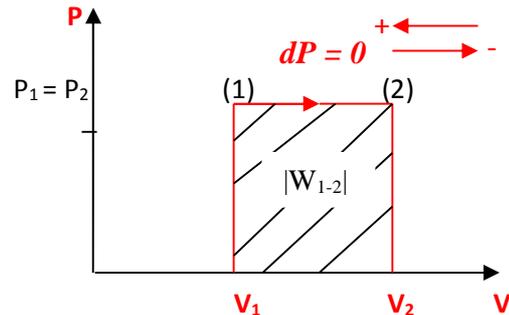
$$\Delta H_{1-2} = nC_P(T_2 - T_1) = \gamma \Delta U_{1-2}$$

Diagramme (P, V)

Etat (1) (P<sub>1</sub>, V<sub>1</sub>)

Etat (2) (P<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>)

La méthode des surfaces



$$|W_{1-2}| = S_{1-2} = \Delta P \times \Delta V \text{ avec } \Delta V = V_2 - V_1 \text{ et } \Delta P = P_2 - 0 = P_2$$

$$|W_{1-2}| = P_2(V_2 - V_1)$$

$$W_{1-2} = -P_2(V_2 - V_1)$$

### II-4-3- Transformation isotherme réversible :

Etat (1)	$\xrightarrow{dT=0 \text{ Réversible}}$	Etat (2)
n		n
P <sub>1</sub>		P <sub>2</sub>
V <sub>1</sub>		V <sub>2</sub>
T <sub>1</sub>		T <sub>2</sub> = T <sub>1</sub> = cste

La loi des gaz parfait à  $T = cste$  (V et P sont des variables d'état)

$$PV = cste \Leftrightarrow P_1V_1 = P_2V_2$$

$$W_{1-2} = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV, \quad \text{réversible} \Rightarrow P_{\text{ext}} = P_{G,P} = \frac{nRT}{V}$$

$$W_{1-2} = - \int_{V_1}^{V_2} nRT \frac{dV}{V} \quad \text{avec } T = T_1 = T_2$$

$$W_{1-2} = -nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT_1 \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$W_{1-2} = -P_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = -P_1 V_1 \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$\Delta U_{1-2} = nC_V (T_2 - T_1) \quad \text{avec } T_2 = T_1 = T = \text{cste}$$

$$\Delta U_{1-2} = 0 \text{ J}$$

Selon le 1<sup>er</sup> principe de la thermodynamique :

$$\Delta U_{1-2} = Q_{1-2} + W_{1-2} = nC_V(T_2 - T_1) = 0 \text{ J}$$

$$\Rightarrow Q_{1-2} = -W_{1-2} = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT_1 \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$\Delta H_{1-2} = nC_P (T_2 - T_1) \quad \text{avec } T_2 = T_1 = T = \text{cste}$$

$$\Delta H_{1-2} = 0 \text{ J}$$

Diagramme (P, V)

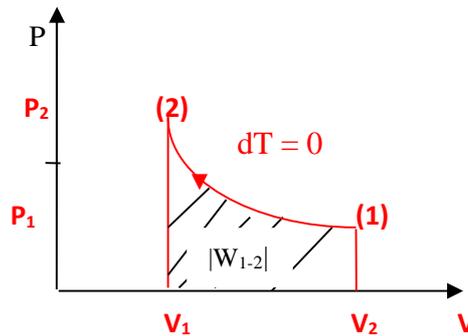
Etat (1) (P<sub>1</sub>, V<sub>1</sub>)

Etat (2) (P<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>)

$$PV = \text{cste} \Rightarrow P = \frac{\text{cste}}{V}$$

$$\text{Compression} \Rightarrow \begin{cases} V_2 < V_1 \\ P_2 > P_1 \end{cases}$$

$$|W_{1-2}| = S_{1-2}$$



**II-4-4- transformation adiabatique réversible :**

Etat (1)  $\xrightarrow{Q=0 \text{ Réversible}}$  Etat (2)

n	n
P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>
V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>
T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>

Adiabatique  $\Rightarrow Q_{1-2} = 0$  J

Selon le 1<sup>er</sup> principe de la thermodynamique :

$$\Delta U_{1-2} = Q_{1-2} + W_{1-2} \text{ avec } Q_{1-2} = 0 \text{ J}$$

$$\Delta U_{1-2} = W_{1-2} = nC_V(T_2 - T_1)$$

$$\Delta H_{1-2} = nC_p(T_2 - T_1) = \gamma \Delta U_{1-2}$$

**PV $^\gamma$  = cste ?**

$$\begin{cases} dU = nC_V dT \\ \delta W = -PdV \end{cases} \Rightarrow nC_V dT = -PdV \quad (1)$$

la loi des gaz parfaits  $\Rightarrow PV = nRT$

$$d(PV) = d(nRT)$$

$$PdV + VdP = nR dT$$

$$\frac{1}{R}(PdV + VdP) = n dT \quad (2)$$

On remplace (2) dans (1)

$$\frac{C_V}{R}(PdV + VdP) = -PdV$$

$$\frac{C_V}{R} PdV + \frac{C_V}{R} VdP + PdV = 0$$

$$\left(\frac{C_V + R}{R}\right) PdV + \frac{C_V}{R} VdP = 0$$

$$C_p - C_V = R \Rightarrow C_p = C_V + R$$

$$\left(\frac{C_p}{R}\right) PdV + \frac{C_V}{R} VdP = 0$$

$$\left(\frac{C_p}{C_V}\right) PdV + VdP = 0 \text{ avec } \gamma = \frac{C_p}{C_V}$$

$$\gamma PdV + VdP = 0$$

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

$$\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} + \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = \int 0$$

$$\gamma \ln V + \ln P = \text{cste}$$

$$\ln V^\gamma + \ln P = \text{cste}$$

$$\ln PV^\gamma = \text{const} \Rightarrow PV^\gamma = \text{cste}$$

$$PV^\gamma = P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma = \text{cste}$$

- Relation entre V et T

$$\begin{cases} PV = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{V} \Rightarrow TV^{\gamma-1} = \text{cste} \\ PV^\gamma = \text{cste} \end{cases}$$

- Relation entre P et T

$$\begin{cases} PV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{P} \Rightarrow P^{1-\gamma} T^\gamma = \text{cste} \\ PV^\gamma = \text{cste} \end{cases}$$

$C_V$  et  $C_P$  en fonction de R et  $\gamma$

$$\text{On sait que } \begin{cases} \gamma = \frac{C_P}{C_V} \\ C_P - C_V = R \end{cases}$$

$$C_P = \gamma C_V \Rightarrow \gamma C_V - C_V = R$$

$$C_V = \frac{R}{\gamma - 1} \text{ et } C_P = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$$

$$Q_{1-2} = 0 \text{ J}$$

$$\Delta U_{1-2} = W_{1-2} = n c_v (T_2 - T_1) = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_2 - T_1)$$

$$\Delta U_{1-2} = W_{1-2} = \frac{\Delta(PV)}{\gamma - 1} = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1}$$

$$\Delta H_{1-2} = n C_P (T_2 - T_1) = \frac{n \gamma R}{\gamma - 1} (T_2 - T_1)$$

$$\Delta H_{1-2} = \gamma \Delta U_{1-2}$$

### Diagramme (P, V)

$$\text{Compression} \Rightarrow \begin{cases} V_2 < V_1 \\ P_2 > P_1 \end{cases}$$

$$\text{Adiabatique} \Rightarrow Q_{1-2} = 0$$

$$PV^\gamma = \text{cste}$$

$$P = \frac{\text{cste}}{V^\gamma}$$

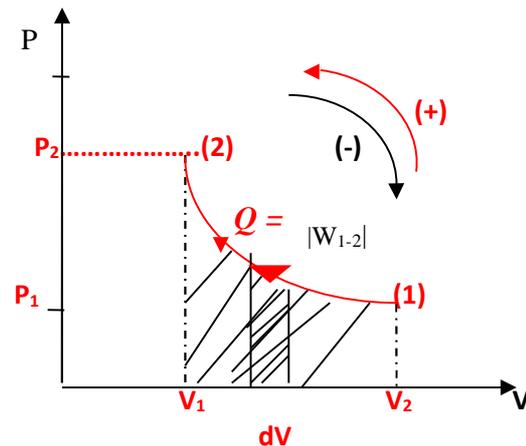
$$Y = \frac{\text{cste}}{X^n} \Rightarrow \text{Hyperbole}$$

$$W_{1-2} > 0 \text{ Compression}$$

$$W_{1-2} < 0 \text{ Détente}$$

$$|W_{1-2}| = S_{1-2} \Rightarrow W_{1-2} = +S$$

La surface comprise entre l'adiabatique, l'axe des volumes (abscisses) et les deux isochores  $V_1$  et  $V_2$  est égale à la valeur absolue du travail échangé.



**Exercices:****Exercice 1 :**

1. On place 50 g d'eau dans un calorimètre. Au bout d'un certain temps la température lue est de 20°C. On y ajoute 50 g d'eau à 30°C. La température finale est de 24 °C. Quelle est la valeur en eau  $\mu$  de ce calorimètre ?
2. Dans le calorimètre précédent, on introduit 100 g d'eau, l'ensemble est à 20°C. On y ajoute 100 g d'huile à 100°C. La température finale est de 45°C. Quelle est la chaleur spécifique de l'huile ?
3. Quelle sera la température finale si l'on ajoute 10g de glace à 0°C à 100 ml d'eau à 40°C présents initialement dans le calorimètre précédent ? On donne :  $L_{\text{fus}} = 334,4 \text{ J.g}^{-1}$ ,  $C_{\text{eau}} = 4,2 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$  et  $C_{\text{glace}} = 2,1 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

**Exercice 2 :** Fusion d'un glaçon:

Un calorimètre de capacité thermique  $C=150\text{J.K}^{-1}$  contient une masse  $m_1=200\text{g}$  d'eau à la température initiale  $T_1=70^\circ\text{C}$ . On y place un glaçon de masse  $m_2=80\text{g}$  sortant du congélateur à la température  $T_2=-23^\circ\text{C}$ . Déterminer l'état final d'équilibre du système (température finale, masse des différents corps présents dans le calorimètre).

**Données:** Chaleur massique de l'eau :  $C_{\text{eau}}=4,185 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Chaleur massique de la glace:  $C_g=2,090 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Chaleur latente de fusion de la glace:  $L_{\text{fus}}=334,4 \text{ J.g}^{-1}$

**Exercice 3 :**

Sachant que les chaleurs massiques de la glace et de l'eau sont respectivement ;  $0,47 \text{ cal.g}^{-1}.\text{C}^{-1}$  et  $1 \text{ cal.g}^{-1}.\text{C}^{-1}$  . La chaleur latente de fusion de la glace à 0°C est de  $80 \text{ cal.g}^{-1}$  et la chaleur latente de vaporisation de l'eau à 100°C est  $540 \text{ cal.g}^{-1}$ ; calculer la quantité de chaleur à fournir à 1 kg de glace prise à  $-50^\circ\text{C}$  pour la transformer en 1 kg de vapeur d'eau à 100°C.

**Exercice 4 :**

**I-** Un récipient fermé par un piston mobile, contient une mole d'hélium (gaz parfait) dans les conditions  $(P_1, V_1)$ . On opère une compression isotherme, de façon réversible qui amène le gaz dans les conditions  $(P_2, V_2)$ . Sachant que  $P_1= 1 \text{ atm}$ ,  $V_1= 10 \text{ litres}$  et  $P_2=3 \text{ atm}$ .

Déterminer ;

- a- Le volume final  $V_2$  et la température  $T_2$
- b- Le travail reçu par le gaz et la quantité de chaleur
- c- La variation d'énergie interne du gaz

**II-** L'opération est effectuée de l'état 1 d'une façon brutale amenant le gaz à l'état 2

Déterminer ;

- a- Le travail reçu par le gaz et la quantité de chaleur

- b- La variation d'énergie interne du gaz
- I- Comparer les travaux trouvés dans les deux cas

**Exercice 5 :**

Un récipient de volume  $V_A = 5L$  fermé par un piston contient  $n = 0,5$  mol de gaz parfait, initialement à la température  $T_A = 287K$ . On porte de façon réversible le volume du gaz à une valeur  $V_B = 20L$ , à la température  $T_B = 350K$ . On donne pour ce gaz le coefficient  $\gamma = 1,4$ .

Le passage de A à B s'effectue par deux chemins différents :

**1-Chemin (a) (A → C → B) :** Chauffage isochore (transformation A → C) de 287K à 350K suivi d'une détente isotherme (transformation C → B) à la température  $T_1 = T_B = 350K$ .

**2- Chemin (b) (A → D → B) :** Détente isotherme (transformation A → D) à la température  $T_2 = T_A = 287K$  puis chauffage isochore (transformation D → B) de 287K à 350K.

- a) Représenter les deux évolutions précédentes sur le diagramme (P, V).
- b) Exprimer puis calculer  $W(a)$ ,  $Q(a)$  et  $\Delta U(a)$  du gaz lors de la première série de transformations.
- c) Exprimer puis calculer  $W(b)$ ,  $Q(b)$  et  $\Delta U(b)$  du gaz lors de la seconde série de transformations.
- d) Comparer les deux possibilités d'évolution de A → B. Conclusion ?

**Exercice 6 :**

On considère de l'hélium (supposé parfait), dans l'état initial A :  $V_A = 10L$ ,  $P_A = 1,013 \cdot 10^5 Pa$  et  $T_A = 300K$ . On réalise les transformations suivantes :

A → B : Adiabatique réversible avec  $V_B = 20L$ .

B → C : Isochore réversible, amenant le gaz à la température  $T_A$  et à une pression  $P_C > P_B$ .

C → A : Isotherme réversible ramenant le gaz aux conditions initiales.

- 1- Calculer ;  $n$ ,  $P_B$ ,  $T_B$  et  $P_C$
- 2- Représenter le cycle dans le diagramme (P, V).
- 3- Calculer pour chaque étape;  $Q$ ,  $W$ ,  $\Delta U$  et  $\Delta H$ .
- 4- Calculer  $W_{cycl}$  et  $Q_{cycl}$ .

**Données :**  $\gamma = 5/3$  ;  $R = 8,31 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$  ;  $R = 0,082 L \cdot atm \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ .

# **Chapitre III :**

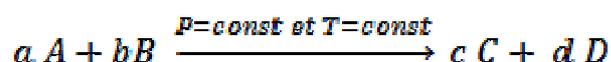
## La Thermochimie

**Chapitre III : Application du 1<sup>er</sup> principe de la thermodynamique**  
**sur des réactions chimique (thermochimique)**

**III-1- Objectif:** la thermochimie est la science qui étudie les relations entre les différentes formes d'énergie et leur conversion lors d'une réaction chimique

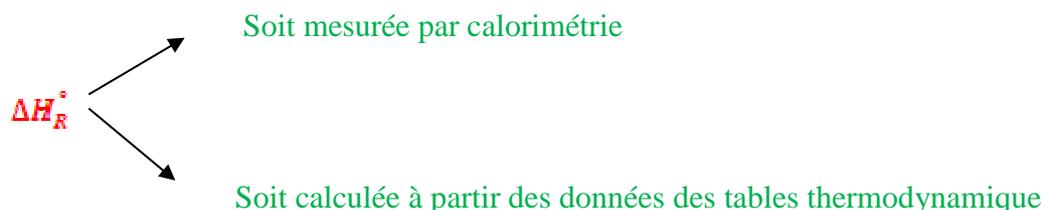
**III-2- Enthalpie de la réaction chimique  $\Delta H_R^\circ$ :**

Soit la réaction suivante :



- A et B sont des réactifs
- C et D sont des produits.
- a, b, c et d sont des coefficients stœchiométriques indiquant le nombre de moles.

A chaque type de réaction, on peut associer un type d'enthalpie ( $\Delta H^\circ$  de combustion,  $\Delta H^\circ$  de décomposition,  $\Delta H^\circ$  de dissociation....)



L'enthalpie de la réaction est la chaleur d'une réaction effectuée à pression constante notée

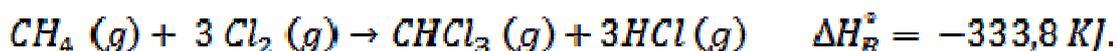


$\Delta H_R^\circ < 0 \Rightarrow$  Réaction *exothermique*

$\Delta H_R^\circ > 0 \Rightarrow$  Réaction *endothermique*

$\Delta H_R^\circ = 0 \Rightarrow$  Réaction *athermique*

**Exemple :**



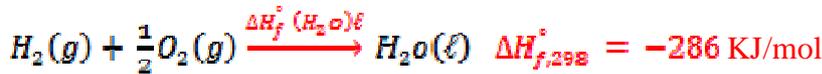
**III-2-1- Etat standard :** est l'état physique le plus stable (dans lequel P= 1atm et T = 25C°= 298K)

**III-2-2- Enthalpie standard de formation  $\Delta H_f^\circ$  :**

L'enthalpie standard de formation  $\Delta H_f^\circ$  d'un corps est la variation de l'enthalpie de la réaction de formation d'une mole de A à partir de ses éléments, corps simples pris dans leurs état le plus stable.



Exemple :

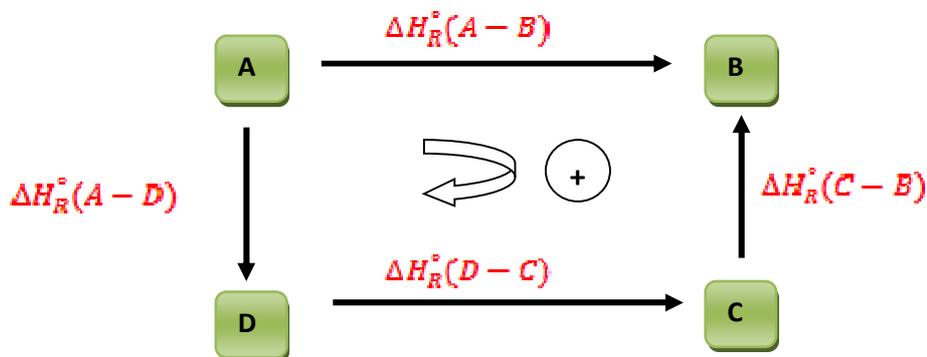


**Conséquence :** l'enthalpie standard de formation d'un élément simple est nulle

$$\Delta H_f^\circ(H_2)_g = 0, \quad \Delta H_f^\circ(O_2)_g = 0, \quad \Delta H_f^\circ(C)_s = 0$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{Corps simple}) = 0 \text{ J/mol}$$

**III-2-3- 1<sup>er</sup> loi de Hess :** la variation d'enthalpie d'une réaction est la somme des enthalpies des réactions et des transformations intermédiaires :



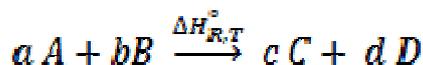
$$\Delta H_{\text{cycle}}^{\circ} = 0 \Leftrightarrow \Delta H_{\text{R}}^{\circ}(\text{A} - \text{B}) - \Delta H_{\text{R}}^{\circ}(\text{C} - \text{B}) - \Delta H_{\text{R}}^{\circ}(\text{D} - \text{C}) - \Delta H_{\text{R}}^{\circ}(\text{A} - \text{D}) = 0$$

En général pour un cycle

$$\sum_{i=1} \Delta H_i^{\circ} = 0$$

### III-2-4-La 2<sup>ém</sup> loi de Hess :

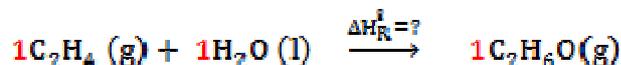
Soit la réaction chimique suivante :



$$\Delta H_{\text{R},T}^{\circ} = c \times \Delta H_f^{\circ}(\text{C}) + d \times \Delta H_f^{\circ}(\text{D}) - a \times \Delta H_f^{\circ}(\text{A}) - b \times \Delta H_f^{\circ}(\text{B})$$

$$\Delta H_{\text{R},T}^{\circ} = \sum_{i=1}^n v_i \Delta H_f^{\circ}(\text{produit}) - \sum_{j=1}^n v_j \Delta H_f^{\circ}(\text{réactif})$$

Exemple : soit la réaction de formation de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O(g)



Selon la loi de Hess

$$\Delta H_{\text{R},T}^{\circ} = \sum_{i=1}^n v_i \Delta H_f^{\circ}(\text{produit}) - \sum_{j=1}^n v_j \Delta H_f^{\circ}(\text{réactif})$$

$$\Delta H_{\text{R},T}^{\circ} = 1 \text{ mol} \times \Delta H_f^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_{\text{g}} - [1 \text{ mol} \times \Delta H_f^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_4)_{\text{g}} + 1 \text{ mol} \times \Delta H_f^{\circ}(\text{H}_2\text{O})_{\text{g}}]$$

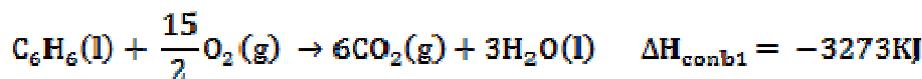
### III-3- Calcule de $\Delta H_{\text{R}}^{\circ}$ à partir des enthalpies de combustion $\Delta H^{\circ}_{\text{Comb}}$ :

$\Delta H_{\text{R}}^{\circ}$  d'une réaction peut être calculé si on connaît les enthalpies de combustion  $\Delta H^{\circ}_{\text{Com}}$  des produits et des réactifs intervenant dans la réaction

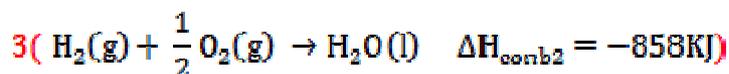
Exemple : considérons la réaction suivante pour laquelle nous supposons connaître les enthalpies de combustion des réactifs et des produits



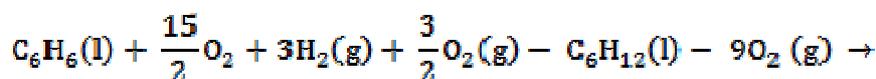
On a les réactions de combustion suivantes :



+



-



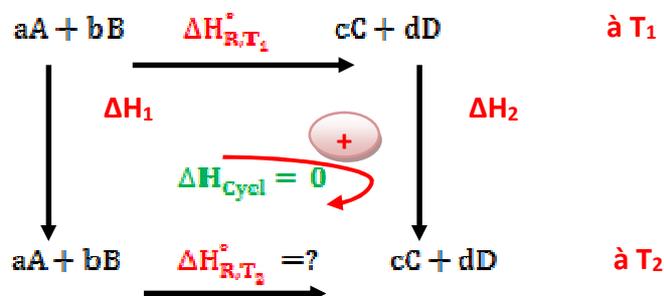
$$\Delta H_{\text{R,T}}^\circ = \Delta H_{\text{comb1}} + 3\Delta H_{\text{comb2}} - \Delta H_{\text{comb3}}$$

$$\Delta H_{\text{R}}^\circ = -208\text{KJ}$$

#### III-4- Influence de la température sur les enthalpies de réaction ( la loi de Kirchoff) :



On cherche à calculer la variation d'enthalpie de cette même réaction à la température  $T_2$  ( $T_2 \neq T_1$ )



$$\Delta H_{\text{Cycl}} = 0 \Leftrightarrow \Delta H_{\text{R},T_1}^\circ + \Delta H_2 - \Delta H_{\text{R},T_2}^\circ - \Delta H_1 = 0$$

$$\Delta H_{R,T_2}^{\circ} = \Delta H_{R,T_1}^{\circ} + \Delta H_2 - \Delta H_1^{\circ}$$

$$\Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} [aCp(A) + bCp(B)] dT$$

$$\Delta H_2 = \int_{T_1}^{T_2} [cCp(C) + dCp(D)] dT$$

$$\Delta H_{R,T_2}^{\circ} = \Delta H_{R,T_1}^{\circ} + \int_{T_1}^{T_2} [(cCp(C) + dCp(D)) - (aCp(A) + bCp(B))] dT$$

Avec :

$$cCp(C) + dCp(D) = \sum_{i=1} v_i Cp(\text{produit})$$

$$aCp(A) + bCp(B) = \sum_{j=1} v_j Cp(\text{réactif})$$

**La loi de Kirchoff :**

$$\Delta H_{R,T_2}^{\circ} = \Delta H_{R,T_1}^{\circ} + \int_{T_1}^{T_2} \left[ \sum_{i=1} v_i Cp(\text{produit}) - \sum_{j=1} v_j Cp(\text{réactif}) \right] dT$$

Avec :

$$\Delta Cp = \sum_{i=1} v_i Cp(\text{produit}) - \sum_{j=1} v_j Cp(\text{réactif})$$

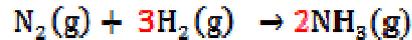
**Remarque :** si dans le domaine de température étudié  $T_1 \rightarrow T_2$  les  $C_p$  sont tous constants

On peut écrire :

$$\Delta H_{R,T_2}^{\circ} = \Delta H_{R,T_1}^{\circ} + \Delta Cp \int_{T_1}^{T_2} dT$$

$$\Delta H_{R,T_2}^{\circ} = \Delta H_{R,T_1}^{\circ} + \Delta Cp(T_2 - T_1)$$

**Exemple :** la synthèse de l'ammoniac se fait selon la réaction suivante :



- 1) Déterminer l'enthalpie de la réaction à 298K connaissant  $\Delta H_f^\circ(\text{NH}_3)_g = -46,2\text{KJ/mol}$
- 2) la réaction est elle endothermique ou exothermique
- 3) Déterminer l'enthalpie standard de la réaction à 770K.

**Données :**

	N <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> (g)	NH <sub>3</sub> (g)
C <sub>p</sub> (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	29,6	28,9	28,00

$$\Delta H_{R,298}^\circ = \sum_{i=1}^n v_i \Delta H_f^\circ(\text{produit}) - \sum_{j=1}^n v_j \Delta H_f^\circ(\text{réactif})$$

$$\Delta H_{R,298}^\circ = 2 \text{ mol.} \Delta H_f^\circ(\text{NH}_3)_g - [(1 \text{ mol.} \Delta H_f^\circ(\text{N}_2)_g + 2 \Delta H_f^\circ(\text{H}_2)_g]$$

avec  $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2)_g = 0$  et  $\Delta H_f^\circ(\text{N}_2)_g = 0$  (corps simples à l'état standard)

$$\Delta H_{R,298}^\circ = -92,4 \text{ KJ}$$

2)  $\Delta H_{R,298}^\circ = -92,4 \text{ KJ} < 0 \Rightarrow$  Réaction exothermique

3)  $\Delta H_{R,770}^\circ = ?$

La loi de Kirchoff :

$$\Delta H_{R,T_2}^\circ = \Delta H_{R,T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \left[ \sum_{i=1}^n v_i C_p(\text{produit}) - \sum_{j=1}^n v_j C_p(\text{réactif}) \right] dT$$

$$\Delta H_{R,770}^\circ = \Delta H_{R,298}^\circ + \int_{298}^{770} \Delta C_p dT$$

$$\Delta C_p = \sum_{i=1}^n v_i C_p(\text{produit}) - \sum_{j=1}^n v_j C_p(\text{réactif})$$

$$\Delta C_p = 2 \text{ mol} \times C_p(\text{NH}_3)_g - [1 \text{ mol} \times C_p(\text{N}_2)_g + 2 \text{ mol} \times C_p(\text{H}_2)_g]$$

$$\Delta C_p = 2 \text{ mol} \times 28 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} - [1 \text{ mol} \times 29,6 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} + 2 \text{ mol} \times 28,9 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}]$$

$$\Delta C_p = -31,4 \text{ JK}^{-1}$$

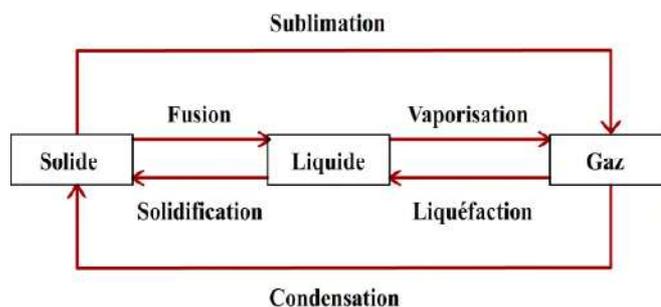
$$\Delta H_{R,770}^{\circ} = \Delta H_{R,298}^{\circ} + \int_{298}^{770} \Delta C_p dT$$

$$\Delta H_{R,770}^{\circ} = -92,2 \times 10^3 \text{ J} + \int_{298}^{770} (-31,4 \text{ JK}^{-1}) dT$$

$$\Delta H_{R,770}^{\circ} = -92,2 \times 10^3 \text{ J} + (-31,4 \text{ JK}^{-1})[770 - 298] \text{ K}$$

$$\Delta H_{R,770}^{\circ} = -107,02 \times 10^3 \text{ Joule} = -107,02 \text{ KJ} < 0 \Rightarrow \text{Réaction exothermique}$$

**III-5- Enthalpie de changement d'état :** Le changement d'état d'un corps pur s'effectue à pression constante et à température constante. La chaleur mise en jeu correspond à une variation d'enthalpie ( $\Delta H$ ) puisque la pression est constante. A pression constante, on l'appelle encore chaleur latente de changement d'état. Cette enthalpie de changement d'état, molaire ou massique, correspond à la quantité de chaleur nécessaire à l'unité de quantité de matière (mole) ou de masse (kg) d'un corps pour qu'il change d'état.

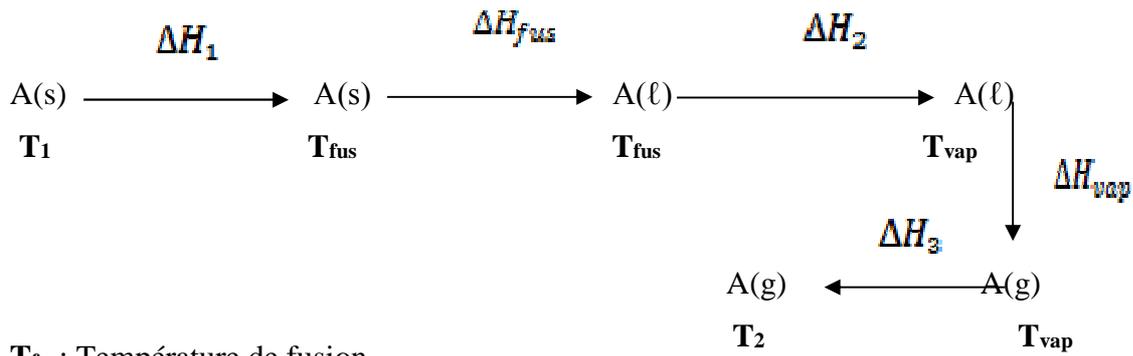


$$\Delta H_{fus} = -\Delta H_{sol}$$

$$\Delta H_{vap} = -\Delta H_{liq}$$

$$\Delta H_{sub} = -\Delta H_{cond}$$

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 les transformations suivantes :



$T_{fus}$ : Température de fusion.

$T_{vap}$  : Température de vaporisation.

$$\Delta H_{T_1 \rightarrow T_2} = \Delta H_1 + \Delta H_{fus} + \Delta H_2 + \Delta H_{vap} + \Delta H_3$$

$$\Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_{fus}} n C_p(A)_s dT, \quad \Delta H_{fus} = n L_{fus}, \quad \Delta H_2 = \int_{T_{fus}}^{T_{vap}} n C_p(A)_l dT, \quad \Delta H_{vap} = n L_{vap} \text{ et}$$

$$\Delta H_3 = \int_{T_{vap}}^{T_2} n C_p(A)_g dT$$

$$\Delta H_{T_1 \rightarrow T_2} = \int_{T_1}^{T_{fus}} n C_p(A)_s dT + n L_{fus} + \int_{T_{fus}}^{T_{vap}} n C_p(A)_l dT + n L_{vap} + \int_{T_{vap}}^{T_2} n C_p(A)_g dT$$

$L_{fus}$  : Chaleur latente de fusion.

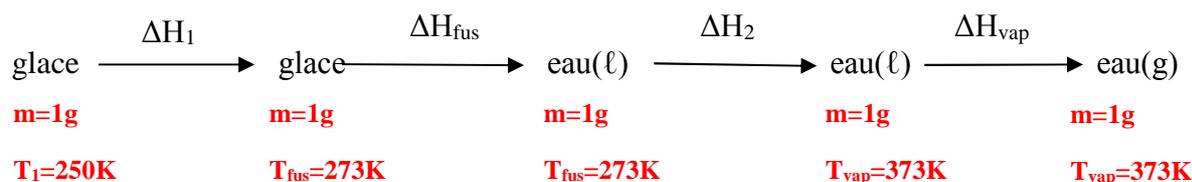
$L_{vap}$  : Chaleur latente de vaporisation.

**Exemple :**

On chauffe 1g de glace de la température  $T_1 = 250$  K, sous pression atmosphérique constante, pour la transformer en eau à l'état vapeur à la température  $T_2 = 373$  K. Calculer la variation d'enthalpie au cours de cette transformation.

**Données :**

$C_p$  (glace) =  $2,1 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$  ;  $C_p$  (eau) =  $4,18 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$  ;  $L_{fus}$  (glace) =  $334,4 \text{ J g}^{-1}$ ,  $L_{vap}$ (eau)= $2253,02 \text{ J g}^{-1}$ ,  $T_{fus}$ = $273 \text{ K}$  et  $T_{vap}$ = $373 \text{ K}$ .



$$\Delta H_{T_1 \rightarrow T_2} = \Delta H_1 + \Delta H_{\text{fus}} + \Delta H_2 + \Delta H_{\text{vap}}$$

$$\Delta H_{T_1 \rightarrow T_2} = \int_{T_1}^{T_{\text{fus}}} mC_p(\text{eau})_s dT + mL_{\text{fus}} + \int_{T_{\text{fus}}}^{T_{\text{vap}}} mC_p(\text{eau})_l dT + mL_{\text{vap}}$$

avec  $T_1 = 250\text{K}$  et  $T_2 = 373\text{K}$

$$\Delta H_{250 \rightarrow 373} = mC_p(\text{eau})_s(T_{\text{fus}} - T_1) + mL_{\text{fus}} + mC_p(\text{eau})_l(T_{\text{vap}} - T_{\text{fus}}) + mL_{\text{vap}}$$

$$\Delta H_{250 \rightarrow 373} = 1\text{g} \times 2,1(\text{JK}^{-1}\text{g}^{-1})(273\text{K} - 250\text{K}) + 1\text{g} \times 334,4(\text{Jg}^{-1}) + 1\text{g} \times 4,18(\text{JK}^{-1}\text{g}^{-1})(373\text{K} - 273\text{K}) + 1\text{g} \times 2253,02(\text{Jg}^{-1})$$

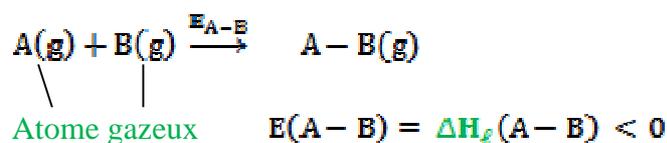
$$\Delta H_{250 \rightarrow 373} = 48,3\text{J} + 334,4\text{J} + 418\text{J} + 2253,02\text{J}$$

$$\Delta H_{250 \rightarrow 373} = 3053,72\text{J} > 0 \Rightarrow \text{Transformation endothermique}$$

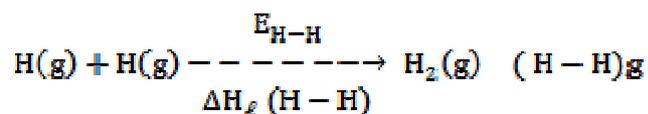
### III-6- Energie ou enthalpie de liaison :

**III-6-1- Définition :** c'est l'énergie libérée ( $\Delta H_f < 0$ ) au cours de formation d'une liaison covalente à partir de deux atomes supposés libres et à l'état gazeux

### III-6-2- Molécules diatomique :



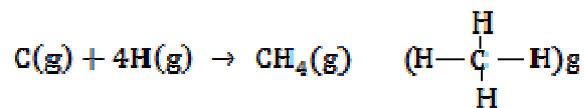
**Exemple :**



$$E(\text{H} - \text{H}) = \Delta H_f(\text{H} - \text{H}) = -423\text{KJmol}^{-1} < 0$$

**III-6-3- Molécules polyatomique :** les tables thermodynamiques donnent les valeurs moyennes des enthalpies de formation de différentes liaisons

**Exemple :**



Il y a formation de 4 liaisons C—H

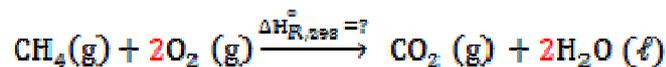
**III-6-4- Energie de dissociation :**



$$\Delta H_{\text{diss}}(\text{A}-\text{B}) > 0$$

$$E(\text{A}-\text{B}) \text{ ou } \Delta H_f(\text{A}-\text{B}) = -\Delta H_{\text{diss}}(\text{A}-\text{B})$$

**Exemple :**

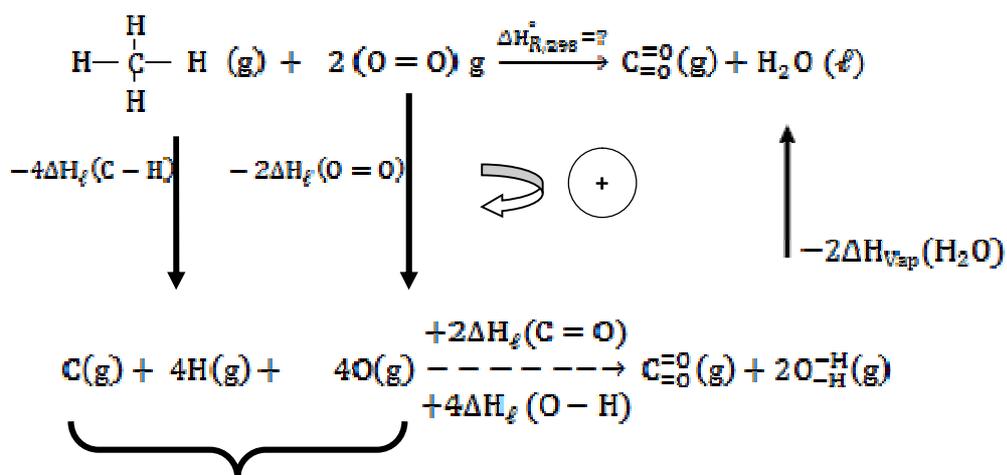


- Déterminer l'enthalpie de la réaction à 298K

On donne :

$$L_{\text{vap}}(\text{H}_2\text{O}) \ell = 44,1 \text{ KJ/mol}$$

Liaison	C-H	O=O	C=O	O-H
$\Delta H_f(\text{KJ/mol})$	-415	-464	-724	-463



*Atomes libres à l'état gazeux*

$$\Delta H_{R,298}^{\circ} - [-4\Delta H_f (C-H) - 2\Delta H_f (O=O)] - 2\Delta H_f (C=O) - 4\Delta H_f (O-H) - (-2L_{vap} (H_2O)\ell) = 0$$

$$\Delta H_{R,298}^{\circ} = -4\Delta H_f (C-H) - 2\Delta H_f (O=O) + 2\Delta H_f (C=O) + 4\Delta H_f (O-H) - 2L_{vap} (H_2O)\ell$$

$$\Delta H_{R,298}^{\circ} = -800 \text{KJoul} < 0 \Rightarrow \text{réaction exothermique}$$

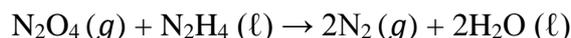
## Exercices

### Exercice 1 :

1- Ecrire la réaction de formation de  $N_2O_4(g)$  à partir de ses éléments simples pris à l'état standard.

2- Déduire la valeur de l'enthalpie standard de cette réaction,  $\Delta H_R^\circ(298K)$

3- En appliquant la loi de Hess, calculer l'enthalpie standard  $\Delta H_R^\circ(298K)$  de la réaction suivante réalisée à  $T=298 K$



4- Retrouver la valeur de  $\Delta H_R^\circ(298K)$  à partir du cycle de Hess construit en considérant les données des réactions suivantes réalisées à  $T=298K$

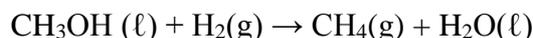


**On donne :**

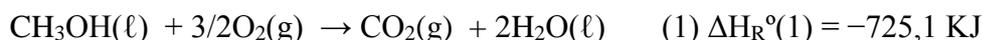
	$N_2O_4(g)$	$H_2O(l)$	$N_2H_4(l)$
$\Delta H_{\text{Formation}}^\circ(298K)$ en KJ/mol	9,16	-285,2	50,6

### Exercice 2 :

On considère la réaction suivante :



1- Calculer l'enthalpie  $\Delta H_R^\circ(298K)$  de cette réaction connaissant les enthalpies des réactions de combustion des réactifs et des produits:



2- Calculer l'enthalpie standard de cette réaction à la température  $T= 63^\circ C$  ( $\Delta H_R^\circ(63^\circ C)= ?$ )

3- Calculer l'enthalpie standard de cette réaction à la température de  $65^\circ C$  ( $\Delta H_R^\circ(65^\circ C)= ?$ )

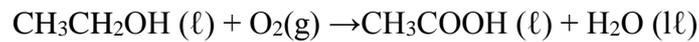
**On donne :**

	$CH_4(g)$	$H_2O(l)$	$H_2(g)$	$CH_3OH(l)$	$CH_3OH(g)$
$\Delta H_{\text{Formation}}^\circ(298K)$ en KJ/mol	-74,4	-285,2	-	-238,6	-201,1
$C_p$ en $J.K^{-1}.mol^{-1}$	35,3	75,2	27,8	81,6	43,89

\*  $\Delta H_{\text{vap}}(\text{CH}_3\text{OH})_{\ell}$  à 64°C est 35,4 KJ/mol

**Exercice 3 :**

On se propose de déterminer la variation d'enthalpie standard de la réaction de conversion de l'éthanol en acide acétique en appliquant diverses méthodes de calcul des enthalpies de réaction :



1- Calculer la variation d'enthalpie standard de la réaction à 298 K à partir des :

**a-** Enthalpies standard de combustion des réactifs et des produits,

**b-** Enthalpies standard de formation des réactifs et des produits,

**c-** Enthalpies standard de liaisons.

2- Comparer les valeurs trouvées et commenter les différences observées

**Données :**

- Enthalpies standard de formation à 298K (en kJ.mol<sup>-1</sup>)

$\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_{\ell} = -277,7$  ;  $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{COOH})_{\ell} = -484,5$  et  $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})_{\ell} = -285,2$ .

- Enthalpies standard de combustion à 298 K (en kJ)

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} (\ell) + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{CO}_2 (\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O} (\ell)$  (1)  $\Delta H_R^\circ(1) = -1368$ .

$\text{CH}_3\text{COOH} (\ell) + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{CO}_2 (\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} (\ell)$  (2)  $\Delta H_R^\circ(2) = -875$ .

- Enthalpies standard de liaison à 298 K (en kJ.mol<sup>-1</sup>)

$\Delta H_{\ell}^\circ(\text{C-H}) = -415$  ;  $\Delta H_{\ell}^\circ(\text{O=O}) = -464$  ;  $\Delta H_{\ell}^\circ(\text{O-H}) = -463$  ;  $\Delta H_{\ell}^\circ(\text{C=O}) = -724$

$\Delta H_{\ell}^\circ(\text{C-C}) = -344$  et  $\Delta H_{\ell}^\circ(\text{C-O}) = -350$ .

- Chaleurs latentes de vaporisation (en kJ.mol<sup>-1</sup>)

$\Delta H_{\text{vap}}^\circ(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_{\ell} = 37,4$  à  $T_{\text{vap}} = 78,3^\circ\text{C}$  ;  $\Delta H_{\text{vap}}^\circ(\text{CH}_3\text{COOH})_{\ell} = 24,7$  à  $T_{\text{vap}} = 118^\circ\text{C}$  et

$\Delta H_{\text{vap}}^\circ(\text{H}_2\text{O})_{\ell} = 44,1$  à  $T_{\text{vap}} = 100^\circ\text{C}$ .

- Capacités calorifiques molaires à pression constante  $C_p$  (J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>)

$C_p(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_{\ell} = 111,46$  ;  $C_p(\text{CH}_3\text{COOH})_{\ell} = 123,4$  et  $C_p(\text{H}_2\text{O})_{\ell} = 75,2$

**Exercice 4 :**

On considère la réaction de combustion de l'éthanethiol  $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$  liquide à 298K et 1bar :



1- Calculer l'enthalpie standard de cette réaction à 298K.

2- Ecrire la réaction de formation de  $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}(\text{g})$  à partir de ses éléments simples pris à l'état standard.

**a-**Déterminer l'enthalpie standard de formation de l'éthanethiol à l'état gazeux à 298 K à partir des enthalpies de liaison.

**b-** Déduire l'enthalpie standard de vaporisation de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>S ( $\Delta H_{\text{vap}}^\circ(\text{C}_2\text{H}_6\text{S})_\ell = ?$ ).

**3-** Calculer l'enthalpie standard de la réaction de combustion à 600K ( $\Delta H_{\text{comb}}^\circ(600\text{K})$ ) sachant qu'à cette température tous les constituants sont à l'état gazeux.

**4-** Calculer l'énergie interne standard de la réaction à 600K ( $\Delta U_{\text{comb}}(600\text{K})$ ).

**Données :**

- Enthalpies standard de formation à 298K (en KJ.mol<sup>-1</sup>):

$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_6\text{S})_\ell = -73,7; \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2)_g = -393,5; \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})_\ell = -285,2 \text{ et } \Delta H_f^\circ(\text{SO}_2)_g = -298,9$$

- Enthalpie standard de vaporisation (en KJ.mol<sup>-1</sup>):

$$\Delta H_{\text{vap}}^\circ(\text{H}_2\text{O})_\ell = 44,1 \text{ à } T_{\text{vap}} = 100^\circ\text{C}.$$

- Enthalpies standard de sublimation à 298K (en KJ.mol<sup>-1</sup>):

$$\Delta H_{\text{sub}}^\circ(\text{C})_s = 717 \text{ et } \Delta H_{\text{sub}}^\circ(\text{S})_s = 277$$

- Enthalpies standard de liaison à 298K (en KJ.mol<sup>-1</sup>):

$$\Delta H_\ell^\circ(\text{H-H}) = -436; \Delta H_\ell^\circ(\text{S-H}) = -347; \Delta H_\ell^\circ(\text{C-S}) = -300; \Delta H_\ell^\circ(\text{C-H}) = -415 \text{ et } \Delta H_\ell^\circ(\text{C-C}) = -344$$

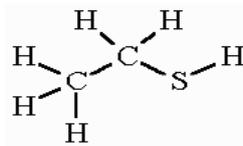
- Capacités calorifiques molaires à pression constante Cp (J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>)

$$C_p(\text{C}_2\text{H}_6\text{S})_g = 74,4; C_p(\text{O}_2)_g = 29,4; C_p(\text{H}_2\text{O})_g = 33,6; C_p(\text{H}_2\text{O})_\ell = 75,2; C_p(\text{SO}_2)_g = 39,9$$

$$C_p(\text{CO}_2) = 37,1$$

- Constante des gaz parfaits : R = 8,314 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>.

- Formule développée de l'éthanethiol :



## **Chapitre IV :**

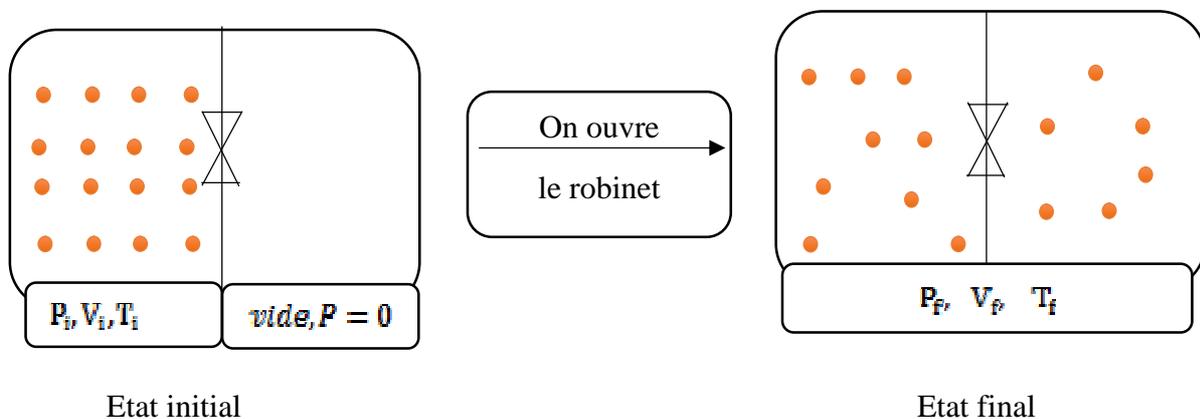
Le 2<sup>eme</sup> principe de la thermodynamique.

Chapitre IV :Le 2<sup>ème</sup> principe de la thermodynamique

**IV-1- Insuffisance du 1<sup>er</sup> principe** : le 1<sup>er</sup> principe permet de faire le bilan d'énergie des systèmes, sans imposer de conditions sur les types d'échanges possibles. Ce bilan ne donne aucun renseignement sur le **sens d'évolution d'un système thermodynamique**, donc il a fallu introduire un 2<sup>em</sup> principe appelé **principe d'évolution**, ce principe introduit **une nouvelle fonction d'état** appelé **Entropie (S)**.

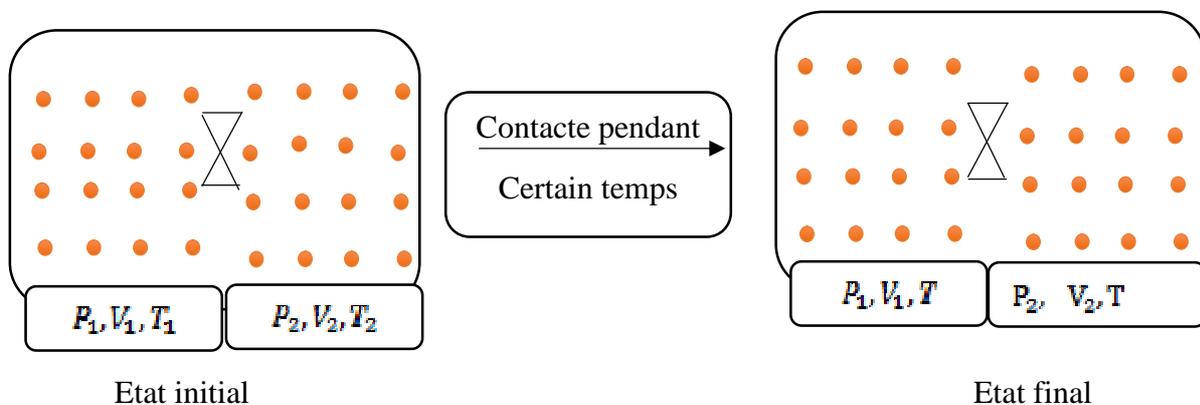
**IV-2- Transformations irréversibles** : elles se déroulent dans un seul sens

\* *Détente spontanée d'un gaz :*



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  $\Rightarrow$  **détente spontanée et irréversible**.

\* *Transfert de chaleur entre deux systèmes :*



$$\text{avec } P_1 = P_2$$

$$V_1 = V_2$$

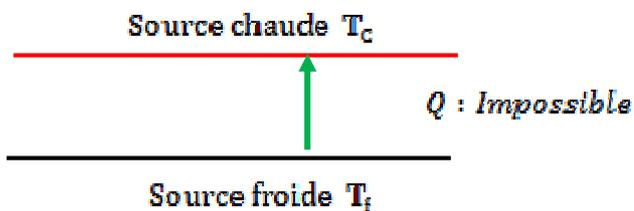
$$T_2 > T_1$$

Au bout d'un certain temps, les deux températures sont égales. Cette transformation est **irréversible**, la chaleur passe du chaud vers le froid.

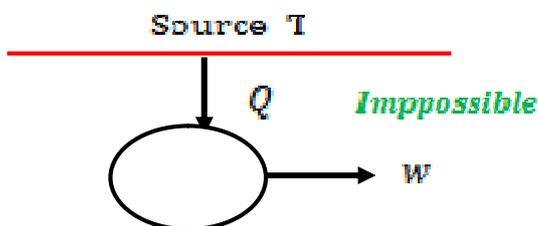
### IV-3- Enonces historiques du 2<sup>ème</sup> principe :

#### IV-3-1- Enonce de Clausius :

Une quantité de chaleur ne peut jamais être transformée spontanément d'une source froide vers une source chaude.



**IV-3-2- Enonce de Kelvin :** il est impossible de prélever une quantité de chaleur  $Q$  d'une source d'énergie et de la transformer entièrement en travail.



**IV-4- Cycle de Carnot :** est un cycle idéal, constitué de quatre transformations (2 isothermes et 2 adiabatiques)

✓ (1)→(2) : Compression isotherme réversible

Avec  $T_1=T_2=T_f$  (température de la source froide)

✓ (2)→(3) : Compression adiabatique réversible

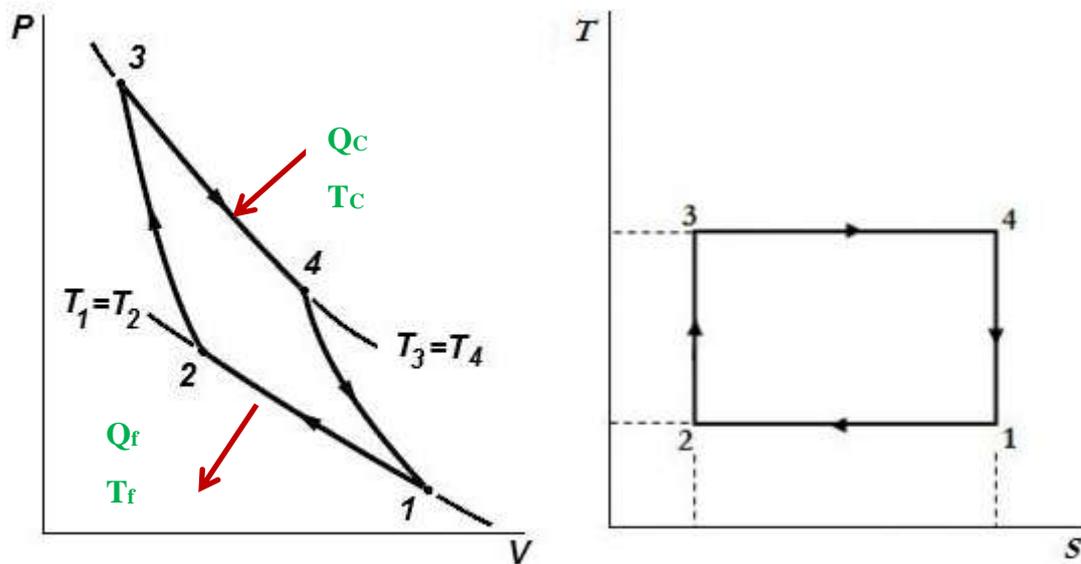
✓ (3)→(4) : Détente isotherme réversible

Avec  $T_3=T_4=T_c$  (température de la source chaude)

✓ (4)→(1) : Détente adiabatique réversible

$Q_c$  : Quantité de chaleur reçue par le cycle

$Q_f$  : Quantité de chaleur cédée par le cycle



**1/** (1)  $\xrightarrow{dT=0}$  (2)

$$w_{1-2} = -nRT_f \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT_f \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$

*compression*  $V_1 > V_2$

$$\Delta U_{1-2} = nC_v(T_2 - T_1) = 0 \text{ puisque } T_1 = T_2$$

$$\Delta U_{1-2} = W_{1-2} + Q_{1-2} = 0 \Rightarrow Q_{1-2} = -W_{1-2}$$

$$Q_{1-2} = nRT_f \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT_f \ln \frac{V_2}{V_1} < 0 \quad (V_2 < V_1)$$

**2/** (2)  $\xrightarrow{Q=0}$  (3) Adiabatique  $\Rightarrow Q_{2-3} = 0$

$$\Delta U_{2-3} = W_{2-3} = nC_v(T_3 - T_2) = n \frac{R}{\gamma - 1} (T_c - T_f)$$

$$\Delta U_{2-3} = W_{2-3} = \frac{n R}{\gamma - 1} (T_c - T_f) > 0 \quad (T_c > T_f)$$

**3/** (3)  $\xrightarrow{dT=0}$  (4)

$$w_{3-4} = -nRT_c \ln \frac{V_4}{V_3} = -nRT_c \ln \frac{V_4}{V_3} < 0 \quad (V_4 > V_3)$$

$$\Delta U_{3-4} = W_{3-4} + Q_{3-4} = 0 \Rightarrow Q_{3-4} = -W_{3-4}$$

$$Q_{3-4} = nRT_3 \ln \frac{V_4}{V_3} = nRT_C \ln \frac{V_4}{V_3} > 0 \quad (V_4 < V_3)$$

$$4/ (4) \xrightarrow{Q=0} (1) \text{ Adiabatique} \Rightarrow Q_{4-1} = 0$$

$$\Delta U_{4-1} = W_{4-1} = n \frac{R}{\gamma - 1} (T_1 - T_4)$$

$$\Delta U_{4-1} = W_{4-1} = \frac{n R}{\gamma - 1} (T_f - T_C) < 0 \quad (T_C > T_f)$$

Le travail du cycle :

$$W_{\text{Cycle}} = W_{1-2} + W_{2-3} + W_{3-4} + W_{4-1}$$

$$W_{\text{Cycle}} = -nRT_f \ln \frac{V_2}{V_1} + \frac{n R}{\gamma - 1} (T_C - T_f) - nRT_C \ln \frac{V_4}{V_3} + \frac{n R}{\gamma - 1} (T_f - T_C)$$

$$W_{\text{Cycle}} = -nR(T_f \ln \frac{V_2}{V_1} + T_C \ln \frac{V_4}{V_3})$$

On a les deux adiabatiques :

$$(2) \xrightarrow{Q=0} (3)$$

$$T_2 V_2^{\gamma-1} = T_3 V_3^{\gamma-1} \quad \text{avec} \quad T_1 = T_2 = T_f \quad \text{et} \quad T_3 = T_4 = T_C$$

$$T_f V_2^{\gamma-1} = T_C V_3^{\gamma-1} \quad \rightarrow (1)$$

$$(4) \xrightarrow{Q=0} (1)$$

$$T_4 V_4^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}$$

$$T_C V_4^{\gamma-1} = T_f V_1^{\gamma-1}$$

$$T_f V_1^{\gamma-1} = T_C V_4^{\gamma-1} \quad \rightarrow (2)$$

$$\frac{(1)}{(2)} \Leftrightarrow \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\gamma-1}$$

$$\Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

$$W_{\text{Cycle}} = -nR \left( T_f \ln \frac{V_2}{V_1} - T_c \ln \frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$W_{\text{Cycle}} = nR (T_c - T_f) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

avec  $V_2 < V_1$

et  $T_c > T_f \Rightarrow W_{\text{Cycle}} < 0$ , le cycle de Carnot est un cycle moteur (un cycle qui fournit du travail)

$$\Delta U_{\text{Cycle}} = \Delta U_{1-2} + \Delta U_{2-3} + \Delta U_{3-4} + \Delta U_{4-1} = 0$$

$$\Delta U_{\text{Cycle}} = Q_{\text{Cycle}} + W_{\text{Cycle}} = 0$$

$$\Rightarrow Q_{\text{Cycle}} = -W_{\text{Cycle}} = -nR (T_c - T_f) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

**Notion de rendement** : on définit le rendement :

$$\rho = \frac{|W_{\text{Cycle}}|}{Q_{\text{reçue}}} \quad \text{avec } Q_{\text{reçue}} > 0$$

$$Q_{\text{reçue}} = Q_{3-4}$$

$$W_{\text{Cycle}} = -Q_{\text{Cycle}} = -(Q_{1-2} + Q_{2-3} + Q_{3-4} + Q_{4-1})$$

$$Q_{2-3} = Q_{4-1} = 0 \quad (\text{transformation adiabatique})$$

$$W_{\text{Cycle}} = -(Q_{1-2} + Q_{3-4})$$

$$\rho = \frac{|W_{\text{Cycle}}|}{Q_{\text{reçue}}} = \frac{Q_{1-2} + Q_{3-4}}{Q_{3-4}}$$

$$\rho = \frac{|W_{\text{Cycle}}|}{Q_{\text{reçue}}} = 1 + \frac{Q_{1-2}}{Q_{3-4}} = 1 + \frac{Q_f}{Q_c}$$

Ou bien :

$$\rho = 1 + \frac{nRT_f \ln \frac{V_2}{V_1}}{nRT_c \ln \frac{V_4}{V_3}}, \quad \text{avec } \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

$$\rho = 1 - \frac{T_f \ln \frac{V_2}{V_1}}{T_c \ln \frac{V_3}{V_4}}$$

$$\rho = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

Le rendement de cycle de Carnot ne dépend que de la température de la source froide et de la température de la source chaude.

**Remarque :** à partir des relations précédentes on obtient la relation :

$$\rho = 1 + \frac{Q_f}{Q_c} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

$$\frac{Q_f}{Q_c} + \frac{T_f}{T_c} = 0 \Leftrightarrow \frac{Q_f T_c + Q_c T_f}{Q_c T_c} = 0$$

$$Q_f T_c + Q_c T_f = 0$$

$$(Q_f T_c + Q_c T_f = 0) \times \frac{1}{T_f T_c}$$

$$\frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} = 0 \Rightarrow \text{Relation de Clausius}$$

#### **IV-5- Enoncé du 2<sup>ème</sup> Principe :**

**IV-5-1- Notion d'entropie S :** pour tout système fermé, il existe une nouvelle fonction d'état S appelée **Entropie**.

\* S est une fonction d'état qui dépend de T et de P, elle s'exprime en JK<sup>-1</sup>.

\* pour une transformation infinitésimale, la variation d'entropie dS s'écrit :

$$dS = \delta S_{\text{interne}} + \delta S_{\text{échangée}}$$

Avec :

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

**$\delta S_{\text{échangée}}$**  : Variation d'entropie **échangée**, entre le système et le milieu extérieur, due aux échanges de chaleur  **$\delta Q$** .

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

$T_{\text{ext}}$  : est la température du milieu extérieur

Donc :

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{échangée}}}{T_{\text{ext}}} + \delta S_{\text{interne}}$$

$\delta S_{\text{interne}} = 0 \text{ JK}^{-1}$  : Pour une transformation **réversible** (le système est à tout instant en équilibre).

$\delta S_{\text{interne}} > 0$  : Pour une transformation **irréversible** (il y a création d'entropie)

#### IV-5-2- Calcul des variations d'entropie :

$$\Delta S_{i \rightarrow f} = \int_{(i)}^{(f)} dS = \int_{(i)}^{(f)} \delta S_{\text{interne}} + \int_{(i)}^{(f)} \delta S_{\text{échangé}}$$

$$\Delta S_{i \rightarrow f} = \int_{(i)}^{(f)} \delta S_{\text{interne}} + \int_{(i)}^{(f)} \frac{\delta Q_{\text{échangé}}}{T}$$

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

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

#### IV-5-2-1- Transformations réversibles :

réversible  $\Rightarrow \delta S_{\text{interne}} = 0 \text{ JK}^{-1}$

$$\Delta S_{i \rightarrow f} = \int_{(i)}^{(f)} dS = \int_{(i)}^{(f)} \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T}$$

$$\Delta S_{i \rightarrow f} = \Delta S_{\text{rév}} = \int_{(i)}^{(f)} \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T}$$

#### IV-5-2-2- Transformations irréversibles :

irréversible  $\Rightarrow \delta S_{\text{interne}} > 0 \text{ JK}^{-1}$

$$dS = \delta S_{\text{interne}} + \delta S_{\text{échangée}}$$

$$\Delta S_{i \rightarrow f} = \int_{(i)}^{(f)} dS = \int_{(i)}^{(f)} \delta S_{\text{interne}} + \int_{(i)}^{(f)} \delta S_{\text{échangé}}$$

$$\Delta S_{i \rightarrow f} = \int_{(i)}^{(f)} \delta S_{\text{interne}} + \int_{(i)}^{(f)} \frac{\delta Q_{\text{irrève}}}{T}$$

$$\text{puisque } \delta S_{\text{interne}} > 0 \Rightarrow \Delta S_{i \rightarrow f} > \int_{(i)}^{(f)} \frac{\delta Q_{\text{irrève}}}{T}$$

L'entropie est une fonction d'état, elle dépend seulement de l'état initial et de l'état final, elle est indépendante du chemin suivi réversible ou irréversible.

$$\Delta S_{i \rightarrow f} = S_f - S_i = \int_{(i)}^{(f)} \frac{\delta Q_{\text{réve}}}{T} = \int_{(i)}^{(f)} \delta S_{\text{interne}} + \int_{(i)}^{(f)} \frac{\delta Q_{\text{irrève}}}{T}$$

### IV-5-2-3- Les transformations d'un gaz parfait :

#### **a- Transformation adiabatique réversible :**

Etat initial	$\xrightarrow{\text{Adiabatique } (Q=0)}$	Etat final
$n$		$n$
$P_i$		$P_f$
$T_i$		$T_f$
$V_i$		$V_f$

$$\text{Adiabatique} \Rightarrow \delta Q = 0$$

$$\text{réversible} \Rightarrow \delta S_{\text{interne}} = 0$$

$$dS = \delta S_{\text{interne}} + \delta S_{\text{échangées}}$$

$$dS = \delta S_{\text{échangé}} = \frac{\delta Q_{\text{échangé}}}{T}$$

$$\Delta S_{i \rightarrow f} = S_f - S_i = \int_{(i)}^{(f)} \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{adiabatique} \Rightarrow \delta Q = 0)$$

$$\Delta S_{i \rightarrow f} = S_f - S_i = 0 \text{ JK}^{-1} \Rightarrow S = \text{constante}$$

**b- Transformation isotherme réversible :**Etat initial  $\xrightarrow{dT=0}$  Etat final

$$n \qquad \qquad n$$

$$P_i \qquad \qquad P_f$$

$$T_i \qquad \qquad T_f = T_i = \text{cste}$$

$$V_i \qquad \qquad V_f$$

$$\text{Isotherme} \Rightarrow T_i = T_f = T = \text{cste}$$

$$\text{réversible} \Rightarrow \delta S_{\text{interne}} = 0$$

$$\Delta S_{i \rightarrow f} = \int_{(i)}^{(f)} \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T}$$

$$\text{Selon le 1<sup>er</sup> principe: } dU = \delta Q + \delta W$$

$$\delta Q = dU - \delta W$$

$$\text{On sait que: } dU = nC_v dT = 0 \quad (T_i = T_f = T = \text{cste} \Rightarrow dT = 0)$$

$$\Rightarrow \delta Q = -\delta W$$

$$\delta W = -P_{\text{ext}} dV \quad (\text{réversible} \Rightarrow P_{\text{ext}} = P_{G.P} = P)$$

$$\delta W = -P dV$$

$$\Delta S_{i \rightarrow f} = \int_{(i)}^{(f)} \frac{\delta Q}{T} = \int_{(i)}^{(f)} \frac{-\delta W}{T}$$

$$\Delta S_{i \rightarrow f} = \int_{(i)}^{(f)} \frac{P dV}{T}$$

$$\text{La loi des gaz parfaits: } PV = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{V}$$

$$\Delta S_{i \rightarrow f} = \int_{(i)}^{(f)} \frac{nRT}{V} \times \frac{dV}{T} \quad (T = \text{cste})$$

$$\Delta S_{i \rightarrow f} = nR \int_{(i)}^{(f)} \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S_{i \rightarrow f} = nR \ln \frac{V_f}{V_i} = nR \ln \frac{P_i}{P_f}$$

**c- Transformation isochore réversible :**Etat initial  $\xrightarrow{dV=0}$  Etat final

$$n \qquad \qquad n$$

$$P_i \qquad \qquad P_f$$

$$T_i \qquad \qquad T_f$$

$$V_i \qquad \qquad V_f = V_i = \text{cste}$$

$$\text{Isochore} \Rightarrow dV = 0, \quad \delta W = -P_{\text{ext}}dV = 0$$

$$\text{réversible} \Rightarrow \delta S_{\text{interne}} = 0$$

$$dS = \delta S_{\text{échangé}} = \frac{\delta Q_{\text{échangé}}}{T}$$

$$dU = \delta Q + \delta W \text{ avec } \delta W = 0$$

$$dU = \delta Q = nC_V dT \Rightarrow dS = nC_V \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_{i \rightarrow f} = \int_{(i)}^{(f)} nC_V \frac{dT}{T}$$

$$\text{Si } C_V \text{ est constante entre } T_i \text{ et } T_f \Rightarrow \Delta S_{i \rightarrow f} = nC_V \ln \frac{T_f}{T_i}$$

**d- Transformation isobare réversible :**Etat initial  $\xrightarrow{dP=0}$  Etat final

$$n \qquad \qquad n$$

$$P_i \qquad \qquad P_f = P_i = \text{cste}$$

$$T_i \qquad \qquad T_f$$

$$V_i \qquad \qquad V_f$$

$$\text{Isobare} \Rightarrow dP = 0, \quad \delta Q_{i \rightarrow f} = Q_p = \Delta H_{i \rightarrow f}$$

$$\text{donc } \delta Q = dH = nC_p dT$$

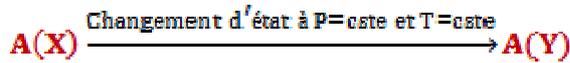
$$\text{réversible} \Rightarrow \delta S_{\text{interne}} = 0$$

$$dS = \delta S_{\text{échangé}} = \frac{\delta Q}{T} = nC_p \frac{dT}{T}$$

Si  $C_p$  est constante entre  $T_i$  et  $T_f \Rightarrow \Delta S_{i \rightarrow f} = nC_p \ln \frac{T_f}{T_i}$

**IV-5-2-4-Variation d'entropie lors de changement d'état physique :**

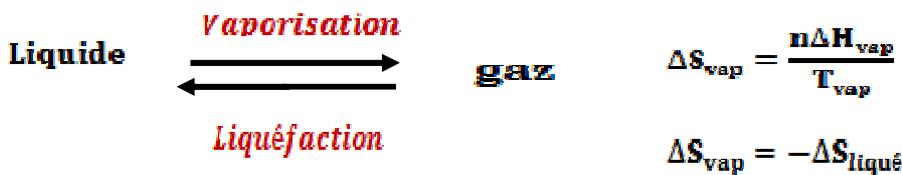
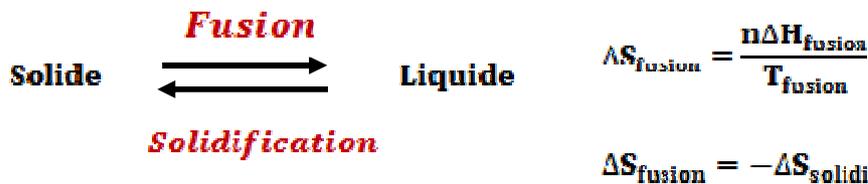
Soit la réaction de changement d'état physique (de l'état X à l'état Y)



$$\Delta S_R = \Delta S_{\text{trans}} = \frac{n\Delta H_{\text{trans}}}{T_{\text{trans}}}$$

$\Delta H_{\text{trans}}$  : Enthalpie molaire de la transformation de changement d'état ou la chaleur latente molaire de changement d'état à P = cste

$T_{\text{trans}}$  : La température de transformation à laquelle les deux états sont en équilibre



**IV-5-2-5- Système isolé :** un système isolé pas d'échange d'énergie avec le milieu extérieure

( $\delta Q = 0$  et  $\delta W = 0$ )

$$\left. \begin{array}{l} \delta Q = 0 \\ \delta W = 0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} * \text{ Transformation réversible } \Rightarrow \delta S_{\text{int}} = 0 \\ \text{donc } dS = \delta S_{\text{echang}} = \frac{\delta Q}{T} = 0 \\ * \text{ Transformation irréversible } \Rightarrow \delta S_{\text{int}} > 0 \\ \text{donc } dS > 0 \end{array}$$

l'univers = système + milieu extérieur

L'univers est un système isolé  $\Rightarrow$   $\left\{ \begin{array}{l} * \text{Transformation réversible: l'entropie de l'univers reste constant (dS = 0)} \\ * \text{Transformation irréversible: l'entropie de l'univers augmente (dS > 0)} \end{array} \right.$

Dans un système isolé, un phénomène **spontané** ou **irréversible** s'accompagne toujours d'une augmentation de **l'entropie** et se poursuit jusqu'à l'équilibre ou l'entropie est **maximum**

### IV-5-3- Interprétation microscopique de l'entropie :

L'entropie est liée à la notion du désordre moléculaire.

L'entropie  $S$  = mesure du désordre à l'échelle moléculaire

Un état macroscopique défini par les variables (**P, T, n**) correspond à un très grand nombre d'état microscopique  $\Omega$  dans chacun des quels les molécules ont des positions et des vitesses déterminées. Boltzman exprime l'entropie sous la forme :

$$S = K \ln \Omega$$

$$\text{avec } K = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \quad (\text{constante de Boltzman})$$

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-6-Troisième principe de la thermodynamique (entropie des corps purs à zero K)

**IV-6-1- Enoncé** : au zéro absolu (0 K), tous les constituants de n'importe quel système sont solides. Dans le cas d'un corps pur, il ne lui correspond qu'un seul arrangement ou état microscopique (**ordre parfait**)

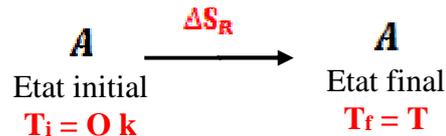
$$\Omega = 1 \Rightarrow S^{\circ}(OK) = K \ln \Omega = K \ln 1$$

$$S^{\circ}(OK) = 0 \text{ J K}^{-1}$$

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

**IV-6-2- Entropie molaire standard** : à l'état standard, l'entropie molaire absolu (standard) est notée  $S_T^\circ$ , il est donné en  $J K^{-1} mol^{-1}$

L'entropie absolue d'un composé **A** à la température **T** est la variation de son entropie entre **0 kelvin** et la température **T**.



$$\Delta S_R = S_f - S_i = S_T^\circ(\mathbf{A}) - S_{0k}^\circ(\mathbf{A}) \quad \text{avec } S_{0k}^\circ(\mathbf{A}) = 0$$

$$\Delta S_R^\circ = S_T^\circ(\mathbf{A})$$

$S_{0k}^\circ$  : Entropie molaire absolu à zéro kelvin

$S_T^\circ(\mathbf{A})$  : Entropie molaire absolu à la température **T**

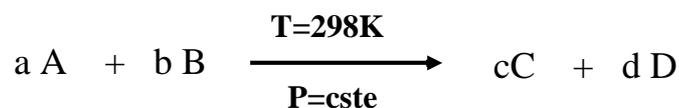
**Remarque** :  $S^\circ(\text{gaz}) > S^\circ(\text{liquide}) > S^\circ(\text{solide})$

Les  $S^\circ$  des corps simples ne sont pas nulles

### **IV-6-3- Calcul de la variation d'entropie standard d'une réaction à T=cste**

#### **a-Calcul des $\Delta S_R^\circ$ à partir des entropies absolues**

Soit la réaction suivante:



$$\Delta S_R^\circ(298K) = [cS_{298}^\circ(\mathbf{C}) + dS_{298}^\circ(\mathbf{D})] - [aS_{298}^\circ(\mathbf{A}) + bS_{298}^\circ(\mathbf{B})]$$

$$\Delta S_{R,298}^\circ = \sum_{i=1}^n \nu_i S_{298}^\circ(\text{produit}) - \sum_{j=1}^n \nu_j S_{298}^\circ(\text{réactif})$$

$\Delta S_{R,298}^\circ$  s'exprime en  $J K^{-1}$

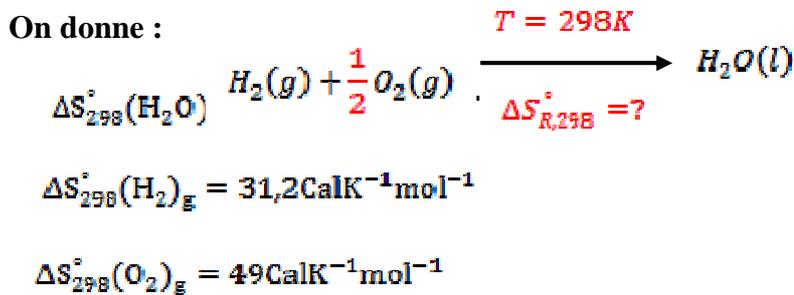
**b-Calcul de  $\Delta S_R^\circ$  à des entropies standard de formation**

$$\Delta S_{R,298}^\circ = [c\Delta S_{f,298}^\circ(\text{C}) + d\Delta S_{f,298}^\circ(\text{D})] - [a\Delta S_{f,298}^\circ(\text{A}) + c\Delta S_{f,298}^\circ(\text{B})]$$

$$\Delta S_{R,298}^\circ = \sum_{i=1}^n \nu_i \Delta S_{f,298}^\circ(\text{produit}) - \sum_{j=1}^n \nu_j \Delta S_{f,298}^\circ(\text{réactif})$$

$\Delta S_f^\circ$  : Entropie standard de formation d'un composé à 298K est la variation d'entropie absolue accompagnant à cette température la formation d'une mole de ce composé à partir des corps simple pris dans leurs états standards.

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



**Solution :**

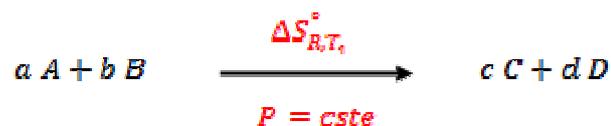
$$\Delta S_{R,298}^\circ = 1 \text{ mol } S_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O})_l - \left[ 1 \text{ mol } S_{298}^\circ(\text{H}_2)_\text{g} + \frac{1}{2} \text{ mol } S_{298}^\circ(\text{O}_2)_\text{g} \right]$$

$$\Delta S_{R,298}^\circ = -10,6 \text{ CalK}^{-1} < 0$$

On passe d'un état initial désordonné (gaz) vers un état final moins désordonné (liquide)

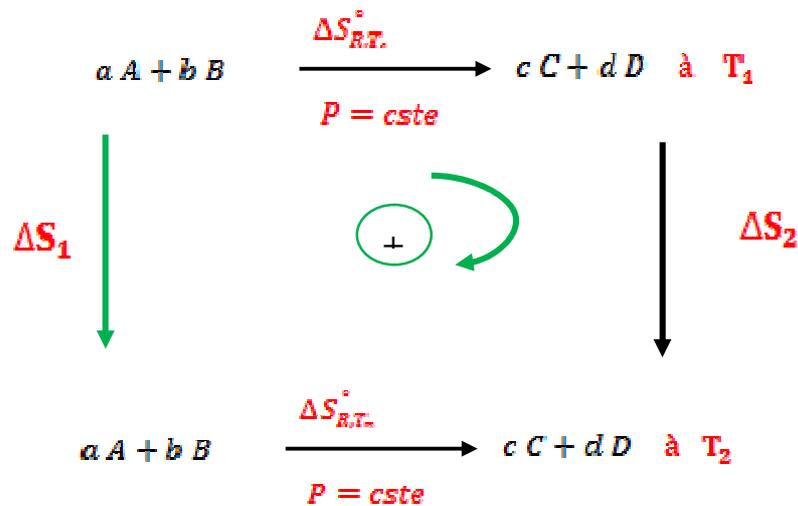
$$\Delta S_R^\circ = S_f - S_i = S_l - S_g < 0$$

La réaction se fait dans le sens 1

**IV-6-4- Influence de la température sur les entropies de réaction**

Considérons la réaction générale suivante réalisée à P = constante

On veut calculer la variation de l'entropie de cette même réaction à la température  $T_2$  ( $T_2 \neq T_1$ )



$$\Delta S_{R,T_1}^{\circ} + \Delta S_2 - \Delta S_1 - \Delta S_{R,T_2}^{\circ} = 0$$

$$\Delta S_{R,T_2}^{\circ} = \Delta S_{R,T_1}^{\circ} + \Delta S_2 - \Delta S_1$$

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_2} [aC_p(A) + bC_p(B)] \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_2 = \int_{T_1}^{T_2} [cC_p(C) + dC_p(D)] \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_{R,T_2}^{\circ} = \Delta S_{R,T_1}^{\circ} + \int_{T_1}^{T_2} [(cC_p(C) + dC_p(D)) - (aC_p(A) + bC_p(B))] \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_{R,T_2}^{\circ} = \Delta S_{R,T_1}^{\circ} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p \frac{dT}{T}$$

Avec

$$\Delta C_p = \sum_{i=1}^n \nu_i C_p(\text{produit}) - \sum_{j=1}^n \nu_j C_p(\text{réactif})$$

Si  $\Delta C_p$  est constant dans  $[T_1 - T_2]$

$$\Delta S_{R,T_2}^{\circ} = \Delta S_{R,T_1}^{\circ} + \Delta C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

**IV-6-5- Spontanéité des réactions chimiques :**

On sait que  $dS = \delta S_{\text{échangé}} + \delta S_{\text{inte}}$

- **Transformation spontanée ou irréversible  $\Rightarrow \delta S_{\text{inte}} > 0$**

Pour une réaction à pression et température constantes :

$$Q_{\text{échangé}} = Q_p = \Delta H$$

$$dS = \delta S_{\text{échangé}} + \delta S_{\text{inte}}$$

$$\Rightarrow dS > \delta S_{\text{échangé}}$$

$$dS > \frac{\delta Q_{\text{échangé}}}{T}$$

$$\Delta S > \frac{Q_{\text{échangé}}}{T}$$

$$\Delta S > \frac{\Delta H}{T}$$

$$T \Delta S > \Delta H$$

$$T \Delta S - \Delta H > 0$$

$$\Delta H - T \Delta S < 0 \text{ nouvelle fonction d'état}$$

Pour simplifier l'étude de la variation totale d'entropie, il faut introduire une nouvelle fonction d'état  $\Rightarrow$  Enthalpie libre G ou énergie de Gibbs

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

$\Delta G < 0$  : Le système évolue spontanément (transformation possible) (1)  $\rightarrow$  (2)

$\Delta G = 0$  : Le système est en état d'équilibre thermodynamique  $\rightleftharpoons$

$\Delta G > 0$  : Le système ne peut plus évoluer spontanément dans le sens considéré pour la transformation sans apport d'énergie de l'extérieur.

**IV-6-6- Détermination d'enthalpie libre d'une réaction chimique :**

- A partir des valeurs d'enthalpie et d'entropie de la réaction, on peut calculer  $\Delta G_{R,T}^{\circ}$

$$\Delta G_{R,T}^{\circ} = \Delta H_{R,T}^{\circ} - T\Delta S_{R,T}^{\circ}$$

$\Delta H_{R,T}^{\circ}$ : Calculer à partir des enthalpies de formations

$\Delta S_{R,T}^{\circ}$ : Calculer à partir des enthalpies absolues

- A partir des enthalpies libres de formation les réactifs et des produits

$$\Delta G_{R,298}^{\circ} = \sum_{i=1}^n \nu_i \Delta G_{F,298}^{\circ} (\text{produits}) - \sum_{j=1}^n \nu_j \Delta G_{F,298}^{\circ} (\text{réactif})$$

- Enthalpie libre standard de formation d'un corps simple

Par convention l'enthalpie libre standard de formation des corps simples sous la pression  $P=1\text{atm}$  à la température  $T = 298\text{ K}$  est égale à zéro.

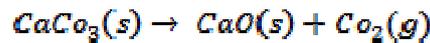
$$\Delta G_{F,298}^{\circ}(\text{corps simple}) = 0\text{J/mol}$$

**Exemple :** soit la réaction de décomposition de  $\text{CaCO}_3(\text{s})$



- 1) Calculer l'enthalpie standard de cette réaction
- 2) Donner la nature thermique de cette réaction
- 3) Peut-on prévoir le sens d'évolution de cette réaction à partir de la valeur de  $\Delta H_{R,298}^{\circ}$
- 4) Calculer l'entropie standard  $\Delta S_{R,298}^{\circ}$  de cette réaction.
- 5) Déduire la valeur de l'enthalpie libre  $\Delta G_{R,298}^{\circ}$  de cette réaction
- 6) A 298K, la réaction est-elle thermodynamiquement possible ?
- 7) Calculer la température minimale  $T_{\text{min}}$ , à partir de la quelle la réaction devient possible.

	$\text{CaCO}_3(\text{s})$	$\text{CaO}(\text{s})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
$\Delta H_{F,298}^{\circ}(\text{KJ/mol})$	-1210,11	-634,11	-393,14
$S_{298}^{\circ}(\text{J/mol K})$	192,80	39	213,60

**Solution :**

1)

$$\Delta H_{R,298}^{\circ} = \sum_{i=1}^n \nu_i \Delta H_{f,298}^{\circ} (\text{produits}) - \sum_{j=1}^n \nu_j \Delta H_{f,298}^{\circ} (\text{réactif})$$

$$\Delta H_{R,298}^{\circ} = 1\text{mol} \Delta H_{f,298}^{\circ} (\text{CaO})_s + 1\text{mol} \Delta H_{f,298}^{\circ} (\text{CO}_2)_g - 1\text{mol} \Delta H_{f,298}^{\circ} (\text{CaCO}_3)_s$$

$$\Delta H_{R,298}^{\circ} = +182,86 \text{ KJ} > 0 \Rightarrow \text{réaction endothermique}$$

3) Non, on ne peut pas prévoir le sens d'évolution de cette réaction à partir de la valeur de  $\Delta H_{R,298}^{\circ}$

4)

$$\Delta S_{R,298}^{\circ} = \sum_{i=1}^n \nu_i S_{298}^{\circ} (\text{produits}) - \sum_{j=1}^n \nu_j S_{298}^{\circ} (\text{réactif})$$

$$\Delta S_{R,298}^{\circ} = 1\text{mol} S_{298}^{\circ} (\text{CaO})_s + 1\text{mol} S_{298}^{\circ} (\text{CO}_2)_g - 1\text{mol} S_{298}^{\circ} (\text{CaCO}_3)_s$$

$\Delta S_{R,298}^{\circ} = 160 \text{ JouleK}^{-1} > 0 \Rightarrow$  La réaction se fait dans le sens direct on passe d'un état initial ordonné (solide) vers un état désordonné (gaz).

$$\Delta S_{R,298}^{\circ} = S_f - S_i = S_g - S_s > 0$$

$$5) \Delta G_{R,298}^{\circ} = \Delta H_{R,298}^{\circ} - T \Delta S_{R,298}^{\circ}$$

$$\Delta G_{R,298}^{\circ} = 135,18 \text{ KJoul} > 0$$

6)  $\Delta G_{R,298}^{\circ} = 135,18 \text{ KJoul} > 0 \Rightarrow$  la réaction est impossible à  $T=298 \text{ K}$

$$7) \Delta G_{R,298}^{\circ} \leq 0 \Leftrightarrow \Delta H_{R,298}^{\circ} - T_{\min} \Delta S_{R,298}^{\circ} \leq 0$$

$$T_{\min} \geq \frac{\Delta H_{R,298}^{\circ}}{\Delta S_{R,298}^{\circ}}$$

$$T_{\min} \geq 1142,87 \text{ K}$$

**Exercices:****Exercice 1 :**

Un vase calorifugé de capacité thermique  $C_{\text{cal}}=150 \text{ JK}^{-1}$ , contient  $m_1=200\text{g}$  de liquide de capacité thermique massique  $C_1=2850 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  à la température  $T_1 = 20^\circ\text{C}$ . On y plonge rapidement un bloc de cuivre de masse  $m_2=250\text{g}$  ( $C_2=390 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) pris initialement à la température  $T_2 = 80^\circ\text{C}$ . Le calorimètre est soigneusement refermé.

1. Déterminer la température d'équilibre ( $T_{\text{eq}}$ ).
2. Calculer la variation globale d'entropie au cours de cette opération.
3. On retire le couvercle et on laisse l'ensemble se refroidir lentement jusqu'à la température ambiante  $20^\circ\text{C}$ .
  - Quelle est la variation d'entropie de l'ensemble {vase + liquide + cuivre}.
  - Quelle est la variation d'entropie de l'ensemble {vase + liquide + cuivre + milieu extérieur}.
  - Conclure

**Exercice 2:**

Une mole de gaz parfait diatomique subit une détente réversible de l'état initial :  $P_1 = 5,0 \text{ bars}$  ;  $T_1 = 100^\circ\text{C}$  à l'état final :  $P_2 = 1,0 \text{ bar}$ ;  $T_2 = 40^\circ\text{C}$

- Calculer les variations d'énergie interne, d'enthalpie et d'entropie du système.

**On donne :**

$$R=8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} = 0,082 \text{ L atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}.$$

**Exercice 3:**

Dans un récipient, isolé thermiquement, sous une pression de  $P_0 = 1,0 \text{ atm}$ , on place :  $m_1 = 10 \text{ g}$  d'eau solide à  $T_1 = -8,0^\circ\text{C}$  et  $m_2 = 100 \text{ g}$  d'eau liquide à  $T_2 = 15^\circ\text{C}$ .

**On donne :**

- $\Delta H_{\text{fus}} = 334 \text{ J.g}^{-1}$  enthalpie massique de fusion de l'eau à  $T_{\text{fus}} = 0^\circ\text{C}$  sous  $1 \text{ atm}$ ;
- $C_p(\text{eau})_l = 4,2 \text{ J.g}^{-1} .\text{K}^{-1}$  capacité thermique massique de l'eau liquide.
- $C_p(\text{eau})_s = 2,1 \text{ J.g}^{-1} .\text{K}^{-1}$  , capacité thermique massique de l'eau solide.

1. Le mélange final est constitué d'eau liquide, calculer la température finale.

2. Calculer les variations d'entropie des systèmes 1 et 2.
3. Quelle est la variation d'entropie totale ? Commentez son signe.

**Exercice 4:**

1. Une masse de 1kg d'eau à 273K est mise en contact avec une source de chaleur à la température de 373K. Quelles sont, lorsque l'eau atteint 373K, les variations d'entropie:

- a) de l'eau
- b) de la source de chaleur
- c) de l'univers

2. Si la masse d'eau est mise en contact, d'abord avec une source de chaleur à 323K, puis avec la source à 373K, quelle est la variation d'entropie de l'univers. La chaleur massique de l'eau supposée indépendante de la température  $C_{\text{eau}}=4,2\text{J/g K}$ .

**Exercice 5:**

Un gaz parfait monoatomique effectue un cycle ditherme constitué des transformations suivantes :

- Détente réversible isotherme  $A \rightarrow B$  au cours de laquelle le gaz parfait est en contact avec une source de chaleur de température  $T_1 = 600 \text{ K}$  (source chaude) ; on donne  $P_A = 10^5 \text{ Pa}$ ,  $V_A = 1\text{L}$ .
- A partir de l'état B, le gaz est mis en contact avec une seconde source de chaleur de température  $T_2 = 300 \text{ K}$  (source froide). Il effectue alors une compression à pression extérieure constante  $P_0 = P_B$  qui l'amène à l'état C tel que  $T_C = T_2$ .
- A partir de l'état C, le gaz est remis en contact avec la source chaude et subit une transformation isochore le ramenant à l'état A.

1. Calculer le nombre de moles du gaz.
2. Déterminer, en fonction des données, la pression  $P_B$  et le volume  $V_B$
3. Exprimer, en fonction de  $P_A$ ,  $V_A$ ,  $T_1$  et  $T_2$ , les quantités de travail  $W_{A-B}$ ,  $W_{B-C}$ ,  $W_{C-A}$  et les quantités de chaleur  $Q_{A-B}$ ,  $Q_{B-C}$ ,  $Q_{C-A}$  reçues par le gaz, et préciser leurs signes respectifs.
4. a) Exprimer, en fonction des données, le travail total reçu par le gaz ( $W_{\text{reçu}}$ ) au cours du cycle et en donner la valeur numérique. Quel est son signe ? Pouvait-on prévoir celui-ci ?
  - b) Quelle quantité de chaleur  $Q$  le gaz a-t-il reçu de la source chaude ?
  - c) En déduire la valeur numérique du rendement du cycle  $\eta = |W/Q|$ .
  - d) Comparer ce rendement au rendement  $\eta_c$  du cycle de Carnot fonctionnant entre les deux mêmes sources de chaleur. Commenter le résultat.

5. Calculer la variation d'entropie totale du système constituée par le gaz G et les deux sources de chaleur. En donner la valeur numérique. Commenter le résultat.

**Exercice 6:**

Un kilogramme de glace sorti du réfrigérateur à  $-10^{\circ}\text{C}$ , est transporté dans une salle à  $25^{\circ}\text{C}$ . Il se met en équilibre.

- Calculer l'entropie créée.

**Données :**  $\Delta H^{\circ}_{\text{fus}}(\text{H}_2\text{O})_s = 334 \text{ J.g}^{-1}$  et  $T_{\text{fus}}=273\text{K}$

Les chaleurs spécifiques massiques sont :  $C_p(\text{H}_2\text{O})_l = 4,2 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$  ;  $C_p(\text{H}_2\text{O})_s = 2,1 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$

**Exercice 7:** Soit la réaction en phase gazeuse suivante :



On suppose que les gaz sont parfaits avec  $R = 8,31 \text{ J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

On dispose des données thermochimiques suivantes à  $T = 298 \text{ K}$

	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}(\text{g})$
$\Delta H_f^{\circ} (\text{kJ.mol}^{-1})$	52,3	-241,8	-235,1
$S^{\circ} (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	220	189	283
$C_p (\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$	44	34	65

1- Calculer les grandeurs thermochimiques suivantes relatives à cette réaction à **298 K** :

- a- la variation de l'enthalpie  $\Delta H_R^{\circ}$ .
- b- la variation de l'énergie interne  $\Delta U_R^{\circ}$ .
- c- la variation de l'entropie  $\Delta S_R^{\circ}$ .
- d- la variation de l'enthalpie libre  $\Delta G_R^{\circ}$ .

2- Calculer les grandeurs thermochimiques suivantes relatives à cette réaction à **450 K** :

- a- la variation de l'enthalpie  $\Delta H_R^{\circ}$ .
- b- la variation de l'enthalpie libre  $\Delta G_R^{\circ}$ , sachant que la variation de l'entropie à **450 K** est égale à  $\Delta S_R^{\circ} = -131,4 \text{ J.K}^{-1}$ .

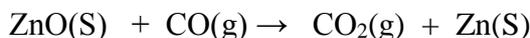
3- Que peut-on conclure à partir des deux valeurs de  $\Delta G_R^{\circ}$  à **298 K** et à **450 K**.

4- A partir de l'enthalpie standard de formation de  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ , déterminer la valeur de l'énergie de liaison  $\Delta H^{\circ}(\text{C}=\text{C})$  dans la molécule  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ .

$\Delta H^{\circ}(\text{C}-\text{H}) = -410 \text{ KJ.mole}^{-1}$ ;  $\Delta H^{\circ}(\text{H}-\text{H}) = -430 \text{ KJ.mole}^{-1}$  ;  $\Delta H^{\circ}_{\text{sub}}(\text{C})_s = 719 \text{ KJ.mole}^{-1}$

**Exercice 8:**

On essaye d'étudier les conditions thermochimiques nécessaires pour l'obtention du métal Zn(S) par réduction de son oxyde ZnO(S) par le monoxyde de carbone CO selon la réaction :



En exploitant les données suivantes à 298K et à P=1atm:

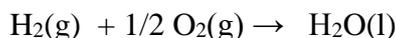
	<i>ZnO(S)</i>	<i>CO(g)</i>	<i>CO<sub>2</sub>(g)</i>	<i>Zn(S)</i>
$\Delta H_f^\circ (\text{KJ mol}^{-1})$	-315,0	-110,5	-393,5	0
$S^\circ (\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$	43,6	197,6	213,6	41,6
$C_P (\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$	62	28,5	35,5	32

Sachant que pour le Zn, la température de fusion  $T_{\text{fus}}=700\text{K}$  et que  $C_P(\text{Zn})_S=C_P(\text{Zn})_L=32 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ .

- Calculer la variation de l'enthalpie  $\Delta H_R^\circ$  et de l'entropie  $\Delta S_R^\circ$  relatives à cette réaction à 298K sous pression atmosphérique.
- Déduire la valeur de l'enthalpie libre  $\Delta G_R^\circ$ , que peut-on conclure ?
- Donner l'expression de  $\Delta H_R^\circ$  en fonction de la température (T) pour toute température  $298\text{K} < T < T_{\text{fus}}=700\text{K}$ .
- Sachant que  $\Delta S_R^\circ$  est indépendante de la température, déduire l'expression de la variation de l'enthalpie libre  $\Delta G_R^\circ$  pour toute température  $T < T_{\text{fus}}$ .
- Montrer que pour toute température T inférieure à  $T_{\text{fus}}$  du Zn la réaction étudiée est impossible thermodynamiquement.

**Exercice 9:**

Soit la réaction correspondante à la synthèse de l'eau liquide dans les conditions standards :



- Calculer la variation de l'enthalpie libre standard  $\Delta G_{R,298}^\circ$  accompagnant cette réaction. Sachant que l'enthalpie standard  $\Delta H_{R,298}^\circ$  de cette réaction est égale à -214,60KJoul.
- Calculer la variation de l'enthalpie libre de cette même réaction à la température de 127°C ( $\Delta G_{R,400}^\circ$ ), en considérant que les  $C_P$  et  $S^\circ_{298}$  des différents éléments sont constantes entre 25 et 127°C.

**Données:**  $\Delta H^\circ_{\text{vap}}(\text{H}_2\text{O})_l = 42,64\text{KJ mol}^{-1}$

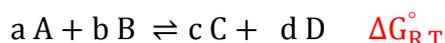
	<i>H<sub>2</sub>O(l)</i>	<i>H<sub>2</sub>O(g)</i>	<i>H<sub>2</sub>(g)</i>	<i>O<sub>2</sub>(g)</i>
$S^\circ (\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$	69,81	188,64	130,46	204,82
$C_P (\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$	75,24	34,69	28,8	31,77

**Chapitre V :**  
Les équilibres chimiques.

**Chapitre V :****Les équilibres chimiques****V-1- Définition :**

La thermodynamique nous permet de prévoir si une réaction chimique va se produire ( $\Delta G^{\circ}_R < 0$ ) et en d'autres termes si les réactifs (**état initial**) vont se transformer spontanément en produits (**état final**).

Considérons la réaction suivante :



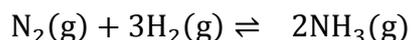
Un équilibre chimique est un état de non évolution d'un système qui résulte d'une réaction chimique limitée dans les deux sens. Il est réversible (il se fait dans les deux sens (1) et (2)), il peut être déplacé dans un sens ou dans l'autre si on modifie l'une de ses variations (T, P, C)

Lorsque l'équilibre est atteint  $\Rightarrow \Delta G_{R,T}^{\circ} = 0 \text{ J}$

**V-2- Nature de l'équilibre :**

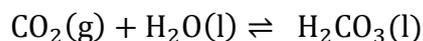
\* **Equilibre homogène** : l'équilibre est réalisé entre des constituants se trouvant dans la même phase (gaz, liquide, solide)

**Exemple** : la réaction de formation de l'ammoniac



\* **Equilibre hétérogène** : si les constituants se trouvent dans des phases différentes

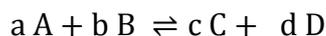
**Exemple** :

**V-3- 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. Lorsque la réaction chimique a atteint l'équilibre, la composition du mélange ne varie plus.

A l'équilibre, le quotient de réaction prend une valeur particulière très importante que l'on appelle la **constante d'équilibre**, notée généralement **K** donné par la loi d'action de masse.

Soit la réaction chimique à la température T



$$\Delta G_{R,T}^{\circ} = 0 \text{ J}$$

$$K(T) = \frac{a^c(C) + a^d(D)}{a^a(A) + a^b(B)}$$

Avec :

$a(x)$ : Activité du constituant (x) à l'équilibre (concentration, pression, fraction molaire).

$K(T)$ : Constante d'équilibre à la température T.

La constante d'équilibre  $K(T)$  est sans unité et elle dépend seulement de la température de la réaction.

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

Soit  $[A]$ ,  $[B]$ ,  $[C]$  et  $[D]$  les concentrations molaires respectives des réactifs et des produits à l'état aqueux.

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

$$K(T) = K_C = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b} = f(T)$$

Exemple :  $\text{Mg(OH)}_2(\text{S}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^{-}(\text{aq})$

$$K_C = \frac{[\text{Mg}^{2+}]^1 \times [\text{OH}^{-}]^2}{[\text{Mg(OH)}_2]}$$

$$\text{avec } [\text{Mg(OH)}_2] = 1$$

$$K_C = [\text{Mg}^{2+}]^1 \times [\text{OH}^{-}]^2$$

#### b- Loi d'action de masse en fonction des pressions partielles ( $P_i$ ) :

Soient  $P_A$ ,  $P_B$ ,  $P_C$  et  $P_D$  les pressions partielles respectives des réactifs et des produits (à l'état gaz)

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

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

Exemple :  $\text{NO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NO}_2(\text{g})$

$$K(T) = K_P = \frac{P_{\text{NO}_2}^1}{P_{\text{NO}}^1 \times P_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

**c- Loi d'action de masse en fonction des fractions molaires ( $x_i$ ) :**

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 :

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

**d- Relation entre  $K_C$ ,  $K_P$  et  $K_X$**

\*D'après la loi des gaz parfaits :

$$P_i = \frac{n_i}{V} RT \Rightarrow P_i = C_i RT \quad \text{avec} \quad C_i = \frac{n_i}{V}$$

Remplaçons les pressions partielles par leurs valeurs en fonction des concentrations.

$$K_P = \frac{P_C^c \times P_D^d}{P_A^a \times P_B^b} = \frac{C_C^c (RT)^c \times C_D^d (RT)^d}{C_A^a (RT)^a \times C_B^b (RT)^b}$$

$$K_P = \frac{C_C^c \times C_D^d}{C_A^a \times C_B^b} \times \frac{(RT)^{c+d}}{(RT)^{a+b}}$$

$$\text{avec } K_C = \frac{C_C^c \times C_D^d}{C_A^a \times C_B^b} \Rightarrow K_P = K_C \times (RT)^{(c+d)-(a+b)}$$

$$\Delta n = c + d - (a + b) \Rightarrow K_P = K_C \times (RT)^{\Delta n}$$

$$\text{avec } \Delta n = \sum_{i=1}^n n_i(\text{produits})_g - \sum_{j=1}^n n_j(\text{réactifs})_g$$

\*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 :

$$P_i = X_i \times P_t \quad \text{et} \quad X_i = \frac{n_i}{n_t}$$

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

$$K_P = \frac{P_C^c \times P_D^d}{P_A^a \times P_B^b} = \frac{X_C^c P_t^c \times X_D^d P_t^d}{X_A^a P_t^a \times X_B^b P_t^b} = \frac{X_C^c \times X_D^d}{X_A^a \times X_B^b} \times \frac{P_t^{c+d}}{P_t^{a+b}}$$

$$\text{avec } K_X = \frac{X_C^c \times X_D^d}{X_A^a \times X_B^b} \Rightarrow K_P = K_X \times P_t^{(c+d)-(a+b)}$$

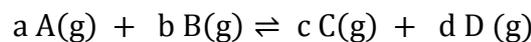
$$\Delta n = c + d - (a + b) \Rightarrow K_P = K_X \times P_t^{\Delta n}$$

**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  $K_C$ .

**V-4- Loi d'action de masse et enthalpie libre**

Soit l'équilibre gazeux :



On cherche la constante d'équilibre à partir de la variation de l'enthalpie libre d'une réaction en phase homogène (gaz).

On sait que :  $G = H - T S \Rightarrow dG = dH - TdS - SdT$

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

$$dU = \delta Q + \delta W \text{ avec } \delta W = -PdV \text{ et } \delta Q = TdS$$

$$dU = TdS - PdV$$

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

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

$$dG = VdP - SdT$$

A température constante  $\Rightarrow$  évolution isotherme ( $dT=0$ )

$$dG = VdP \quad \text{la loi des gaz parfaits } \Rightarrow V = \frac{nRT}{P}$$

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

En intégrant dans l'intervalle [ $P_i = P_0 = 1 \text{atm}$ ,  $P_f = P$ ], on obtient :

$$\int_{(i)}^{(f)} dG = \int_{P_0}^P nRT \frac{dP}{P}$$

$$G_T^P - G_T^0 = nRT(\ln P - \ln P_0) \text{ avec } \ln P_0 = 0$$

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

On applique cette relation cas d'une réaction chimique, la variation d'enthalpie libre de cette réaction  $\Delta G_{R,T}^P$  s'écrit :

$$\Delta G_{R,T}^{\circ} = c\Delta G_{f,T}^{\circ}(C) + d\Delta G_{f,T}^{\circ}(D) - [a\Delta G_{f,T}^{\circ}(A) + b\Delta G_{f,T}^{\circ}(B)] + RT[c\text{Ln}P_C + d\text{Ln}P_D - a\text{Ln}P_A - b\text{Ln}P_B]$$

$$\Delta G_{R,T}^P = \Delta G_{R,T}^{\circ} + RT \text{Ln} \frac{P_C^c \times P_D^d}{P_A^a \times P_B^b}$$

$$\Delta G_{R,T}^P = \Delta G_{R,T}^{\circ} + RT \text{Ln}K_P$$

à l'équilibre  $\Delta G_{R,T}^P = 0$  Joule

$$0 = \Delta G_{R,T}^{\circ} + RT \text{Ln}K_P$$

$$\Delta G_{R,T}^{\circ} = -RT \text{Ln}K_P$$

$$\text{Ln}K_P = -\frac{\Delta G_{R,T}^{\circ}}{RT}$$

$$K_P = e^{-\frac{\Delta G_{R,T}^{\circ}}{RT}}$$

Cette relation permet le calcul de  $K_P$  connaissant  $\Delta G_{R,T}^{\circ}$

$\Delta G_{R,T}^{\circ}$ : Variation d'enthalpie libre standard de la réaction.

\* si  $\Delta G_{R,T}^{\circ} < 0 \Rightarrow K_P(T) > 1$  : La réaction directe est favorisée (réactifs  $\rightarrow$  produits)

\* si  $\Delta G_{R,T}^{\circ} > 0 \Rightarrow K_P(T) < 1$  : La réaction inverse est plus avantageée (réactifs  $\leftarrow$  produits)

### V-5-Influence de la température sur la constante d'équilibre, équation de VAN'T HOFF :

$$\text{On sait que } \Delta G_{R,T}^{\circ} = -RT \text{Ln}K_P \text{ et } \text{Ln}K_P = -\frac{\Delta G_{R,T}^{\circ}}{RT}$$

Cherchons la variation de la constante d'équilibre  $K_P$  en fonction de la température

$$\begin{aligned} \text{Ln}K_P = -\frac{\Delta G_{R,T}^{\circ}}{RT} &\Rightarrow \frac{\delta}{\delta T}(\text{Ln}K_P) = -\frac{\delta}{\delta T} \left[ \frac{\Delta G_{R,T}^{\circ}}{RT} \right] = -\frac{1}{R} \frac{\delta}{\delta T} \left[ \frac{\Delta G_{R,T}^{\circ}}{T} \right] \\ \frac{\delta}{\delta T} \left[ \frac{1}{T} \times \Delta G_{R,T}^{\circ} \right] &= -\frac{\Delta G_{R,T}^{\circ}}{T^2} + \frac{1}{T} \frac{\delta}{\delta T} [\Delta G_{R,T}^{\circ}] \end{aligned}$$

$$\Delta G_{R,T}^{\circ} = \Delta H_{R,T}^{\circ} - T\Delta S_R^{\circ}$$

$$\frac{\delta}{\delta T} [\Delta G_{R,T}^{\circ}] = \frac{\delta}{\delta T} [\Delta H_{R,T}^{\circ} - T\Delta S_R^{\circ}] \text{ avec } \Delta H_{R,T}^{\circ} = \text{cste et } \Delta S_R^{\circ} = \text{cste}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{\delta}{\delta T} [\Delta G_{R,T}^{\circ}] &= -\Delta S_R^{\circ} \\ \frac{\delta}{\delta T} \left[ \frac{1}{T} \times \Delta G_{R,T}^{\circ} \right] &= -\frac{\Delta H_{R,T}^{\circ}}{T^2} + \frac{\Delta S_R^{\circ}}{T} + \frac{1}{T} \times -\Delta S_R^{\circ} \\ \Rightarrow \frac{\delta}{\delta T} \left[ \frac{1}{T} \times \Delta G_{R,T}^{\circ} \right] &= -\frac{\Delta H_{R,T}^{\circ}}{T^2} \end{aligned}$$

$$\frac{\delta}{\delta T} (\text{Ln}K_P) = -\frac{1}{R} \frac{\delta}{\delta T} \left[ \frac{\Delta G_{R,T}^\circ}{T} \right] = -\frac{1}{R} \left[ -\frac{\Delta H_{R,T}^\circ}{T^2} \right] = +\frac{\Delta H_{R,T}^\circ}{R T^2}$$

$$\frac{\delta}{\delta T} (\text{Ln}K_P) = \frac{\Delta H_{R,T}^\circ}{R T^2} \quad \text{La loi de Van't Hoff}$$

Si  $\Delta H_{R,T}^\circ$  est constant dans l'intervalle  $[T_1 - T_2]$

$$\int_{T_1}^{T_2} d \text{Ln}K_P = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_{R,T}^\circ}{R} \times \frac{dT}{T^2}$$

$$\text{Ln} K_P(T_2) - \text{Ln} K_P(T_1) = -\frac{\Delta H_{R,T}^\circ}{R} \left[ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

$$\text{Ln} \frac{K_P(T_2)}{K_P(T_1)} = \frac{\Delta H_{R,T}^\circ}{R} \left[ \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right]$$

### V-6-Loi de modération de LE CHATELIER :

Le principe de Le Chatelier, ou loi générale de modération, déduite d'observations expérimentales, a été énoncé par Henry Le Chatelier en 1884. Ce principe est applicable dans le cadre d'un déplacement d'équilibre, et non pas d'une rupture d'équilibre.

**Énoncé :** lorsque les modifications extérieures apportées à un système physico-chimique en équilibre provoquent une évolution vers un nouvel état d'équilibre, l'évolution s'oppose aux perturbations qui l'ont engendrée et en modère l'effet.

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

Une élévation de température appliquée à un système fermé en équilibre et maintenu à pression ou à volume constant entraîne un déplacement voire une rupture d'équilibre dans le sens de la réaction qui, à température et pression ou volume constants est endothermique

$$(T \nearrow \Rightarrow \text{Evolution dans le sens de } \Delta H_R^\circ > 0)$$

$$(T \searrow \Rightarrow \text{Evolution dans le sens de } \Delta H_R^\circ < 0)$$

En fait en pratique, pour un système fermé en équilibre si on élève la température, une réaction chimique endothermique verra sa réaction directe favorisée, et une réaction chimique exothermique verra sa réaction inverse favorisée.

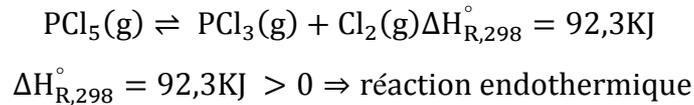
#### **Exemple :**

Soit l'équation chimique de synthèse du méthanol :  $\text{CO}(g) + 2\text{H}_2(g) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(g)$   $\Delta H_{R,298}^\circ = -90,7\text{KJ}$

$$\Delta H_{R,298}^\circ = -90,7\text{KJ} < 0 \Rightarrow \text{réaction exothermique}$$

$T \nearrow \Rightarrow$  déplacement d'équilibre dans le sens endothermique c'est-à-dire dans le sens indirect (sens de la production de  $\text{CO (g)}$  et  $\text{H}_2 \text{(g)}$ )

Soit l'équation chimique de dissociation de  $\text{PCl}_5\text{(g)}$ :



$T \nearrow \Rightarrow$  déplacement d'équilibre dans le sens endothermique c'est-à-dire dans le sens direct (sens de la production de  $\text{PCl}_3 \text{(g)}$  et  $\text{Cl}_2 \text{(g)}$ )

### **b- Effet de la pression :**

La pression augmente, le système évolue 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  $\Delta n$  :

$$\Delta(PV) = \Delta(nRT) \Rightarrow P\Delta V + V\Delta P = RT\Delta n \quad (P \nearrow, V \searrow \text{ et } n \searrow)$$

$$(P \nearrow \Rightarrow \text{Evolution dans le sens de } \Delta n_{\text{gaz}} < 0)$$

$$(P \searrow \Rightarrow \text{Evolution dans le sens de } \Delta n_{\text{gaz}} > 0)$$

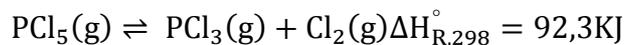
### **Exemple :**

Soit l'équation chimique de synthèse du méthanol :  $\text{CO(g)} + 2\text{H}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH (g)}$   $\Delta H_{R,298}^\circ = -90,7\text{KJoul}$

$$\Delta n_{\text{gaz}} = 1 - (1 + 2) = -2\text{mol} < 0$$

$P \nearrow \Rightarrow$  déplacement de l'équilibre dans le sens de la diminution du nombre de moles gazeuses c'est-à-dire dans le sens de la production de  $\text{CH}_3\text{OH (g)}$  (sens direct).

Soit l'équation chimique de dissociation de  $\text{PCl}_5\text{(g)}$ :



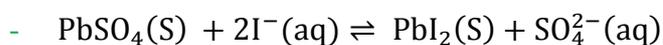
$$\Delta n_{\text{gaz}} = (1 + 1) - 1 = 1\text{mol} > 0$$

$P \searrow \Rightarrow$  déplacement de l'équilibre dans le sens de la diminution du nombre de moles gazeuses c'est-à-dire dans le sens de la formation de  $\text{PCl}_5 \text{(g)}$  (sens indirect).

### **c- Effet de la concentration :**

Le système évolue dans le sens qui consomme le réactif ajouté.

### **Exemple :**



Si on augmente la concentration en  $I \Rightarrow$  le système diminue la concentration en  $I$  en faisant la réaction directe et  $K_C$  devient plus grand.



\*Si on ajoute le  $\text{Fe}^{3+}$ , le système réagit en favorisant la réaction de formation de  $\text{FeSCN}$  (afin de maintenir sa concentration constante)

\*Si on ajoute le  $\text{FeSCN}$ , le système réagit en favorisant la réaction de formation de  $\text{Fe}^{3+}$  et de  $\text{SCN}^-$

### V-7- Description de l'état d'équilibre :

#### V-7-1- Coefficient de dissociation $\alpha$ :

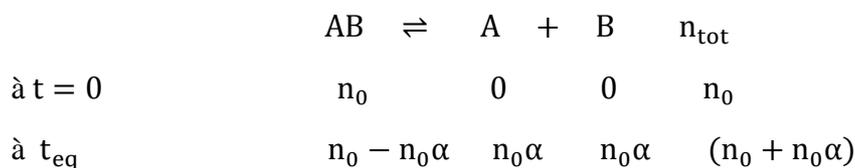
Dans une réaction chimique, la formation d'un produit est liée à la disparition d'un réactif. On définit alors une grandeur appelée **coefficient ou degré de dissociation** noté  $\alpha$

$$\alpha = \frac{\text{nombre de moles dissocié}}{\text{nombre de moles à l'état initial}}$$

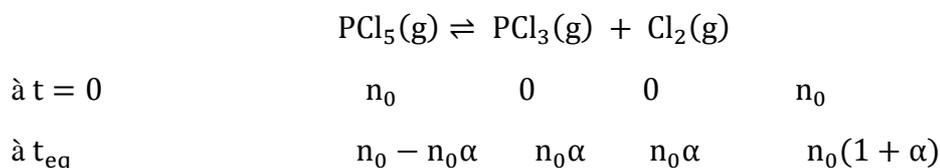
$$\text{avec } 0 \leq \alpha \leq 1$$

$$\alpha = \frac{n_{\text{dissocié}}}{n_0} \Rightarrow n_{\text{dissocié}} = \alpha n_0$$

Pour l'équilibre :



#### Exemple :



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

$$K_P = \frac{P_{\text{Cl}_2}^1 \times P_{\text{PCl}_3}^1}{P_{\text{PCl}_5}^1}$$

Avec :

$$P_{\text{PCl}_3} = P_t X_{\text{PCl}_3} = P_t \frac{\alpha n_0}{(1 + \alpha)n_0} = P_t \frac{\alpha}{(1 + \alpha)}$$

$$P_{\text{PCl}_5} = P_t X_{\text{PCl}_5} = P_t \frac{n_0 - \alpha n_0}{(1 + \alpha)n_0} = P_t \frac{1 - \alpha}{(1 + \alpha)}$$

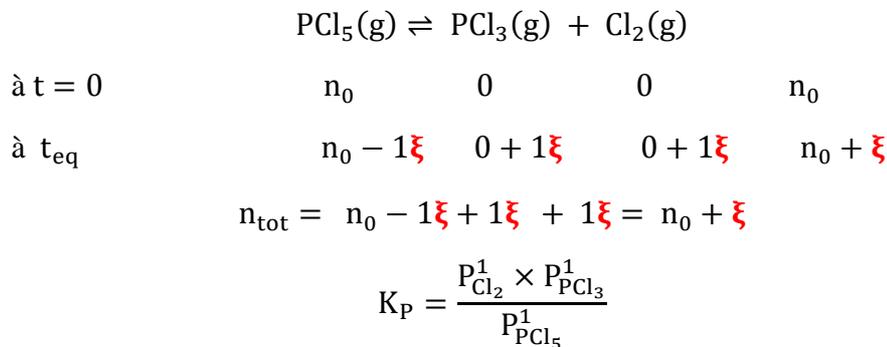
$$P_{\text{Cl}_2} = P_t X_{\text{Cl}_2} = P_t \frac{\alpha n_0}{(1 + \alpha)n_0} = P_t \frac{\alpha}{(1 + \alpha)}$$

$$\Rightarrow K_P = P_t \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2}$$

**V-7-2-Degré d'avancement:**

L'avancement d'une réaction est caractérisé par la variable  $\xi$  telle que :

$$\mathbf{n} = \mathbf{n}_0 + \mathbf{v}_i \xi \quad \text{avec } v_i > 0 \text{ pour les produits et } v_i < 0 \text{ pour les réactifs}$$

**Exemple :**

Avec :

$$P_{\text{PCl}_5} = P_t X_{\text{PCl}_5} = P_t \frac{n_0 - \xi}{n_0 + \xi}$$

$$P_{\text{PCl}_3} = P_t X_{\text{PCl}_3} = P_t \frac{\xi}{n_0 + \xi}$$

$$P_{\text{Cl}_2} = P_t X_{\text{Cl}_2} = P_t \frac{\xi}{n_0 + \xi}$$

$$\Rightarrow K_P = P_t \frac{\xi^2}{n_0^2 - \xi^2}$$

**Exercices:****Exercice 1 :**

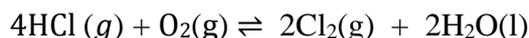
Soit l'équilibre suivant :



Comment évolue l'équilibre si :

- a- La température augmente
- b- La pression augmente
- c- Si on ajoute du  $\text{CH}_4(g)$  à volume constant
- d- Si on ajoute du  $\text{C}(s)$

**Exercice 2:** La fabrication industrielle du chlore se déroule à 298K comme suit :



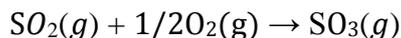
- 1- Exprimer la constante d'équilibre  $K_p$  en fonction des pressions partielles
- 2- Calculer la variation d'enthalpie et d'enthalpie libre de la réaction à 298K.
- 3- En déduire la valeur de la constante d'équilibre  $K_p$  à 298K et conclure.

**Données :**  $\Delta H_f^\circ(\text{HCl})_g = -92,38 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})_l = -286,87 \text{ kJ/mol}$

$$\Delta S_R^\circ(298\text{K}) = -365,24 \text{ J/K}, \quad R = 8,314 \text{ J/K mol}$$

**Exercice 3:**

En industrie, la transformation de  $\text{SO}_2$  (gaz) en  $\text{SO}_3$  (gaz) qui présente un grand intérêt dans la production de l'acide sulfurique, est réalisée suivant la réaction suivante :



- 1- Calculer l'enthalpie standard  $\Delta H_R^\circ$  (298 K) de la réaction de transformation de  $\text{SO}_2$  à la température de 298 K.
- 2- Cette réaction est-elle exothermique, endothermique ou athermique ? Justifier votre réponse.
- 3- Calculer l'entropie standard  $\Delta S_R^\circ$  (298 K) de cette réaction à la température de 298 K.
- 4- Déduire la valeur de l'enthalpie libre standard  $\Delta G_R^\circ$  (298 K)
- 5- A 298K, la réaction considérée est un équilibre, calculer la valeur de la constante d'équilibre  $K_p$  (298K).
- 6- En considérant constantes les  $C_p$  des réactifs et des produits :
  - a- Calculer l'enthalpie  $\Delta H_R^\circ$  (650 K) de la réaction réalisée à 650 K.
  - b- Calculer l'entropie  $\Delta S_R^\circ$  (650 K) de cette réaction à la température de 650 K

- c- Calculer la valeur de l'enthalpie libre  $\Delta G_R^\circ$  (650 K).  
 d- Déduire la nouvelle valeur de la constante  $K_p$  (650K).

**Données :**

	$SO_2(g)$	$O_2(g)$	$SO_3(g)$
$\Delta H_f^\circ$ (298K) en KJ/mol	-297	0	-396
$S^\circ$ (298K) en J/ mol.K	248,5	205	256,2
$C_p$ en J/K mol	39,9	29,4	50,7

**Exercice 4 :**

On considère la réaction suivante :



1- Calculer l'enthalpie libre standard  $\Delta G_R^\circ$  (298 K) de cette réaction à 298 K.

2- Cette réaction est-elle spontanée à  $T=298K$  ? Justifier votre réponse.

En augmentant la température jusqu'à 978K, la réaction atteint un état d'équilibre qui se caractérise par une constante  $K_p$  (978K) =  $4,08 \cdot 10^{-7}$

3- Donner l'expression de  $K_p(T)$  en fonction des pressions partielles de  $CO, CO_2$  et de la pression  $P_0$ .

4- En appliquant la loi de Van't Hoff, calculer la valeur de la nouvelle constante d'équilibre  $K_p$  à la température  $T=1200K$ .

5- Comparer la valeur de  $K_p$  (1200K) à la valeur de  $K_p$  (978K) et déduire le sens de déplacement de l'équilibre lorsqu'on augmente la température à P constante.

6- En appliquant la relation de Gibbs – Helmholtz, calculer l'enthalpie libre standard de la réaction  $\Delta G_R^\circ$  (1200K) à  $T=1200K$ .

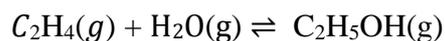
7- Comparer les valeurs de  $\Delta G_R^\circ(1200K)$  et  $\Delta G_R^\circ(298,15K)$  et préciser l'effet de la température sur la réaction considérée.

**Données :**

	$CO_2(g)$	$C(\text{graphite})$	$CO(g)$
$\Delta H_f^\circ$ (298K) en KJ/mol	-393	0	-110,5
$S^\circ$ (298K) en J/ mol.K	213,6	5,7	197,6

**Exercice 5 :**

On considère la réaction qui conduit à l'équilibre suivant :



- 1- Calculer l'enthalpie libre standard  $\Delta G_R^\circ$  (298 K) de cette réaction à 298 K.
- 2- Calculer les constantes d'équilibre  $K_p$  à 298K et à 573K.
- 3- Afin de favoriser la formation de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (g), comment faut-il agir sur la température et la pression ?
- 4- On suppose qu'à l'instant initial, on mélange à 573K une mole de  $\text{C}_2\text{H}_4$  (g) et une mole de  $\text{H}_2\text{O}$  (g).

Calculer en moles la composition du mélange à l'équilibre, sachant que la pression finale est de 20 atm.

**Données :**

	$\text{C}_2\text{H}_4(g)$	$\text{H}_2\text{O} (g)$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (g)$
$\Delta H_f^\circ$ (298K) en KJ/mol	52,28	-241,83	-235,08
$\Delta G_f^\circ$ (298K) en KJ/mol	68,12	-228,59	-168,45

*Références bibliographiques*

- [1]: J.N. Foussard, E. Julien, S. Mathé, H. Debellefontaine « Les bases de la thermodynamique » 3<sup>ème</sup> Edition Dunod, 2015, France.
- [2] : O. Cleynen, «Thermodynamique de l'ingénieur» Edition Framabook, 2015, Allemagne.
- [3]: G. Faverjon, « Thermodynamique MPSI».Cours, Méthodes et Exercices résolus. Edition Bréal, 2003
- [4]:P. L. Fabre, « Thermodynamique et Cinétique chimique ». Résumés de Cours et Exercices Corrigés. Edition Ellipses, 1998, France.
- [5]: R. Clérac, C. Coulon, P. Goyer, S. Le Boiteux et C. Rivenc, « Cours et travaux dirigés de thermodynamique» Université Bordeaux 1, 2003, France.
- [6] : O. Perrot, «Cours de thermodynamique» I.U.T. de Saint-Omer Dunkerque, 2011, France
- [7]: A. Gruger, « Thermodynamique chimique. Rappels de cours, questions de réflexion, exercices d'entraînement». 2<sup>ème</sup> Edition Dunod, 2001, France.
- [8] : F. Meunier, «Thermodynamique de l'ingénieur, Énergétique. Environnement » Edition Dunod, 2004, France
- [9] : P. Colmant «Chimie générale et abrégé de chimie minérale» Edition Masson et C<sup>le</sup>, 1968, France.

# **Synthèse des travaux scientifiques et pédagogiques**

## ***Synthèse des activités scientifiques et pédagogiques***

Le présent rapport a pour objectif de présenter une synthèse de mes activités scientifiques et pédagogiques en vue de l'obtention de l'Habilitation à diriger des recherches. Ce rapport est articulé en deux parties qui présentent: les principales activités de recherche que j'ai pu mener dans différentes thématiques ainsi que mon parcours professionnel à l'université de Bejaia depuis 2000 à ce jour.

### **PARTIE I: ACTIVITES DE RECHERCHES**

Les thématiques des activités de recherches sont représentées en trois étapes: la première a été traitée au cours de la préparation du diplôme de Magister, la seconde a été abordée lors de la réalisation de la thèse de Doctorat, et enfin la troisième, incluant plusieurs domaines de recherche, a été entreprise après la thèse, elle a été accomplie à titre de perfectionnement pour l'obtention du diplôme d'Habilitation Universitaire.

Cette partie ne sera illustrée que par quelques exemples de résultats qui semblent les plus représentatifs des sujets traités.

#### **I-1-Activités de recherche scientifique avant la thèse de Doctorat**

J'ai débuté mes travaux de recherches en 2000 au sein de «Laboratoire des matériaux organiques (LMO)», de L'Université Abderrahmane Mira de Bejaïa sous la direction du professeur M. BENAMOR, dans le cadre de la préparation de mon mémoire de magister dont le thème a porté sur «**Extraction du Zinc (II) par la résine imprégnée XAD7 par différents extractants. Etude et application**». Ces travaux avaient pour but l'utilisation d'un nouveau concept qui se base sur l'incorporation d'un extractant dans un support polymérique poreux par une simple immobilisation physique, appelé résine imprégnée, pour la séparation et l'extraction des métaux. L'intérêt de ce procédé a été stimulé, principalement, par le fait qu'il combine les avantages de l'extraction par solvant et la séparation par résines échangeuses d'ions. Parmi les supports utilisés, les résines Amberlites XAD sont les plus envisagées pour une telle application; grâce à leur résistance mécanique et chimique considérable et leur surface spécifique élevée. En outre, une large gamme d'extractants a été employée pour la synthèse de ces systèmes, comme les extractants acides (organophosphorés), basiques (amine) et neutres.

J'ai étudié l'imprégnation de la résine Amberlite XAD7 par les acides organophosphorés (DEHPA, Ionquest(801) et Cyanex(272)) ainsi que la caractérisation des

résines résultantes de ce procédé, par les analyses IR. En outre, l'extraction des métaux lourds par le système XAD7-extractant obtenu a été étudiée, et les conditions optimales de leur extraction ont été déterminées. Les résultats de ce travail ont été valorisés par une publication internationale intitulée:

- M.T. Draa, **T. Belaid** et M. Benamor «**Extraction of Pb (II) by XAD7 impregnated resins with organophosphorus extractants (DEHPA, Ionquest801, Cyanex272)** ». Separation and Purification Technology, 40 (2004) pp 77-85.

## **I-2-Activités de recherche scientifique durant la thèse de Doctorat**

Le travail de thèse intitulé «**Extraction des ions Métalliques par les résines Amberlite XAD modifiées. Etude et Application**» a été réalisé au Laboratoire des Matériaux Organiques (LMO) de l'université de Bejaia en collaboration avec le Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique (LCOO), Université de Bordeaux 1, France. Ces travaux ont pour objectif l'amélioration des propriétés extractives des quelques adsorbants inertes; les résines Amberlite XAD et cela par deux techniques:

- 1- La modification physique: l'imprégnation de ces résines par un extractant organophosphoré (DEHPA) en présence d'un surfactant.
- 2- La modification chimique: le greffage des agents complexants à savoir le pyrogallol (PG) et le pyrocatechol violet (PV) sur ces adsorbants.

Les résines obtenues ont été caractérisées par différentes techniques d'analyses physico-chimiques à savoir: l'analyse élémentaire, la microscopie électronique à balayage, BET et IRTF. Ces caractérisations avaient pour objet l'évaluation des différentes interactions envisageables entre le support polymérique et le complexant. Ce travail a été suivi par l'étude de plusieurs paramètres physicochimiques qui affectent l'efficacité d'utilisation de ces résines dans l'opération d'extraction des ions Zinc(II) et Cadmium(II) en solution aqueuses. Il découle de cette étude différents résultats; ceux-ci nous ont menés à tirer les conclusions suivantes:

Les résultats de l'opération d'imprégnation de la résine XAD16 ont montré que l'utilisation d'un solvant polaire tel que l'éthanol, avec l'introduction d'un surfactant anionique (SDS) dans la solution d'imprégnation peut augmenter sa capacité rétentionnaire en extractant.

L'immobilisation d'un extractant organophosphoré DEHPA en présence d'un surfactant anionique (SDS) sur un support polymérique macroporeux (XAD16) produit une résine hautement efficace pour l'extraction des ions métalliques divalents du zinc. Plusieurs paramètres influent sur la performance d'extraction à savoir: la méthode d'imprégnation, la concentration de l'extractant (DEHPA), le pH du milieu aqueux, la vitesse d'agitation de la solution d'extraction et la température du milieu aqueux.

Les tracés des deux isothermes de Langmuir  $C_e/q_e = f(C_e)$  et de Freundlich  $\ln q_e = f \ln(C_e)$  ont montré une bonne corrélation dans le cas de l'isotherme de Langmuir. Ces résultats accréditent l'hypothèse d'une adsorption sur des sites éloignés les uns des autres par des distances permettant à cette adsorption de suivre le modèle d'indépendance de sites d'adsorption de Langmuir.

L'étude de la cinétique d'imprégnation de l'extractant (DEHPA) sur la résine Amberlite XAD 7 a montré que, la capacité rétentionnaire de DEHPA par cette résine est de l'ordre de 1,77g/gRV. L'utilisation du mélange eau/éthanol (rapport 2/1) comme solvant d'imprégnation, est plus avantageux écologiquement et économiquement pour l'opération d'imprégnation.

L'adsorption/désorption est un processus au cours duquel les adsorbats sont continuellement en équilibre entre la phase solide et la phase liquide. En effet, à la lumière des résultats de l'étude de l'influence de l'acidité sur la rétention ionique et dans le but d'une régénération des résines imprégnées utilisées comme supports d'adsorption, nous avons suivi la variation du rendement de réextraction en fonction du temps et à différentes concentrations de l'acide. Les résultats obtenus montrent clairement qu'un lavage acide permettrait de régénérer ces adsorbants utilisés pour décontaminer des solutions polluées, et accrédite l'idée d'un possible fonctionnement séquentiel où des phases d'adsorption seraient suivies de phases de désorption.

La modélisation de la cinétique d'extraction du Zinc et du Cadmium par les modèles HDM et SCM montre que la diffusion des ions de Zn(II) et de Cd(II) au sein de la résine constitue la phase limitative de l'extraction. Il a été déduit que les coefficients internes ( $D_r$ ) sont nettement inférieurs à ceux obtenus dans la couche réactante ( $D_{e,r}$ ). Ceci nous permet de suggérer que la couche de diffusion au voisinage de l'interface solution/ extractant, au sein des pores de la résine contrôle la cinétique d'extraction de ces ions métalliques.

La deuxième technique de modification utilisée dans notre travail est la modification chimique c'est-à-dire le greffage d'un complexant organique le Pyrocatechol Violet (PV) sur la matrice polymérique de la résine Amberlite XAD 4. La résine produite est hautement efficace pour l'extraction des ions Zn(II) dans un milieu aqueux, à pH allant de 5 à 5,5. Après 10 cycles d'utilisation extraction-réextraction de cette résine, le taux d'extraction est pratiquement constant ce qui confirme la stabilité du complexant greffé (PV) sur le support polymérique XAD 4. Ma soutenance de Doctorat a fait l'objet de deux publications internationales et de trois communications internationales:

1. **T. Belaid**, S. Aitali, M. Benamor et K. Belhamel «**Synthesis and characterization of new chelating resin functionalized with Pyrocatechol Violet and its application as extractant for zinc (II)** ». Materials Science Forum, 609 (2009) pp 75-80.
2. M. Benamor, Z. Bouariche, **T. Belaid** et M.T. Draa «**Kinetic studies on cadmium ions by Amberlite XAD7 impregnated resins containing di (2-ethylhexyl) phosphoric acid as extractant**». Separation and Purification Technology, 59 (2008) pp 74–84.
3. S. Aitali, **T. Belaid** et M. Benamor «**L'étude de l'extraction du zinc par une résine Amberlite XAD16 imprégnée par un acide organophosphore DEHPA en présence d'un surfactant**» Congrès international de photocatalyse et environnement. Constantine, 7- 8 Mai 2008.
4. **T. Belaid**, S. Aitali, M. Benamor et K. Belhamel «**Synthesis and characterization of new chelating resin functionalized with Pyrocatechol Violet and its application as extractant for zinc (II)**» First international conference on thin films and porous materials. Algiers, 19-22 May 2008.
5. S. Aitali, **T. Belaid** et M. Benamor «**Imprégnation de la résine Amberlite XAD16 par un acide organophosphore DEHPA en présence d'un surfactant et son application dans l'extraction du Zinc (II)**» Colloque international sur les matériaux émergents. Sétif, 18- 19 Février 2008.

### **I-3-Activités de recherche scientifique hors et après la thèse**

Après la soutenance de ma thèse de Doctorat, j'ai poursuivi mes recherches au sein du «Laboratoire des procédés Membranaires et des Techniques de Séparation et de Récupération (LPMTSR)» de l'université de Bejaia. Plusieurs volets ont été étudiés afin d'enrichir et de renforcer mes compétences scientifiques.

#### **A-Extraction du Zn(II), Cu(II) et de Fe(II) par la résine Amberlite XAD 7 imprégnée et par la membrane polymère à inclusion**

Ce travail a pour objectif l'étude comparative de l'extraction des ions métalliques Zinc(II) par la résine Amberlite imprégnée, et par membrane polymère à inclusion (MPI)

contenant l'acide bis (2, 4,4-triméthylpentyl) dithiophosphinique (Cyanex 302) comme extractant. Les résultats obtenus de l'extraction du Zn(II) avec les deux techniques étudiées (SIR, MPI) indiquent que l'utilisation des MPIs est à retenir, aussi bien du point de vue de l'efficacité de l'extraction que celui de la stabilité de la membrane.

Un meilleur taux d'extraction du Zn(II) est attribué à la membrane polymère à inclusion dans les conditions suivantes: un pH allant de 4,8 à 6 et une concentration en extractant (Cyanex 302) supérieure ou égale à  $7\mu\text{mol}/\text{cm}^2$  pour une concentration en ion métallique de 10mg/l. La régénération de la membrane (MPI) et de la résine (SIR) par l'acide HNO<sub>3</sub> (1M) est de 100% et de 90% respectivement. En mélange (Zn(II), Cu(II) et Fe(II)), l'extractant (Cyanex 302) a une affinité élevée pour les ions Cu(II) avec les deux supports d'extraction expérimentés. Ce travail a fait l'objet d'une publication internationale

- Ounissa Senhadji-Kebiche, **Taous Belaid** et Mohamed Benamor «**Polymer Inclusion Membrane (PIM) as Competitive Material for Applications in SPE for Water Treatment Process**». Open Access Library Journal, Volume 1 / e 758 (2014).

### **B- Préparation et caractérisation des microsphères modifiées PEEK-WC/DEHPA pour adsorption de la Rhodamine B. Études Cinétiques.**

Le procédé d'inversion de phase a été appliqué pour la préparation de microsphères polymère, à base d'un polymère hydrophile, le polyétheréthercétone modifié (PEEK-WC) dopé au DEHPA. La formation de microsphères dépendait fortement de la viscosité de la solution polymère. Cette dernière diminue drastiquement en augmentant la teneur en DEHPA dans la solution polymère, de 116 cP à 90,5 cP, pour le rapport (PEEK-WC / DEHPA) 1/ 0 et 1/1,5 respectivement. En conséquence, la formation de microsphères, avec l'ajout de DEHPA, en dessous du rapport 1/1,5 n'a pas été réalisable. Cela s'explique par l'excès de DEHPA qui a induit une réduction de la viscosité empêchant de ce fait la formation de gouttes sphériques et stables à la bordure inférieure du film mono-pore. L'utilisation d'une faible viscosité en solution polymère rend la formation de microsphères difficile.

La morphologie des microsphères PEEK-WC a été examinée en utilisant la microscopie électronique à balayage (SEM). Les microsphères obtenues ont une forme sphérique avec une petite queue et une surface externe rugueuse irrégulière. La section transversale des microsphères présente une structure asymétrique caractérisée par une couche externe (peau) microporeuse et une structure en forme de doigt de la surface externe au centre des microsphères. Cette morphologie est caractéristique d'une séparation de phase instantanée

pendant la formation du processus. Cependant, la teneur plus élevée en DEHPA, jusqu'à un rapport de 1/1,5 retarde la solubilité dans l'eau faisant des microsphères avec une surface de rugosité et une suppression des macro-vides visible dans la section des microsphères. L'augmentation de la teneur en DEHPA affecte considérablement la morphologie et la structure des microsphères.

Pour étudier les propriétés extractives des microsphères à base de PEEK-WC fonctionnalisées avec le DEHPA, nous avons choisi le système sur colonne. Le débit d'alimentation de la colonne et le pH de la solution de Rhodamine B (RHB) ont été fixés à 0,145 ml/s et 4,5 respectivement. Les paramètres étudiés étaient; le rapport (PEEK-WC /DEHPA), la concentration initiale de la Rhodamine B en solution, la masse des microsphères fonctionnalisées et la température de la solution. Pour la réextraction de RHB et l'étude de la stabilité, une solution d'acide nitrique à 3N a été utilisée. Les résultats obtenus indiquent que les microsphères polymériques à base de PEEK-WC: DEHPA sont des adsorbants très prometteurs pour l'élimination de la RHB en solution aqueuse. Le rendement d'extraction de la RHB le plus élevé a été obtenu avec les microsphères PEEK-WC: DEHPA avec un rapport (1/1), atteignant 95%. Cependant, la capacité d'adsorption des microsphères modifiées augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de la RHB et avec l'augmentation de la masse des microsphères fonctionnalisées. La cinétique d'adsorption semble mieux décrite avec le modèle de pseudo-second ordre et son mécanisme est régi par la chimisorption. La cinétique d'extraction de RHB par le système PEEK-WC:DEHPA est contrôlée par la réaction d'échange entre les groupements fonctionnels de DEHPA et la RHB. Ce travail est couronné par une publication et par une communication internationale:

1. S. Bey, L.Ouazine, **T. Belaid**, A. Criscuo, M. Benamor, E. Drioli et A Figoli « **Preparation and Characterization of Modified PEEK-WC: DEHPA Microspheres for Rhodamine B Adsorption. Kinetics Studies** ». Journal of Membrane Science and Research, 4 (2018) pp 204-211.
2. S. Bey, L. Ouazine, **T. Belaid**, A. Criscuoli, M. Benamor, E. Drioli et A. Figoli «**Preparation and characterization of modified PEEK-WC: DEHPA microspheres for Rhodamine B and Methylene Blue adsorption. Kinetics studies** » Fifth International Symposium Frontiers in Polymer Science. Seville (Spain), 17-19 May 2017.

**C-Effet du support naturel sur l'activité des catalyseurs de type perovskite supportés LaNiO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> dans la réaction de reformage à sec du méthane**

Notre travail porte sur la synthèse et la caractérisation des oxydes mixtes de type perovskites  $ABO_3$  supportés et leur application dans la réaction de reformage à sec du méthane d'une part, et d'autre part leur utilisation pour la dépollution des eaux par adsorption. J'ai utilisé la silice naturelle obtenue à partir de sous-produit de kaolin algérien comme support. Le produit du kaolin est riche en silice, disponible, peu coûteux et présente une bonne stabilité thermique nécessaire pour la réaction de reformage à sec du méthane.

Le but de ce travail est d'étudier l'effet du support naturel sur l'activité des catalyseurs de type perovskite supportés  $20\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$  et  $40\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$  dans la réaction de reformage à sec du méthane à  $800^\circ\text{C}$ . Les résultats ont montré que l'utilisation de la silice thermique comme support améliore la surface spécifique de l'oxyde mixte, ce qui entraîne une bonne dispersion de nickel et une bonne réductibilité du catalyseur. Parmi les catalyseurs synthétisés, le catalyseur  $40\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$  est plus actif. Cette activité est probablement attribuée à la faible taille des particules de Ni bien dispersées sur le support et à la bonne réductibilité. L'augmentation de la température de réduction à  $800^\circ\text{C}$  de ce catalyseur améliore davantage la dispersion de Ni à la surface de la silice, cela se traduit par une activité catalytique élevée. Ce travail a donné lieu à une publication et à une communication internationale:

1. D. Sellam, K. Ikkour, S. Dekkar, H. Messaoudi, **T. Belaid** et A.C. Roger «**CO<sub>2</sub> Reforming of Methane over LaNiO<sub>3</sub> Perovskite Supported Catalysts: Influence of Silica Support**». Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, 14 (3) 2019, pp 568-578.
2. D. Sellam, K. Ikkour, A.C. Roger, H. Messaoudi, **T. Belaid** et S. Dekkar «**CO<sub>2</sub> Reforming with CH<sub>4</sub> over Kaolin Silica Supported LaNiO<sub>3</sub> Catalysts**» **Gold 2018 Conference**. Paris, 15<sup>th</sup> to 18<sup>th</sup> July 2018.

Ces oxydes mixtes de type perovskite  $ABO_3$  supportés ont trouvé aussi leur application dans les phénomènes d'adsorption notamment l'élimination des polluants organiques. Cette étude consiste à synthétiser et à utiliser un nouvel adsorbant à base de silice mésoporeuse ( $x\%\text{LaNiO}_3/\text{SBA-15}$ .  $x = 0, 20, 30, 40$ ) dans un procédé physico-chimique d'adsorption, pour traiter des solutions aqueuses contenant le phénol comme polluant organique. Les solides à base de perovskites supportés sur un support mésoporeux SBA-15 ont montré leur efficacité pour l'élimination du phénol. L'adsorption du phénol sur le mésoporeux  $30\text{LaNiO}_3/\text{SBA-15}$  atteint 80% à  $\text{pH}_{\text{initial}} = 4$  à température ambiante. Les résultats obtenus dépendent de la taille et de la distribution des pores. Ce travail a fait l'objet de deux communications internationales et d'une communication nationale:

1. **T. Belaid**, K. Ikkour, D. Sellam et M. Benamor «**Preparation and application of LaNiO<sub>3</sub>/SBA-15 mesoporous silica for adsorption of phenolic compounds from aqueous solution** » International Symposium on Materials Chemistry. Boumerdes, 19, 20 & 21 Mars 2018.
2. **T. Belaid**, K. Ikkour, D. Sellam et M. Benamor «**Adsorption of phenolic compounds from aqueous solution using LaNiO<sub>3</sub> loaded mesoporous SBA-15** » 2<sup>nd</sup> Tunisian Chemical Society Conference on Coordination Chemistry. Hammamet (Tunisia), 11-14 May 2017.
3. **T. Belaid**, K. Bouras et M. Benamor «**Adsorption du phénol sur les mésoporeux LaNiO<sub>3</sub>/SBA-15** » 1<sup>er</sup> Séminaire National sur la Chimie des Matériaux. Boumerdés, 24-25 Avril 2017.

## **PARTIE II: PARCOURS PROFESSIONNEL**

### **II-1-Activités d'enseignement**

Mes activités d'enseignement ont débuté en tant qu'enseignante vacataire à l'université A. Mira de Bejaia. De l'année 2000 à l'année 2002, pendant la période de préparation de mon mémoire de Magister, j'ai assuré les travaux pratiques des modules chimie organique et chimie minérale au profit des étudiants de 1<sup>ère</sup> DEUA au département de Génie des procédés..

Suite à la soutenance de mon mémoire de Magister en 2002 à l'université de Bejaia, j'ai été recruté et affiliée au département de TC-SETI, où j'ai commencé à assurer les travaux dirigés du module Thermodynamique. J'ai également assuré les travaux pratiques des modules: Méthodes physiques d'analyses pour les étudiants de 4<sup>ème</sup> année Génie des procédés+ Génie pharmaceutique et chimie minérale pour les étudiants de 1<sup>ère</sup> DEUA au département de Génie des procédés. De l'année 2004 jusqu'à l'année 2006, j'ai assuré les travaux dirigés du même module (thermodynamique) pour les étudiants de 1<sup>ère</sup> année TC-SETI (système classique) ainsi que les travaux pratiques du module minérale aux étudiants de 1<sup>ère</sup> année DEUA. Durant l'année universitaire 2006-2007, j'ai donc eu l'occasion d'intervenir dans les deux systèmes LMD et classique en assurant le module de chimie (TD et TP) aux étudiants de 1<sup>ère</sup> année. De 2007 jusqu'à 2015 j'ai assuré les travaux pratiques et dirigés des matières chimie 1 et chimie 2 au département de 1<sup>ère</sup> année Technologie. A partir de l'année 2015 jusqu'à ce jour, j'ai enseigné le cours de thermodynamique chimique (chimie 2) et les travaux dirigés des modules chimie1 et chimie 2 aux étudiants de 1<sup>ère</sup> année Technologie

## **II-2-Activités d'encadrement**

Mon activité d'enseignement a été également accompagnée par une activité d'encadrement. Cette dernière, illustrée par les mémoires de fin de cycle Ingénieur, DEUA et Master ainsi que les projets de fin de cycle Licence en Génie des Procédés, présente mes axes de recherches suivis et développés au cours des années.

- 1- KHALDI Chafia, BOUDJELLIL Souad «Elimination du chrome en milieu aqueux par adsorption sur des matériaux naturels» mémoire de Master, Génie Chimique, Université de Bejaia, 2020.
- 2- ZEMOURI Kahina, ZOUGAGH Dounia «Etude de l'adsorption de colorants organiques (Bleu de Methylene et Methyle Orange) sur les coquilles de noix de coco » mémoire de Master, Génie Chimique, Université Bejaia, 2019.
- 3- LAHELALI Samira, BENMEZIANE Kahina «Etude de phénomène d'adsorption de bleu de méthylène sur les coquilles d'amandes» mémoire de Master, Génie de l'environnement, Université Bejaia, 2017.
- 4- OUADI Kahina, REBBOUH Sakina «Extraction et récupération du plomb par la silice traitée» mémoire de Master, Génie chimique, Université Bejaia, 2016.
- 5- BOUCHERGUINE Lynda, GHILAS Tassadit «Adsorption du plomb par une membrane composite à base de (CTA + silice)» mémoire de Master, Génie Chimique, Université Bejaia, 2016.
- 6- HADDOUM Zahira, MAOUCHE Ouassila «Adsorption de phénol sur les mésoporeux LaNiO<sub>3</sub>/SBA-15» mémoire de Master, Génie Chimique, Université Bejaia, 2015.
- 7- YOUNSAOUI Youghourta, GUEDJALI Zoubir «Contribution à l'extraction liquide-liquide du cuivre par le cyanex 272» mémoire de DEUA, Analyse, Université Bejaia, 2009.
- 8- ABBAS Hamid, OULMI Nacera «Etude de l'extraction de Nickel par les membranes liquides volumiques» mémoire de DEUA, Analyse, Université Bejaia, 2009.
- 9- MEKRECHE Billal, BEZZIOU Nassima «Dessalement de l'eau de mer par l'osmose inverse» mémoire de DEUA, Analyse, Université Bejaia, 2008.

- 10- KHALFOUNI Louisa, BELHOUARI Nadia «Extraction du cadmium (II) par une résine fonctionnelle purolite MN500» mémoire de DEUA, Analyse, Université Bejaia, 2008.
- 11- ABDOUNE Yamina, MAZA Malika «Extraction du Zn(II) par la résine Amberlite XAD7 imprégnée et par la membrane polymère à inclusion» mémoire d'Ingénieur d'état, Génie pharmaceutique, Université Bejaia, 2008.
- 12- MEBARKI Khadidja, KHITER Amel «L'étude du phénomène d'imprégnation de la résine Amberlite XAD1180 par SDS et son application dans l'extraction de Zinc» mémoire de DEUA, Analyse, Université Bejaia, 2007.
- 13- DJABRI Nafessa, HAMANI Nadia «Analyse physico-chimique et l'efficacité de traitement par l'hypochlorite de sodium de l'eau de distribution à la ville de Bejaia par l'ADE» mémoire de DEUA, Analyse, Université Bejaia, 2007.
- 14- CHERIFI Fouzia, BOUAITA Farida «Traitement des eaux résiduaires industrielles au niveau de l'unité textile de Kherrata» mémoire de DEUA, Analyse, Université Bejaia, 2006.
- 15- MOALI Nassima, SAHNOUNE Faiza «Extraction du :  $Zn^{++}$ ,  $Cu^{++}$ ,  $Ni^{++}$  et  $Cd^{++}$  par la résine XAD7 imprégnée et modifiée» mémoire d'Ingénieur d'état, Génie chimique, Université Bejaia, 2005.
- 16- AITALI Salima «Etude comparative de l'imprégnation de deux résines Amberlite XAD4 et XAD16» mémoire d'Ingénieur d'état, Génie chimique, Université Bejaia, 2003.
- 17- CHALLAL Hassiba, CHENINE Houda «Utilisation des biosorbants pour l'épuration des effluents liquides chargés en polluants organiques et inorganiques» Projet de fin d'études, Licence en Génie des procédés, Université de Bejaia, 2019.
- 18- HABBAZ Thiziri, LAHLOU Soraya «L'adsorption des polluants organiques par la silice» Projet de fin d'études, Licence en Génie des procédés, Université de Bejaia, 2017.
- 19- BENLATRECHE Sabrin, TAMDRARI Taous «La faujasite son application» Projet de fin d'études, Licence en Génie des procédés, Université de Bejaia, 2015.
- 20- AIT ZOURA Ali, NAIT MOHAND Abdel Amine «Les zéolithes et leurs applications» Projet de fin d'études, Licence en Génie des procédés, Université de Bejaia, 2013.