

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



Université A/Mira de Bejaia
Faculté de Technologie
Département de Technologie

**Cours de Thermodynamique (Chimie 2)
pour le Tronc commun Sciences et
Technologies**

Présenté par : Dr. Abdelmalek Kachbi

2016 - 2017

Table des matières

Table des matières	i
Introduction	1
1 Généralités sur la thermodynamique	2
1.1 Objet de la thermodynamique	2
1.2 Définition des systèmes thermodynamiques et du milieu extérieur . .	2
1.2.1 Système et milieu extérieur	2
1.2.2 Système homogène et système hétérogène	3
1.2.3 Système ouvert, fermé et isolé	3
1.3 Description d'un système thermodynamique	3
1.3.1 Variables d'état	3
1.3.2 Fonction d'état	3
1.3.3 Grandeurs extensives et intensives	4
1.3.4 Équation d'état des gaz parfaits	4
1.3.5 Équation d'état des gaz réels	4
1.4 État d'équilibre thermodynamique d'un système	5
1.4.1 Équilibre thermique	5
1.4.2 Équilibre chimique	5
1.5 Transformation de l'état d'un système	5
1.5.1 Transformation d'un gaz parfait	5
1.5.2 Transformation de changement d'état physique	6
1.5.3 Transformations chimiques	6
1.6 Rappel des lois des gaz parfaits	6

1.6.1	Loi de Boyle-Mariotte	6
1.6.2	Loi de Gay-Lussac	7
1.6.3	Loi de Charles	7
1.6.4	Loi de Dalton	7
1.7	Échanges d'énergie d'un système	8
1.7.1	Travail des forces de pression	8
1.7.2	Chaleur ou quantité de chaleur	10
1.8	Rappel sur les unités de P et T	12
1.8.1	Pression	12
1.8.2	Température	12
2	Premier principe de la thermodynamique	13
2.1	Énergie interne d'un système	13
2.2	Énoncé du premier principe	13
2.3	Application du premier principe aux réactions chimiques	14
2.3.1	Réactions à volume constant (isochore)	14
2.3.2	Réaction à pression constante (isobare)	15
2.3.3	Relation entre Q_V (ΔU) et Q_P (ΔH)	15
2.4	Application du premier principe aux transformations des gaz parfaits	15
2.4.1	Énoncé de la loi de Joule	15
2.4.2	Relation de MAYER	16
2.4.3	Transformation réversible adiabatique	16
2.4.4	Cycle de CARNOT	18
2.4.5	Exemples de machines à cycle	21
3	Application du premier principe de la thermodynamique à la thermo- chimie	22
3.1	L'état standard	22
3.2	L'enthalpie standard de formation ΔH_f^0	22
3.3	Énergie (ou enthalpie) de liaison	23
3.4	Enthalpie d'une réaction chimique	24
3.4.1	Première loi de HESS (1802 - 1850)	24

3.4.2	Deuxième loi de HESS	24
3.5	Variation de l'enthalpie de réaction avec la température	25
3.5.1	Loi de KIRCHHOFF	25
3.6	Utilisation de la loi de Kirchhoff	26
4	Deuxième principe - Entropie	27
4.1	Deuxième principe	27
4.1.1	Introduction	27
4.1.2	Exemples de transformations irréversibles	27
4.1.3	Entropie	28
4.1.4	Détente isotherme d'un gaz parfait	29
4.1.5	Calcul d'entropie liée au changement d'état physique	30
4.1.6	Interprétation microscopique de l'entropie	31
4.2	Troisième principe de la thermodynamique : Principe de NERNST . .	31
4.2.1	Énoncé	31
4.2.2	Calcul de l'entropie molaire absolue	31
4.3	Entropie standard de réaction	32
4.4	Entropie d'un gaz parfait	32
4.5	Enthalpie libre	33
4.5.1	Critère de transformation	33
4.5.2	Application aux réactions chimiques	33
5	Les équilibres chimiques	35
5.1	Réaction complète et réaction incomplète	35
5.1.1	Étude expérimentale d'une réaction incomplète	35
5.2	Nature de l'équilibre	36
5.3	Loi d'action de masse	36
5.4	Loi d'action de masse et enthalpie libre	38
5.5	Variation de la constante d'équilibre avec la température	39
5.6	Lois de déplacement des équilibres chimiques	39
5.6.1	Principe de LE CHATELIER	39
5.6.2	Influence de la température	39

5.6.3	Influence de la pression	39
5.6.4	Influence de la composition	40
5.7	Description de l'état d'équilibre	40
5.7.1	Coefficient de dissociation	40
5.7.2	Degré d'avancement	41
Bibliographie		42

Introduction

Ce cours de thermodynamique est destiné surtout aux étudiants du domaine des sciences et technologies dans le cadre du système LMD. Il couvre l'essentiel du programme officiel du module de thermodynamique (chimie 2) du semestre 2, License ST, à savoir :

1. Généralités sur la thermodynamique
2. Premier principe de la thermodynamique
3. Application du premier principe à la thermochimie
4. Deuxième principe de la thermodynamique - Entropie
5. Les équilibres chimiques

Le contenu du cours est inspiré des livres de chimie couramment utilisés, des cours de mes collègues enseignants, ainsi que du cours de thermodynamique que j'enseigne depuis quelques années aux étudiants de première année LMD du domaine ST au sein du département de technologie, faculté de technologie, université de Béjaïa.

J'espère que ce support de cours aidera et facilitera la tâche de l'étudiant de première année à la compréhension de sa matière de thermodynamique.

Enfin des erreurs peuvent être relevées, prières de les signaler à l'adresse email suivante : **amkachbi@gmail.com**

Généralités sur la thermodynamique

1.1 Objet de la thermodynamique

C'est l'étude des échanges d'énergie entre le système et le milieu extérieur. Elle étudie la matière à partir des grandeurs macroscopiques mesurables expérimentalement comme la température, la pression, le volume, la composition,..... ect.

1.2 Définition des systèmes thermodynamiques et du milieu extérieur

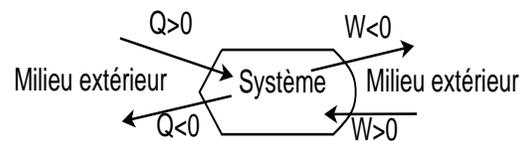
1.2.1 Système et milieu extérieur

Un système thermodynamique est la partie de l'univers que l'on veut étudier. Tout ce qui ne fait pas partie du système constitue le milieu extérieur.

$$\text{Univers} = \text{Système} + \text{Milieu extérieur}$$

Par convention :

L'énergie (chaleur ou travail) reçue par le système est positive.



1.2.2 Système homogène et système hétérogène

- Le système homogène est constitué d'une seule phase (gaz, liquide ou solide) et les propriétés physico-chimiques sont les mêmes en chacun de ses points.
- Un système est hétérogène s'il comporte plusieurs phases ou si la phase unique a des propriétés différentes selon les régions considérées.

1.2.3 Système ouvert, fermé et isolé

- Système ouvert : peut échanger de l'énergie et de la matière avec le milieu extérieur (bougie allumée).
- Système fermé : peut échanger seulement de l'énergie avec le milieu extérieur (radiateur).
- Système isolé : ne peut échanger ni énergie, ni matière avec le milieu extérieur (thermo + café chaud).

1.3 Description d'un système thermodynamique

1.3.1 Variables d'état

Ce sont les grandeurs d'état indépendantes, suffisantes pour décrire parfaitement l'état d'un système.

Exemple : 1 mole de O_2 à la température ambiante $T = 25^{\circ}C$ et à la pression $P = 1 atm$.

Ce système est parfaitement défini par les variables d'état : T , P et n .

1.3.2 Fonction d'état

C'est le reste des grandeurs d'état qui dépendent des variables d'état via des équations d'état.

Dans l'exemple précédent et dans le cas d'un gaz parfait : $PV = nRT \implies V = \frac{nRT}{P}$
avec $R = 0,082 l \cdot atm/mol.K$ (constante des gaz parfaits).

On peut donc calculer la valeur de V :

$$V = \frac{1 \times 0,082 \times (25 + 273,15)}{1} = 24,45 \text{ litres} : V \text{ est une fonction d'état.}$$

1.3.3 Grandeurs extensives et intensives

- Grandeurs intensives : elles sont indépendantes de la quantité de matière du système (paramètres de qualité) comme la pression, la température, la fraction molaire,ect.
- Grandeurs extensives : elles sont proportionnelles à la quantité de matière du système. Elles sont additives (paramètres de quantité) comme la masse, le volume, ect.

Remarque : Le quotient de deux grandeurs extensives est intensive.

Exemple : masse volumique $\rho = \frac{m}{V}$

1.3.4 Équation d'état des gaz parfaits

Le gaz parfait est décrit comme suit :

- Pas d'interactions entre les molécules
- Les molécules sont assimilées à des masses ponctuelles
- Les chocs sont élastiques
- $PV = nRT$ avec P : pression du gaz, V : volume du gaz, n : nombre de moles du gaz, T : température du gaz, R : constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J/mol.K} = 0,082 \text{ l.atm/mol.K} = 1,987 \text{ cal/mol.K}$)

1.3.5 Équation d'état des gaz réels

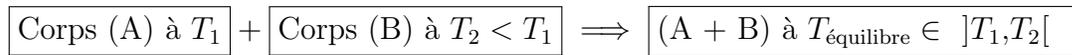
Les gaz réels (VANDER WAALS) sont décrits par l'équation suivante :

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) \quad \text{a et b sont des constantes empiriques caractérisant le gaz.}$$

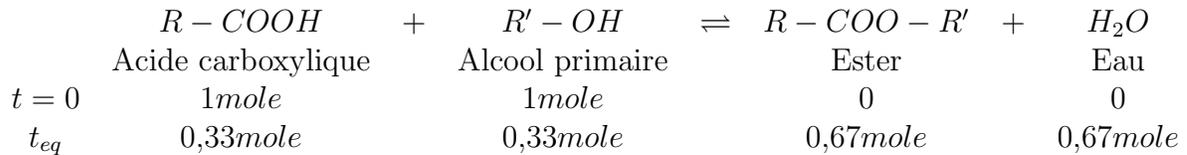
1.4 État d'équilibre thermodynamique d'un système

Un système est en équilibre thermodynamique lorsque ses variables d'état (T , P , V , structure,...) sont les mêmes en tout point du système et restent constantes au cours du temps.

1.4.1 Équilibre thermique



1.4.2 Équilibre chimique



1.5 Transformation de l'état d'un système

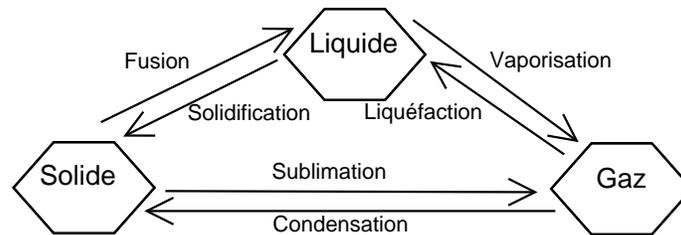
1.5.1 Transformation d'un gaz parfait

Une transformation s'accompagne souvent de modifications d'une ou plusieurs variables d'état.

- Transformation isochore : $V = cste$; $dV = 0$; $\Delta V = 0$
- Transformation isobare : $P = cste$; $dP = 0$; $\Delta P = 0$
- Transformation isotherme : $T = cste$; $dT = 0$; $\Delta T = 0$

- Transformation adiabatique : $\delta Q = 0$; $Q = 0$
- Cycle fermé de transformations : série de transformations du système qui le ramène à son état initial :
État(1) \rightarrow (2) \rightarrow (3) \rightarrow \rightarrow (1)
- Transformations réversibles et irréversibles :
 - La transformation réversible peut se décrire dans les deux sens, c'est une suite d'états d'équilibre (compression et détente d'un gaz).
 - La transformation irréversible ne peut pas se décrire dans les deux sens et ne passe pas par une suite d'états d'équilibre (combustion d'un gaz).

1.5.2 Transformation de changement d'état physique



1.5.3 Transformations chimiques

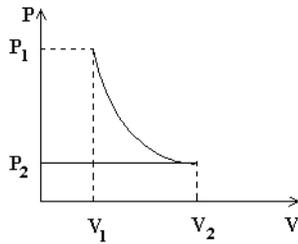
Ce sont les réactions chimiques comme l'esterification la combustion, ect.

1.6 Rappel des lois des gaz parfaits

1.6.1 Loi de Boyle-Mariotte

$$T = Cste \implies PV = nRT = Cste \implies P_1V_1 = P_2V_2$$

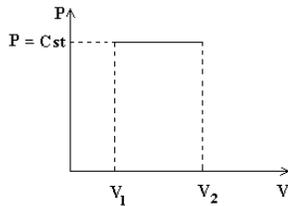
Diagramme de Clapeyron : $P = f(V)$



P est inversement proportionnelle à V
La courbe $P = f(V)$ est une hyperbole

1.6.2 Loi de Gay-Lussac

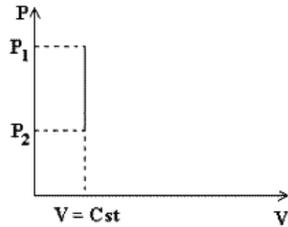
$$P = Cste \quad \Longrightarrow \quad \frac{V}{T} = \frac{nR}{P} = Cste \quad \Longrightarrow \quad \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$



P est constante. La courbe $P = f(V)$
est une droite perpendiculaire à l'axe des P

1.6.3 Loi de Charles

$$V = Cste \quad \Longrightarrow \quad \frac{P}{T} = \frac{nR}{V} = Cste \quad \Longrightarrow \quad \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$



V est constante. La courbe $P = f(V)$ est
une droite perpendiculaire à l'axe des V

1.6.4 Loi de Dalton

Un mélange de gaz parfaits se décrit par l'équation du gaz parfait :

$$\boxed{P_t V = n_t R T} \quad (1)$$

avec P_t : Pression totale des gaz parfaits

$$P_t = \sum P_i : \text{ Loi de Dalton}$$

P_i : Pression partielle du gaz i et n_t : nombre de moles total des gaz

$$n_t = \sum n_i$$

n_i : nombre de moles du gaz i . Pour le gaz i :

$$P_i V = n_i R T \quad (2)$$

$$\frac{(2)}{(1)} \implies \frac{P_i V}{P_t V} = \frac{n_i R T}{n_t R T}$$

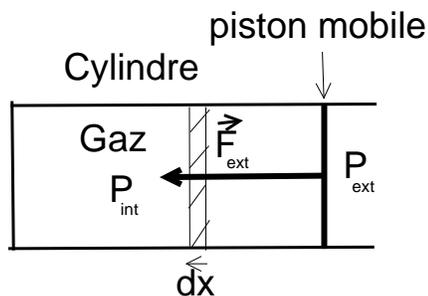
$$\frac{P_i}{P_t} = \frac{n_i}{n_t} = x_i : \text{ Fraction molaire du gaz } i \text{ dans le mélange gazeux}$$

$$P_i = x_i P_t : \text{ autre forme de la loi de Dalton}$$

1.7 Échanges d'énergie d'un système

Un système qui subit des transformations thermomécaniques échange avec le milieu extérieur des énergies de type calorifique (chaleur) et mécanique (travail des forces de pression).

1.7.1 Travail des forces de pression



F_{ext} : Force exercée par le milieu extérieur sur le piston

$$P_{ext} = \frac{F_{ext}}{S}$$

Pour un déplacement élémentaire dx du piston, le travail de \vec{F}_{ext} sera élémentaire : $\delta W = F_{ext} \cdot dx = P_{ext} \cdot S \cdot dx$

$S \cdot dx = dV$: variation infinitésimale du volume du système $\implies \delta W = P_{ext} \cdot dV$

Pour respecter la règle des signes qui veut que le travail reçu par le système est positif ($\delta W > 0$), il convient d'ajouter le signe $(-)$ car lors de la compression $dV < 0$

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

Pour une transformation finie allant d'un état (1) vers un état (2) : $W = \int_1^2 \delta W$

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

– **Transformation isochore :**

$dV = 0 \implies \delta W = 0$ et $W = 0$

– **Transformation réversible :**

à chaque instant : $P_{ext} = P_{int} = P$ (pression du gaz)

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

Dans le cas d'un gaz parfait $P = \frac{nRT}{V}$

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

– **Transformation réversible isotherme**

$(T_1 = T_2 = T \text{ (= Constante)})$

$W = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT [\ln V]_{V_1}^{V_2} = -nRT (\ln V_2 - \ln V_1)$

$$\boxed{W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}}$$

$$P_1 V_1 = P V_2 \implies \boxed{W = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2}}$$

– **Transformation réversible isobare**

$$P_1 = P_2 = P \quad (= \text{Constante})$$

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

$$\boxed{W = -P(V_2 - V_1)}$$

– **Transformation irréversible**

$$P_{ext} \neq P \quad (\text{pression du gaz}); \quad W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dV$$

Dans le cas où $P_{ext} = Cste$: $W = -P_{ext} \int_{V_1}^{V_2} dV$

$$\boxed{W = -P_{ext}(V_2 - V_1)}$$

Dans le cas du gaz parfait : $V = \frac{nRT}{P} \implies W = -P_{ext} \left(\frac{nRT_2}{P_2} - \frac{nRT_1}{P_1} \right)$
 et pour une transformation isotherme :

$$\boxed{W = -nRT \left(\frac{P_{ext}}{P_2} - \frac{P_{ext}}{P_1} \right)}$$

1.7.2 Chaleur ou quantité de chaleur

Elle est caractérisée par une variation de la température du système (T) ou d'un changement d'état physique de la matière du système.

1.7.2.1 Variation de la température

Pour une transformation élémentaire, la variation de la température est élémentaire (dT) et la quantité de chaleur échangée entre le système et le milieu extérieur est aussi élémentaire (δQ)

– δQ est proportionnelle à dT

- δQ est aussi proportionnelle à la quantité de matière du système : la masse m et le nombre de moles n

$\frac{\delta Q}{m dT} = C_{ste} = c$: chaleur spécifique massique ou capacité calorifique massique.

$$\delta Q = m \cdot c \cdot dT$$

La quantité de chaleur pour une transformation finie : $Q = \int_1^2 \delta Q$

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} m \cdot c \cdot dT$$

La capacité calorifique massique (ou molaire) dépend de la température : $c = f(T)$
si c est constante dans l'intervalle de température $]T_1, T_2[\implies Q = m \cdot c \cdot (T_2 - T_1)$

Exemple : les valeurs de c en $(J/Kg \cdot K)$ de l'eau solide à $0^{\circ}C$, l'eau liquide et l'eau vapeur sont respectivement 2060, 4185 et 1850.

Remarque 1 : si la quantité de matière est donnée en nombre de moles n :

$$\delta Q = n \cdot c \cdot dT$$

avec c en $(J/mol \cdot K)$: chaleur spécifique molaire ou capacité calorifique (thermique) molaire

Remarque 2 : $n \cdot c = C$: capacité calorifique ou thermique du système.

$$\delta Q = C \cdot dT$$

Remarque 3 : pour les gaz, les capacités calorifiques sont notées :
 c_V, C_V : à volume constant ; c_P, C_P : à pression constante

1.7.2.2 Variation du changement d'état physique

- Les transformations liées aux changements d'état physique se déroulent à P et T constantes.
- La chaleur latente de changement d'état physique est la quantité de chaleur nécessaire pour transformer une :
 - unité de masse d'un corps : $L(J/Kg) = \frac{Q(J)}{m(Kg)} \implies \boxed{Q = m \cdot L}$
 - ou une mole d'un corps : $L(J/mol) = \frac{Q(J)}{n(mol)} \implies \boxed{Q = n \cdot L}$

1.8 Rappel sur les unités de P et T

1.8.1 Pression

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

1.8.2 Température

Les unités de la température les plus connues sont le Kelvin (échelle absolue), le degré Celsius (échelle centésimale, centigrade) et le degré Fahrenheit.

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

et $\boxed{T(^{\circ}F) = 1,8 \cdot T(^{\circ}C) + 32}$

Premier principe de la thermodynamique

2.1 Énergie interne d'un système

L'énergie totale d'un système est égale à la somme de trois termes :

$$E_{tot} = E_c + E_p + U \text{ avec :}$$

E_c : Énergie cinétique associée au mouvement de son centre de gravité.

E_p : Énergie potentielle associée à sa position dans le champ de force.

U : Énergie interne liée à l'état du système, autrement dit, c'est l'énergie stockée dans la matière (agitation thermique des particules, interactions intra-moléculaires et intermoléculaires).

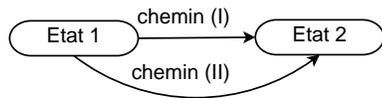
En thermodynamique, on s'arrange pour que $E_c = 0$ et $\Delta E_p = 0 \implies$ La variation d'énergie du système physico-chimique $\Delta E_{tot} = \Delta U$

2.2 Énoncé du premier principe

La variation de l'énergie interne d'un système fermé lors d'une transformation est égale à la somme algébrique du travail et chaleur échangés avec le milieu extérieur.

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

U est une fonction d'état alors que W et Q ne le sont pas en général.



$$\begin{aligned}\Delta U_{12} \text{ (chemin I)} &= U_2 - U_1 \\ \Delta U_{12} \text{ (chemin II)} &= U_2 - U_1 \\ \Delta U_{12} \text{ (chemin I)} &= \Delta U_{12} \text{ (chemin II)}\end{aligned}$$

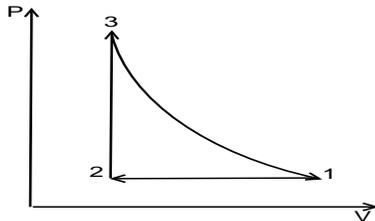
ΔU_{12} ne dépend pas du chemin parcouru, elle dépend seulement des états 1 et 2.

$\Delta U = W + Q = Cste$: Le premier principe traduit une conservation d'énergie.

Remarques :

- W , Q , ΔU ont la même unité : le Joule.
Comme pour W et Q : $\Delta U > 0$ (le système reçoit de l'énergie) et $\Delta U < 0$ (le système cède de l'énergie)
- Système isolé : $W = 0$, $Q = 0 \implies \Delta U = W + Q = 0 \implies U = Cste$
(principe de conservation)
- Transformation cyclique : le système subit une série de transformations qui le ramène à son état initial.

Exemple : État(1) \rightarrow (2) \rightarrow (3) \rightarrow (1)



$$\begin{aligned}\Delta U &= U_{finale} - U_{initiale} = U_1 - U_1 = 0 \\ \text{Donc } W + Q &= 0 \implies \boxed{W = -Q} \\ &\text{(principe de l'équivalence)}\end{aligned}$$

2.3 Application du premier principe aux réactions chimiques

2.3.1 Réactions à volume constant (isochore)

$$W = - \int P dV = 0 ; \quad Q = Q_V ; \quad \Delta U = W + Q \implies \boxed{Q_V = \Delta U}$$

Q_V est une fonction d'état

$Q < 0$: réaction exothermique (le système dégage de la chaleur)

$Q > 0$: réaction endothermique (le système reçoit de la chaleur)

$Q = 0$: réaction athermique (le système n'échange pas de la chaleur)

2.3.2 Réaction à pression constante (isobare)

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = -P(V_2 - V_1) ; Q = Q_P$$

$$\Delta U = W + Q = -P(V_2 - V_1) + Q_P = U_2 - U_1 \implies (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = Q_P$$

On pose $\boxed{H = U + PV}$: fonction d'état appelée enthalpie

$$H_2 - H_1 = Q_P \implies \boxed{Q_P = \Delta H} \text{ (fonction d'état)}$$

2.3.3 Relation entre Q_V (ΔU) et Q_P (ΔH)

Soit la réaction : $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \longrightarrow \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4$

A_1, A_2, A_3, A_4 : gaz ; $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$: coefficients stoechiométriques

$$V = Cste \implies \Delta U = Q_V \text{ et } P = Cste \implies \Delta U = -P\Delta V + Q_P$$

On obtient $Q_V = -P\Delta V + Q_P$ alors $\boxed{Q_P = Q_V + P\Delta V}$ où

$$\text{bien } \boxed{\Delta H = \Delta U + P\Delta V}$$

Dans le cas des gaz parfaits : $PV = nRT \implies P\Delta V = RT\Delta n$ avec

$$\Delta n = \sum \nu_i \text{ gaz}(\text{produits}) - \sum \nu_j \text{ gaz}(\text{réactifs})$$

$$\text{On obtient : } \boxed{Q_P = Q_V + RT \cdot \Delta n} ; \boxed{\Delta H = \Delta U + RT \cdot \Delta n}$$

2.4 Application du premier principe aux transformations des gaz parfaits

2.4.1 Énoncé de la loi de Joule

” L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température ”

$$\boxed{T = Cste \implies U = Cste \implies \Delta U = W + Q = 0}$$

2.4.2 Relation de MAYER

$$Q_P = Q_V + nR\Delta T ; Q_P = nC_P\Delta T ; Q_V = nC_V\Delta T$$

$$\text{D'où } nC_P\Delta T = nC_V\Delta T + nR\Delta T \implies n(C_P - C_V)\Delta T = nR\Delta T$$

$$\boxed{C_P - C_V = R} \quad (1)$$

On définit aussi le coefficient de DESORMES (γ) comme suit :

$$\boxed{\gamma = \frac{C_P}{C_V}} \quad (2)$$

avec $\gamma = 1,66$ pour les corps monoatomique (He, Ar) ; $\gamma = 1,40$ pour les molécules linéaires (H_2 , HCN) ; $\gamma = 1,33$ pour les molécules non linéaires (CH_4)

$$\text{On déduit : } \boxed{\Delta H = \gamma \cdot \Delta U}$$

$$\text{de (1) et (2) on déduit : } \boxed{C_V = \frac{R}{\gamma - 1}} \quad \text{et} \quad \boxed{C_P = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}}$$

2.4.3 Transformation réversible adiabatique

$$\begin{array}{ccc} \text{État (1)} & \xrightarrow{Q=0} & \text{État (2)} \\ P_1, V_1, T_1 & & P_2, V_2, T_2 \end{array}$$

$$PV = nRT \implies \frac{PV}{T} = nR = \text{Cste} \implies \frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

* Relation entre P et V

Premier principe : $dU = \delta W + \delta Q$; $dU = nC_V dT$; $\delta W = -PdV$; $\delta Q = 0$

On déduit : $nC_V dT = -PdV$

$$nC_V dT + PdV = 0 \quad (3)$$

$$PV = nRT \implies d(PV) = d(nRT) \implies PdV + VdP = nRdT$$

On déduit :

$$ndT = \frac{PdV + VdP}{R} \quad (4)$$

On remplace (4) dans (3), on obtient :

$$\frac{PdV + VdP}{R} C_V + PdV = 0 \quad (5)$$

On multiplie l'équation (5) par R , on obtient :

$$P(C_V + R)dV + VC_V dP = 0 \quad (6)$$

On divise l'équation (6) par $P \cdot V \cdot C_P$, on obtient : $\frac{C_P}{C_V} \cdot \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0$

$$\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0 \quad (7)$$

En intégrant l'équation (7), on obtient : $\gamma \ln V + \ln P = Cste$

D'où $\ln V^\gamma + \ln P = Cste \implies \ln(P \cdot V^\gamma) = Cste$, on obtient :

$$\boxed{P \cdot V^\gamma = Cste} \quad (8)$$

D'où $\boxed{P_1 \cdot V_1^\gamma = P_2 \cdot V_2^\gamma}$

* Relation entre V et T

On remplace $P = \frac{nRT}{V}$ dans l'équation (8) : $\frac{nRT}{V} \cdot V^\gamma = Cste$ d'où $nRT \cdot V^{\gamma-1} = Cste$

$$\boxed{T \cdot V^{\gamma-1} = Cste} \quad (9)$$

* Relation entre P et T

On remplace $V = \frac{nRT}{P}$ dans l'équation (8) : $P \left(\frac{nRT}{P} \right)^\gamma = Cste$

D'où : $n^\gamma R^\gamma P^{(1-\gamma)} T^\gamma = Cste$. On déduit :

$$\boxed{P^{(1-\gamma)} T^\gamma = Cste} \quad (10)$$

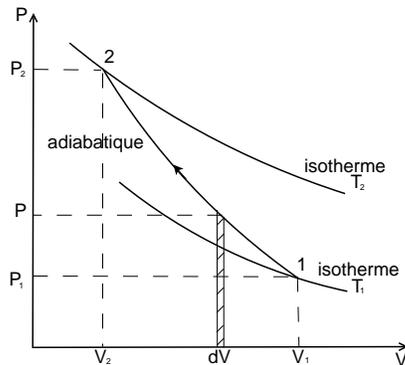
* Détermination de W , Q , ΔU et ΔH

- $Q = 0$

- $\Delta U = nC_V \Delta T = \frac{nR}{\gamma - 1} \Delta T = \frac{\Delta(PV)}{\gamma - 1} = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1}$

- $W = \Delta U$
- $\Delta H = \gamma \cdot \Delta U$

* Diagramme de Clapeyron

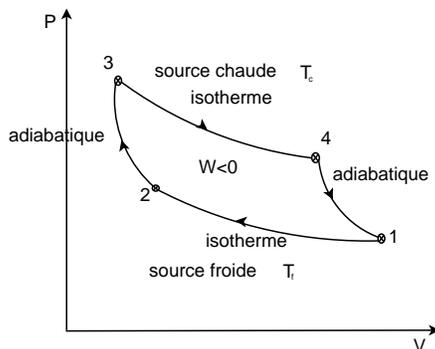


$PV^\gamma = Cste \implies P = \frac{Cste}{V^\gamma}$ de la forme $y = \frac{a}{x^b}$: la courbe $y = f(x)$ est une hyperbole. La surface hachurée : $dS = PdV$.
 La surface comprise entre l'adiabatique, l'axe des abscisses (V) et les deux isochores ($V = V_1$ et $V = V_2$) : $S = \int dS = \int PdV$
 La surface est toujours positive : $S > 0$

$W = - \int PdV$: il peut être positif (compression) ou négatif (détente). On déduit que : $S = |W|$

2.4.4 Cycle de CARNOT

Le cycle de Carnot est composé de quatre transformations réversibles : deux adiabatiques et deux isothermes.



On comprime la substance à la température la plus basse T_f (W₁₂ faible) et on la détend à la température la plus élevée T_c (W₃₄ grand) afin d'obtenir au total :

$$W_{cycle} < 0 \text{ (cycle moteur)}$$

– **Transformation 1 → 2**

$$W_{12} = -nRT_f \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$

$$\Delta U_{12} = W_{12} + Q_{12} = 0 \implies Q_{12} = -W_{12} \implies Q_{12} = +nRT_f \ln \frac{V_2}{V_1} < 0$$

– **Transformation 2 → 3**

$$Q_{23} = 0$$

$$W_{23} = \Delta U_{23} = \frac{nR(T_c - T_f)}{\gamma - 1} > 0$$

$$T_2 V_2^\gamma = T_3 V_3^\gamma, \text{ donc :}$$

$$\frac{T_2}{T_3} = \frac{T_f}{T_c} = \left(\frac{V_3}{V_2} \right)^{\gamma-1} \quad (11)$$

– **Transformation 3 → 4**

$$W_{34} = -nRT_c \ln \frac{V_4}{V_3} < 0 \quad (12)$$

$$\Delta U_{34} = 0 \implies Q_{34} = -W_{34}$$

$$Q_{34} = +nRT_c \ln \frac{V_4}{V_3} > 0 \quad (13)$$

– **Transformation 4 → 1**

$$Q_{41} = 0$$

$$W_{41} = \Delta U_{41} = \frac{nR(T_f - T_c)}{\gamma - 1} < 0$$

$$T_4 V_4^\gamma = T_1 V_1^\gamma, \text{ donc :}$$

$$\frac{T_1}{T_4} = \frac{T_f}{T_c} = \left(\frac{V_4}{V_1} \right)^{\gamma-1} \quad (14)$$

On déduit à partir des équations (11) et (14) que : $\frac{V_3}{V_2} = \frac{V_4}{V_1} \implies \frac{V_4}{V_3} = \frac{V_1}{V_2}$

Les équations (12) et (13) deviennent respectivement :

$$W_{34} = -nRT_c \ln \frac{V_1}{V_2} \quad \text{et} \quad Q_{34} = +nRT_c \ln \frac{V_1}{V_2}$$

Le travail du cycle : $W_{cycle} = W_{12} + W_{23} + W_{34} + W_{41}$.

On remplace les expressions des travaux des quatre transformations :

$$W_{cycle} = -nR(T_c - T_f) \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right) < 0 \quad (\text{cycle moteur})$$

De la même manière, on déduit la chaleur du cycle :

$$Q_{cycle} = nR(T_c - T_f) \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right) > 0$$

Le gaz a reçu une quantité de chaleur de la part de la source chaude :

$$Q_{re\c{c}ue} = Q_c = Q_{34} = nRT_c \ln \left(\frac{V_4}{V_3} \right) > 0$$

et a cédé à la source froide :

$$Q_{c\acute{e}d\acute{e}e} = Q_f = Q_{12} = nRT_f \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) < 0$$

En pratique, on s'intéresse au rendement ρ défini par :

$$\rho = \frac{-W_{cycle}}{Q_{re\c{c}ue}}$$

Nous avons $-W_{cycle} = Q_{cycle} = Q_{re\c{c}ue} + Q_{c\acute{e}d\acute{e}e} = Q_c + Q_f$

On obtient :

$$\rho = 1 + \frac{Q_f}{Q_c} \quad (15)$$

On obtient aussi :

$$\rho = 1 - \frac{T_f}{T_c} \quad (16)$$

Le rendement du cycle de Carnot ne dépend que des températures extrêmes T_f et T_c .

A partir des relations (15) et (16), on en déduit que :

$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} = 0 \quad \text{relation de Clausius}$$

2.4.5 Exemples de machines à cycle

– **Machine thermique (Moteur à explosion)**

Un travail est fourni sous forme d'un déplacement de piston.

Source chaude : gaz de combustion

Source froide : atmosphère.

– **Machine frigorifique (Réfrigérateur)**

Le travail est fourni de l'extérieur sous forme de compression et condensation d'un gaz réfrigérant.

T_c : température de l'extérieur

T_f : Température de l'intérieur

Application du premier principe de la thermodynamique à la thermochimie

3.1 L'état standard

Un corps pur est à l'état standard (ou état de référence) lorsqu'il est pris sous la pression atmosphérique ($P = 1\text{atm}$), à une température déterminée T , généralement égale à 298K.

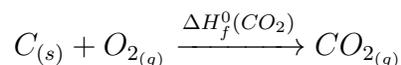
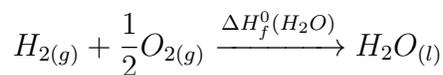
Remarque

L'état standard correspond à l'état le plus stable : H_2 (gazeux), H_2O (liquide), C (solide, graphite).

3.2 L'enthalpie standard de formation ΔH_f^0

C'est l'enthalpie de formation d'un composé à partir de corps simples pris à l'état standard.

Exemples

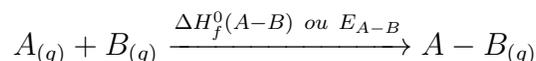


Remarque

Par convention, l'enthalpie standard d'un corps simple est nulle.
 $\Delta H_f^0(H_2) = 0$; $\Delta H_f^0(O_2) = 0$; $\Delta H_f^0(C) = 0$

3.3 Énergie (ou enthalpie) de liaison

C'est l'énergie qui apparaît lors de la formation d'une liaison covalente A-B à partir des atomes A et B pris à l'état gazeux.

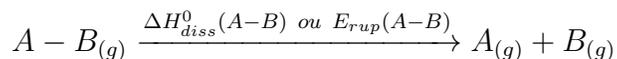


Exemples

$E_{H-Cl} = -103 \text{ Kcal/mol}$; $E_{C-C} = -80 \text{ Kcal/mol}$; $E_{C-C} = -198 \text{ Kcal/mol}$; $E_{O-H} = -109 \text{ Kcal/mol}$

Énergie de rupture (de dissociation) d'une liaison covalente

C'est l'énergie nécessaire pour casser cette liaison.

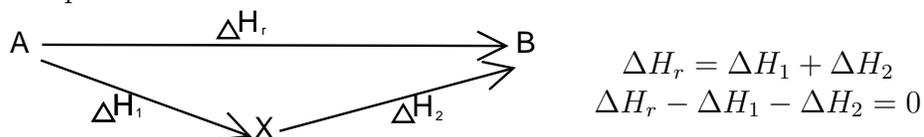


$$\boxed{\Delta H_{diss}^0(A - B) = -\Delta H_f^0(A - B)}$$

3.4 Enthalpie d'une réaction chimique

3.4.1 Première loi de HESS (1802 - 1850)

L'enthalpie d'une réaction chimique est la somme des enthalpies des réactions et transformations intermédiaires.

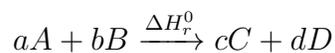


En général pour un cycle fermé et en choisissant un sens positif d'orientation :

$$\boxed{\sum \Delta H_i = 0}$$

3.4.2 Deuxième loi de HESS

L'enthalpie d'une réaction chimique peut être donnée en fonction des enthalpie standards des composés réactifs et produits.



$$\Delta H_r^0 = [c\Delta H_f^0(C) + d\Delta H_f^0(D)] - [a\Delta H_f^0(A) + b\Delta H_f^0(B)]$$

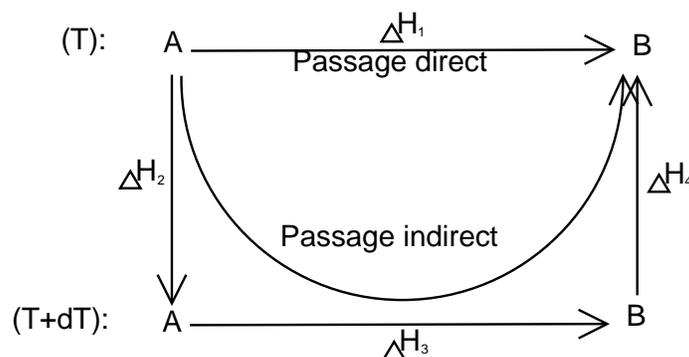
En général :

$$\boxed{\Delta H_r^0 = \sum \nu_i \Delta H_f^0(A_i)_{\text{produits}} - \sum \nu_j \Delta H_f^0(A_j)_{\text{réactifs}}}$$

3.5 Variation de l'enthalpie de réaction avec la température

3.5.1 Loi de KIRCHHOFF

Soit la réaction : $A \rightarrow B$



– Passage direct de A à B (température T) : $\Delta H_1 = \Delta H_{(T)}$

– Passage indirect comprend trois étapes :

$$1. A_{(T)} \xrightarrow{\Delta H_2} A_{(T+dT)} \Rightarrow \Delta H_2 = c_p(A) dT$$

$$2. A_{(T+dT)} \xrightarrow{\Delta H_3} B_{(T+dT)} \Rightarrow \Delta H_3 = \Delta H_{(T+dT)}$$

$$3. B_{(T+dT)} \xrightarrow{\Delta H_4} B_{(T)} \Rightarrow \Delta H_4 = -c_p(B) dT$$

Selon la première loi de HESS : $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$

$$\Delta H_{(T)} = c_p(A)dT + \Delta H_{(T+dT)} - c_p(B)dT$$

$$\Delta H_{(T+dT)} - \Delta H_{(T)} = c_p(B) dT - c_p(A) dT$$

$$(\Delta H_{(T+dT)} - \Delta H_{(T)}) = (c_p(B) - c_p(A)) dT \Rightarrow d(\Delta H) = (C_B - C_A) dT$$

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = C_B - C_A \Rightarrow \boxed{\frac{d(\Delta H)}{dT} = \Delta C_p}$$

avec

$$\Delta C_p = \sum \nu_i C_{pi}(\text{produits}) - \sum \nu_j C_{pj}(\text{réactifs})$$

Énoncé de la loi de Kirchhoff

La dérivée de l'enthalpie de réaction par rapport à la température est égale à la différence entre les capacités calorifiques des produits et des réactifs.

3.6 Utilisation de la loi de Kirchhoff

Soit ΔH_1 : l'enthalpie à T_1 supposée connue. L'enthalpie ΔH_2 à la température T_2 est donnée comme suit :

$$d(\Delta H) = \Delta C_p dT \Rightarrow \int_{\Delta H_1}^{\Delta H_2} d(\Delta H) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \Rightarrow \Delta H_2 - \Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

$$\boxed{\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT}$$

Exercice

Soit la réaction suivante :



Calculer l'enthalpie standard de la réaction à 400K, sachant qu'à 298K, sa valeur est égale à -74KJ.

On donne les expressions des capacités calorifiques molaires des composés exprimés en J/mol.K

$$C_p(Pb_{(s)}) = 23,9 + 8,69.10^{-3}T$$

$$C_p(H_2S_{(g)}) = 29,26 + 15,67.10^{-3}T$$

$$C_p(PbS_{(s)}) = 44,43 + 19,27.10^{-3}T$$

$$C_p(H_{2(g)}) = 27,79 + 2,88.10^{-3}T$$

Deuxième principe - Entropie

4.1 Deuxième principe

4.1.1 Introduction

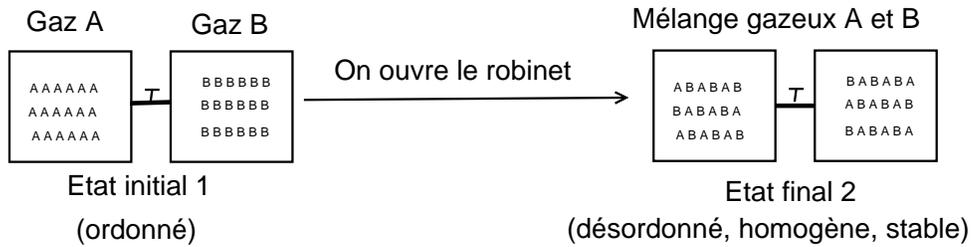
Le premier principe qui est un principe de conservation de l'énergie, permet de faire le bilan d'énergie des systèmes. Il ne donne aucune information sur le sens de l'évolution ou sur la spontanéité des transformations de ces systèmes. D'où la nécessité d'un deuxième principe, appelé principe d'évolution. Il introduit une nouvelle fonction d'état appelée "Entropie" et notée "S".

- Le système tend à l'équilibre $\implies S \nearrow \implies \Delta S > 0$
- Le système est à l'équilibre $\implies S = \text{max}$.

4.1.2 Exemples de transformations irréversibles

4.1.2.1 Mélange de deux gaz

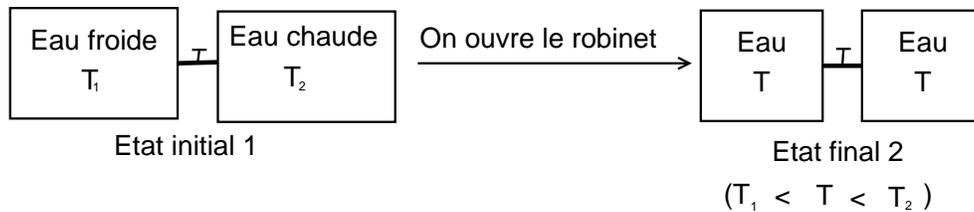
Deux recipients reliés entre eux par un tube muni d'une vanne, chaque recipient comporte un gaz différent. Lorsqu'on ouvre la vanne, les deux gaz se mélangent.



État(1) \rightarrow État(2) : Spontanée (naturelle)

État(2) \rightarrow État(1) : Impossible.

4.1.2.2 Contact thermique entre deux corps



État(1) \rightarrow État(2) : Spontanée (naturelle)

État(2) \rightarrow État(1) : Impossible.

Les exemples précédents montrent que les transformations ne peuvent se faire que dans un sens, ce sont des transformations irréversibles.

4.1.3 Entropie

”S” est une fonction d’état extensive. Pour une transformation finie qui fait passer le système d’un état initial (1) vers un état final (2) :

$$\Delta S = \Delta S_{\text{échange}} + \Delta S_{\text{interne}}$$

$\Delta S_{\text{échange}}$: variation d'entropie due à l'échange avec le milieu extérieur.

$\Delta S_{\text{interne}}$: variation d'entropie due à l'entropie créée à l'intérieur du système.

Pour une variation élémentaire :

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

$$\delta S_{\text{échange}} = \frac{\delta Q}{T}$$

$\delta S_{\text{interne}} = 0$: Transformation réversible (équilibre thermique)

$\delta S_{\text{interne}} > 0$: Transformation irréversible (spontanée ou naturelle).

4.1.4 Détente isotherme d'un gaz parfait

4.1.4.1 Transformation réversible

$$\delta S_{\text{interne}} = 0 \implies dS = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T} \text{ or } \delta Q_{\text{rév}} = dU - \delta W_{\text{rév}}$$

$$dU = 0 \text{ (isotherme) et } \delta W_{\text{rév}} = -pdV \implies \delta Q_{\text{rév}} = -(-pdV) = +pdV$$

$$\text{On obtient : } dS = \frac{pdV}{T}$$

$$\text{Pour un gaz parfait : } p = \frac{nRT}{V} \implies dS = nR \frac{dV}{V}$$

On déduit pour une transformation finie :

$$\Delta S_{\text{système}} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

4.1.4.2 Transformation irréversible

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{irrév}}}{T} + \delta S_{\text{int}}; \quad \Delta S_{\text{système}} = ?$$

S est une fonction d'état, donc ΔS ne dépend pas du chemin suivi, elle dépend seulement de l'état initial et de l'état final.

$$\Delta S_{\text{irrév}} = \Delta S_{\text{rév}} \implies \Delta S_{\text{irrév}} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

- $$\Delta S_{\text{échange}} = \frac{Q_{\text{irrév}}}{T} = \frac{-W_{\text{irrév}}}{T} = \frac{-(-p_{\text{ext}}(V_2 - V_1))}{T}$$

$$\Delta S_{\text{échange}} = \frac{p_{\text{ext}}(V_2 - V_1)}{T}$$
- Entropie créée à l'intérieur du système :

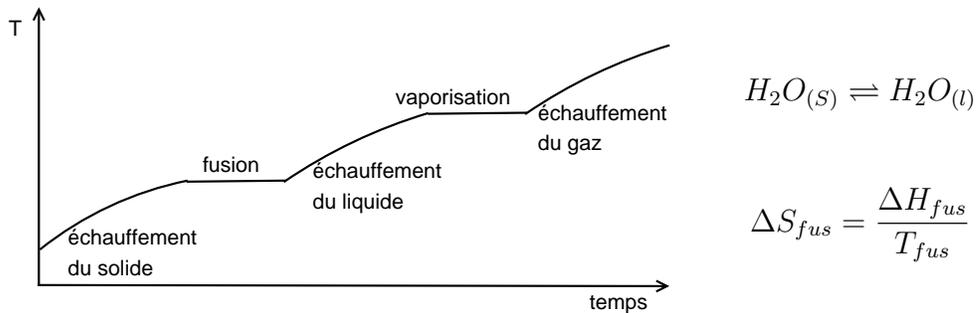
$$\Delta S_{\text{int}} = \Delta S_{\text{sys}} - \Delta S_{\text{éch}} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} - \frac{p_{\text{ext}}(V_2 - V_1)}{T}$$

$$\Delta S_{\text{int}} = \frac{-W_{\text{rév}}}{T} + \frac{W_{\text{irrév}}}{T} > 0 : \text{Il y a création d'entropie.}$$

4.1.5 Calcul d'entropie liée au changement d'état physique

Elles se déroulent à T et P constantes.

Exemple : La fusion de la glace peut se faire à $P = 1 \text{ atm}$ et $T = 273,15 \text{ K}$



Quelque soit le type de changement de phase :

$$\Delta S_{\text{transformation}} = \frac{\Delta H_{\text{transformation}}}{T_{\text{transformation}}}$$

Remarque :

Solide \rightleftharpoons liquide : $\Delta S_{\text{fusion}} = -\Delta S_{\text{solidification}}$

Liquide \rightleftharpoons vapeur : $\Delta S_{\text{vaporisation}} = -\Delta S_{\text{liquéfaction}}$

Solide \rightleftharpoons vapeur : $\Delta S_{\text{sublimation}} = -\Delta S_{\text{condensation}}$

4.1.6 Interprétation microscopique de l'entropie

L'entropie est une mesure du désordre : La création d'entropie correspond à l'augmentation du désordre du système à l'échelle microscopique.

Classement par ordre croissant du désordre :

Solide (ordonné) < liquide < gaz (désordonné) $\implies S_{solide} < S_{liquide} < S_{gaz}$

4.2 Troisième principe de la thermodynamique : Principe de NERNST

4.2.1 Énoncé

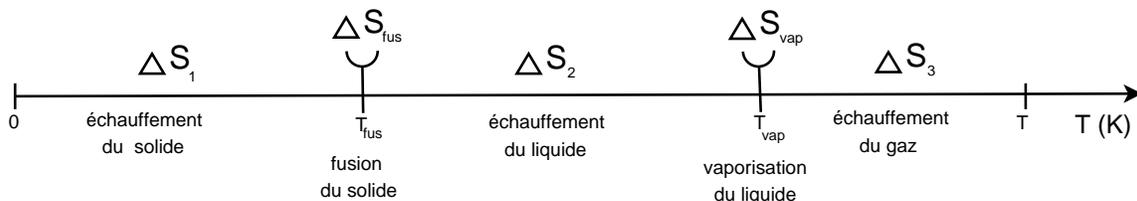
L'entropie molaire d'un corps pur parfaitement cristallisé dans son état stable est nulle au zéro absolu ($T = 0 \text{ K}$).

$$S_{(\text{cristal parfait à } 0K)} = 0$$

Ce principe énonce l'impossibilité d'atteindre le zéro absolu, c'est à dire $T = 0K$.

4.2.2 Calcul de l'entropie molaire absolue

Considérons une mole d'un cristal parfait soumis à un chauffage à pression constante de $T = 0K$ à $T > T_{\text{vaporisation}}$



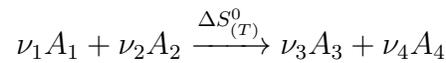
$$\Delta S = S_T - S_{0K} = \Delta S_1 + \Delta S_{fus} + \Delta S_2 + \Delta S_{vap} + \Delta S_3$$

$$S_{0K} = 0 \implies S_T - S_{0K} = \Delta S_1 + \Delta S_{fus} + \Delta S_2 + \Delta S_{vap} + \Delta S_3$$

$$S_T = \int_{0K}^{T_{fus}} C_{p(solide)} \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}} + \int_{T_{fus}}^{T_{vap}} C_{p(liquide)} \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{vap}}{T_{vap}} + \int_{T_{vap}}^T C_{p(gaz)} \frac{dT}{T}$$

4.3 Entropie standard de réaction

Soit la réaction symbolisée par :



L'entropie standard de réaction s'écrit :

$$\Delta S_{(T)}^0 = \sum \nu_i S_{i(T)}^0_{produits} - \sum \nu_j S_{j(T)}^0_{réactifs}$$

Exemple : $\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}Cl_2 \longrightarrow HCl$

$$\Delta S^0 = S^0(HCl) - \left[\frac{1}{2}S^0(H_2) + \frac{1}{2}S^0(Cl_2) \right]$$

4.4 Entropie d'un gaz parfait

Premier principe : $dU = \delta Q + \delta W \implies \delta Q = dU - \delta W$

$$\delta Q = nC_V dT - (-pdV) \implies \delta Q = nC_V dT + \frac{nRT}{V} dV$$

Deuxième principe : $dS = \frac{\delta Q}{T}$

$$\text{Donc : } dS = nC_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

Pour une transformation finie d'un état (1) à un état (2) :

$$\Delta S = nC_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

4.5 Enthalpie libre

Les transformations dépendent de deux facteurs : l'enthalpie et l'entropie. On relie ces deux grandeurs en introduisant une nouvelle fonction d'état appelée enthalpie libre et notée G telle que : $G = H - TS$

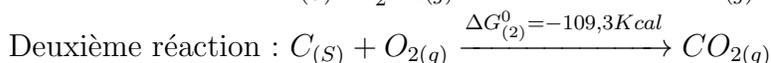
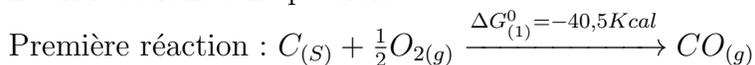
4.5.1 Critère de transformation

Soit un système qui subit une transformation à température et pression constantes. La variation de l'énergie libre est : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
Si les liaisons formées sont plus fortes ($\Delta H < 0$) et si le désordre est plus grand ($\Delta S > 0$) on aura donc $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$

$$\text{La transformation est possible} \iff \Delta G < 0$$

Exemple : Combustion du carbone (graphite) à 298 K.

Deux réactions sont possibles :



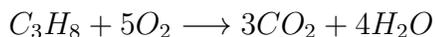
$\Delta G_{(2)} < \Delta G_{(1)} \implies$ La deuxième réaction est nettement favorisée, le CO_2 est produit en grande quantité par rapport à CO lors de la combustion du carbone à 298 K.

4.5.2 Application aux réactions chimiques

Soit la réaction : $A \longrightarrow B$; $\Delta G = G_B - G_A$

- $\Delta G < 0$: La réaction $A \longrightarrow B$ est probable.

Exemple 1 : combustion du propane

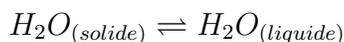


- $\Delta G = 0$: Les corps A (réactifs) et B (produits) sont en équilibre ($A \rightleftharpoons B$).

Exemple 2 : réaction d'esterification



Exemple 3 : changement d'état physique

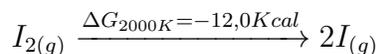
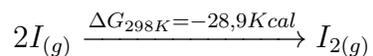


$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \iff \Delta H = T\Delta S \iff \Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$$

- $\Delta G > 0$: C'est la réaction $B \longrightarrow A$ qui est probable.

Remarque 1 : Par convention, l'enthalpie libre des corps purs simples est nulle à l'état standard. $\Delta G_{298K}^0(C) = 0$; $\Delta G_{298K}^0(H_2) = 0$; $\Delta G_{298K}^0(Cl_2) = 0$

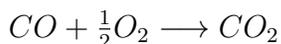
Remarque 2 : certaines réactions (exemple : réactions de synthèse) se font dans un sens à températures basses et peuvent se faire en sens inverse (réactions de décomposition) à températures élevées.



Exercice

Calculer ΔG^0 de la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone CO à 298K sachant que : $\Delta G_f^0(CO) = -40,5Kcal/mol$ et $\Delta G_f^0(CO_2) = -109,3Kcal/mol$

Réponse



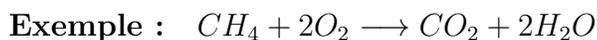
$$\Delta G_r^0 = \Delta G_f^0(CO_2) - \Delta G_f^0(CO) = -68,5Kcal/mol$$

$\Delta G < 0 \implies$ cette réaction est possible à 298K

Les équilibres chimiques

5.1 Réaction complète et réaction incomplète

- Dans la réaction complète le système évolue jusqu'à disparition d'au moins un des réactifs.



- Réaction incomplète : à la fin de l'évolution, les composés de départ sont encore présents avec de nouveaux composés formés.



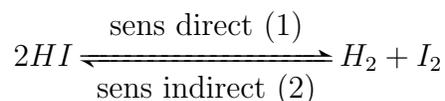
état initial : (acide organique + alcool) \longrightarrow état final (acide organique + alcool + ester + eau)

5.1.1 Étude expérimentale d'une réaction incomplète

- Considérons la dissociation de HI à température élevée $T = 450^{\circ}C$:
 $2HI \longrightarrow H_2 + I_2$, à la fin de l'évolution, on s'aperçoit que HI n'est pas dissout totalement.
- Considérons maintenant la formation de HI : $H_2 + I_2 \longrightarrow 2HI$, on s'aperçoit également que la quantité de H_2 et I_2 n'a pas complètement réagit.

L'expérience a montré que la quantité de HI est de 50% dans les deux cas. On arrive donc au même état final, on dira que les composés HI , H_2 et I_2 sont en équilibre.

Les deux réactions sont réversibles et s'écrivent :

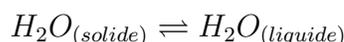
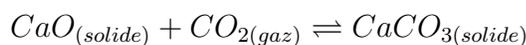


Autre exemple : réaction d'estérification

5.2 Nature de l'équilibre

- Équilibre homogène : une seule phase
Gazeuse : $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons H_2O$ à $T = 1000^{\circ}C$
Liquide : $CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$ à $25^{\circ}C$
- Équilibre hétérogène : plus d'une phase

Exemples :



5.3 Loi d'action de masse

(a) Cas général

Reprenons l'exemple précédent : $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ à $445^{\circ}C$ et $1atm$.

L'expérience a montré que $\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$ est constant à l'équilibre. Cette constante est appelée constante d'équilibre et elle est notée $K_C(T)$. L'indice C rappelle que la loi est relative aux concentrations des composés.

De façon générale : $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

$$K_C(T) = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

$K_C(T)$ dépend de T et de la nature des composés considérés.

(b) Cas d'un équilibre hétérogène

Exemple 1 : $CaCO_{3(solide)} \rightleftharpoons CaO_{(solide)} + CO_{2(gaz)}$ à T donnée, l'expérience a montré que $[CO_2] = \text{constante}$.

La loi d'action de masse ne s'applique que pour les constituants gazeux :
 $K_C(T) = [CO_2]$

Exemple 2 : $Co_{(solide)} + Ni_{(ensoluition)}^{2+} \rightleftharpoons Co_{(ensoluition)}^{2+} + Ni_{(solide)}$

La constante d'équilibre $K_C(T)$ s'écrit : $K_C(T) = \frac{[Co^{2+}]}{[Ni^{2+}]}$: elle ne fait pas intervenir la phase solide.

Exemple 3 : $H_2O_{(liquide)} \rightleftharpoons H_2O_{(vapeur)}$: $K_C(T) = [H_2O_{vap}]$

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

(c) Cas des systèmes gazeux

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

$$PV = nRT \implies P = \frac{n}{V}RT = CRT \implies C = \frac{P}{RT} = P(RT)^{-1}$$

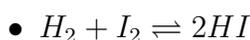
$$K_C(T) = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} = \frac{P_C^c(RT)^{-c}P_D^d(RT)^{-d}}{P_A^a(RT)^{-a}P_B^b(RT)^{-b}} = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} (RT)^{(-c-d+a+b)}$$

$\frac{K_C(T)}{(RT)^{-(c+d-a-b)}} = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} = K_p(T)$: constante d'équilibre relative aux pressions partielles.

$$c + d - a - b = \Delta\nu$$

$$K_p(T) = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} : \text{Loi d'action de masse appliquée aux pression partielles.}$$

$$\frac{K_C(T)}{(RT)^{-\Delta\nu}} = K_p(T) \implies K_p(T) = K_C(T)(RT)^{\Delta\nu}$$

Exemples :

$$K_p = \frac{P_{HI}^2}{P_{H_2}P_{I_2}}, \Delta\nu = 2 - 1 - 1 = 0 \implies K_p = K_C$$

- $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$

$$K_p = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}}, \Delta\nu = 2 - 1 = 1 \implies K_p = K_C RT$$
- $CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$

$$K_p = P_{CO_2}, \Delta\nu = 1 \implies K_p = K_C RT$$

5.4 Loi d'action de masse et enthalpie libre

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

On sait que : $G = H - TS$ et $H = U + pV \implies G = U + PV - TS$

$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$, par ailleurs : $dU = \delta Q + \delta W = TdS - PdV$

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

A température constante, $dG = VdP = \frac{nRT}{P}dP = nRT \frac{dP}{P}$

En intégrant de $P_0 = 1$ à P : $G - G_0 = nRT \ln P$

$$\boxed{G = G_0 + nRT \ln P}$$

Pour l'état initial (1) : $G_1 = G_1^0 + RT(a \ln P_A + b \ln P_B) = G_1^0 + RT \ln(P_A^a P_B^b)$

Pour l'état (2) : $G_2 = G_2^0 + RT(c \ln P_C + d \ln P_D) = G_2^0 + RT \ln(P_C^c P_D^d)$

A l'équilibre : $\Delta G = 0 \implies G_2 - G_1 = 0 \implies G_2 = G_1$

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

$G_2^0 - G_1^0 = RT \ln\left(\frac{P_A^a P_B^b}{P_C^c P_D^d}\right) = \Delta G^0$

$$\boxed{\Delta G^0 = -RT \ln K_P}$$

et

$$\boxed{K_P = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right)}$$

De façon générale : $\boxed{\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K}$

5.5 Variation de la constante d'équilibre avec la température

La constante d'équilibre K varie avec la température suivant la relation :

$$\boxed{\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}} : \text{Loi de VAN'T HOFF}$$

ΔH : Enthalpie de la réaction directe

Si ΔH est constante dans l'intervalle de température $[T_1, T_2]$:

$$\int_1^2 d(\ln K) = \frac{\Delta H}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \implies \ln K_2 - \ln K_1 = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

5.6 Lois de déplacement des équilibres chimiques

5.6.1 Principe de LE CHATELIER

Toute modification d'un facteur d'équilibre (T, P, composition) entraîne un déplacement de cet équilibre dans le sens qui s'oppose à cette modification.

5.6.2 Influence de la température

Une augmentation de la température à pression constante, déplace l'équilibre dans le sens endothermique.

$$\boxed{T \nearrow \implies \text{évolution dans le sens } \Delta H > 0}$$

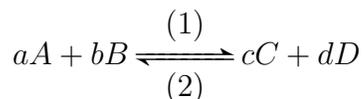
5.6.3 Influence de la pression

Une augmentation de la pression à température constante, déplace l'équilibre dans le sens de la diminution du nombre de moles gazeuses.

$$\boxed{P \nearrow \implies \text{évolution dans le sens } \Delta \nu_{gaz} < 0}$$

5.6.4 Influence de la composition

L'ajout d'un constituant à un système chimique, déplace l'équilibre dans le sens de la consommation de ce constituant.



$$K_n = \frac{n_C^c n_D^d}{n_A^a n_B^b} = \text{constante}$$

Si on augmente A ou B , pour que K_n reste constante, il faut que C et D augmentent \Rightarrow déplacement dans le sens (1).

Inversement si C ou D augmente : A et B doivent augmenter \Rightarrow déplacement dans le sens (2).

5.7 Description de l'état d'équilibre

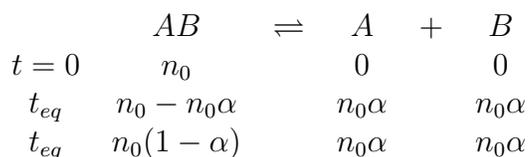
5.7.1 Coefficient de dissociation

Dans une réaction chimique, l'apparition d'un produit est liée à la disparition d'un réactif. On définit alors une grandeur appelée coefficient (ou degré) de dissociation noté α tel que :

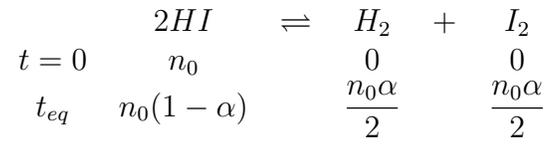
$$\alpha = \frac{\text{nombre de moles dissociées}}{\text{nombre de moles initiales}} \quad (0 < \alpha < 1)$$

Alors : nombre de moles dissociées = $n_0\alpha$

Pour l'équilibre :



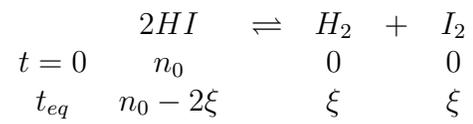
Exemple :



5.7.2 Degré d'avancement

L'avancement d'une réaction est caractérisé par la variable ξ . telle que :
 $n = n_0 + \nu\xi$ avec $\nu > 0$ (pour les produits) et $\nu < 0$ (pour les réactifs).

Exemple :



Bibliographie

- [1] R. Ouahes and B. Devallez. *Chimie générale*. 2e éd. corrigée, SNED, Alger, 1981.
- [2] G. Chambaud P. Arnaud, F. Rouquérol and R. Lissillour. *Chimie générale*. 8e éd., DUNOD, Paris, 2016.
- [3] J. P. Pérez. *Thermodynamique : Fondements et applications*. 2e éd., MASSON, Paris, 1997.