

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA – BEJAIA

Faculté de Technologie



Département de Génie des Procédés

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

Présenté par : Dr MAIZIA Radouane

2021-2022

Avant-propos

Ce cours de thermodynamique est destiné aux étudiants des tronc-communs sciences techniques et sciences de la matière. L'objectif de ce cours est de donner les bases nécessaires de la thermodynamique classique en vue de l'application à la combustion et aux machines thermiques.

Cet ouvrage est structuré en cinq chapitres :

Le premier chapitre porte essentiellement sur les généralités sur la thermodynamique et les premières définitions utilisées en thermodynamique (définition d'un système et échange possible avec le milieu extérieur, évolution des états d'équilibres, rappel des lois des gaz parfaits, transformation réversible et irréversible, le travail et la chaleur).

Le deuxième chapitre est consacré au premier principe de la thermodynamique, dans ce chapitre nous avons abordé la notion de l'énergie interne et conservation de l'énergie, énoncé du premier principe et application au gaz parfaits.

Le troisième chapitre porte sur l'application du premier principe aux réactions chimiques (thermochimie), dans ce chapitre sont présentées les notions de chaleurs de réactions, enthalpie standard de formation, enthalpie de changement d'état physique et de liaison, loi de Hess et de Kirchhoff.

Le quatrième chapitre présente le deuxième principe de la thermodynamique, les notions et les différentes expressions de l'entropie.

Le dernier chapitre est consacré aux équilibres chimiques qui a pour objectif de prévoir le sens de l'évolution d'un système dans lequel une transformation chimique peut se produire et savoir calculer la constante d'équilibre associée à toute transformation chimique à n'importe quelle température.

Ce manuscrit est la synthèse de nombreux ouvrages et documents accessibles en ligne en respectant le programme proposé par le ministère d'enseignement supérieur et la recherche scientifique aux étudiants de première année des sciences techniques.

Tables des matières

Chapitre I : Généralités sur la thermodynamique

I.1 Notions fondamentales.....	3
I.1.1 Définition générale de la thermodynamique.....	3
I.1.2 Notion de température.....	3
I.1.3 Notion de la pression	4
I.1.4. Notion de gaz parfait.....	6
I.1.5. Notion de gaz réel	6
I.1.6. Echange d'énergie.....	7
I.1.6.1 Notion de chaleur.....	7
I.1.6.2 Notion de travail	8
I.2 Définition des systèmes thermodynamiques et du milieu extérieur	8
I.2.1 Système thermodynamique et milieu extérieur.....	8
I.2.2 Les différents types de système	9
I.3 Description d'un système thermodynamique.....	10
I.3. 1. Variables d'état.....	10
I.3.2 Equation d'état	10
I.3.2 Fonction d'état	11
I.4 Etat d'équilibre d'un système thermodynamique	11
I.4.1 Équilibre thermique : la température du système est uniforme	11
I.4.2 Équilibre chimique.....	12
I.4.3 Équilibre mécanique	12
I.5 Transformation de l'état d'un système.....	12
I.5.1 transformation réversible	12
I.5.2 transformation irréversible.....	13
I.5.3 Transformation cyclique	13

1.5.4 Transformation de changement d'état physique	14
1.5.5 Transformations chimiques	14
I.6 Lois des gaz parfaits.....	14
I.6.1 Loi de Boyle-Mariotte.....	14
I.6.2 Loi de Gay-Lussac	15
I.6.3 Loi de Charles	16
I.6.4 Loi de Dalton	17
I.7 Échanges d'énergie d'un système	17
I.7.1 Travail des forces de pression.....	18
I.7.1.1 Définition	18
I.7.1.2 Expression du travail.....	18
I.7.2 Chaleur ou quantité de chaleur	21
I.7.2.1 Variation de la température ou chaleur sensible	21
I.7.2.2 Variation du changement d'état physique	22

Chapitre II : Premier principe de la thermodynamique

II.1 Énergie interne d'un système	23
II.2 Énoncé du premier principe.....	23
II.3. Expression mathématique du 1er principe.....	23
II.3 Application du premier principe aux réactions chimiques	24
2.3.1 Réaction à volume constant (isochore, $V = \text{constant}$)	24
2.3.2 Réaction à pression constante (isobare, $P = \text{constante}$).....	25
2.3.3 Relation entre QV (ΔU) et QP (ΔH).....	25
II.4 Application du premier principe aux transformations des gaz parfaits	26
II.4.1. Loi de JOULE.....	26
II.4.1.1 Première loi de Joule	26
II.4.1.2 Deuxième loi de JOULE.....	26

II.4.2 Relation de MAYER	26
II.4.3 Application aux transformations de base.....	27
II.4.3.1 Transformation isochore réversible ($V = \text{constante}$)	27
II.4.3.2 Transformation isobare réversible ($P = \text{constante}$).....	27
II.4.3.3 Transformation isotherme réversible ($T = \text{constante}$)	27
II.4.3.4 Transformation adiabatique réversible	28
II.4.4 Cycle de CARNOT.....	29

Chapitre III : Application du premier principe à la thermochimie

III.1 Introduction	33
III.2. Notion d'une réaction chimique	33
III.3. Chaleur d'une réaction chimique	33
III.3.1. Enthalpie de la réaction	34
III.3.2. Etat standard	34
III.3.3. Enthalpie standard de formation	34
III.4. Détermination des enthalpies de réaction.....	35
III.4.1. Première loi de HESS (1802 - 1850).....	35
III.4.2. Deuxième loi de HESS.....	36
III.5. Variation de l'enthalpie de réaction avec la température (Loi de KIRCHHOFF)	36
III.6. Enthalpie de combustion	38
III.7. Enthalpie de changement de phase (d'état) :.....	39
III.8. Energie ou enthalpie de liaison	39
III.9. Enthalpie de dissociation (de rupture) d'une liaison	40
III.10. Energie réticulaire	40

Chapitre IV :Deuxième principe de la thermodynamique

IV.1. Insuffisance du premier principe.....	42
IV.2 Exemples de transformations irréversibles	42

a- Mélange de deux gaz.....	42
b- Réaction chimique.....	42
c- Contact thermique entre deux corps.....	42
IV.3 Deuxième principe de la thermodynamique	43
IV.3.1 Enoncé du second principe	43
IV.3.2. Variation de l'entropie d'un gaz parfait.....	44
IV.3.2.1 transformation réversible	44
IV.3.2.2 transformation irréversible à température constante	45
IV.3.3. Détermination de la variation d'entropie d'un système	46
IV.3.3.1. Variation d'entropie avec la température	46
IV.3.3.2. Variation d'entropie au cours d'un changement d'état.....	47
IV.4 Troisième principe de la thermodynamique : Principe de NERNST.....	47
IV.4.1. Enoncé du troisième principe.....	47
IV.4.2 Entropie molaire absolue.....	47
IV.5 Variation d'entropie standard au cours d'une réaction chimique	49
IV.5.1 Entropie standard de réaction.....	49
IV.5.2 Influence de la température sur l'entropie standard de réaction (Loi de Kirchhoff relative à l'entropie)	49
IV.6. Enthalpie libre (Energie libre de GIBBS)	50
IV. 6.1. L'enthalpie libre d'une réaction chimique	50
IV.6.2 Calcul de l'enthalpie libre G d'un constituant gazeux	51

Chapitre V : Les équilibres chimiques

V.1 Définition de l'équilibre chimique	53
V.2 Etude expérimentale des équilibres chimiques	53
V.3 Constante d'équilibre- loi d'action de masse	54

V.3.1	Constante d'équilibre pour un système homogène.....	54
a-	Loi d'action de masse en fonction des concentrations	54
b-	Loi d'action de masse en fonction des pressions partielles	54
d-	Relation entre les trois constantes K_p , K_c et K_x	55
V.3.2	Constante d'équilibre pour un système hétérogène.....	56
V.4	Relation entre l'enthalpie libre et la constant d'équilibre (K_P).....	57
V.5	Variation de la constante d'équilibre avec la température	58
V.6	Déplacement des équilibres chimiques	59
V.6.1	Principe de Le Chatelier	59
V.6.1.1	Influence de la température	59
V.6.1.2	Influence de la pression	60
V.6.1.3	Influence de la composition	60
V.7	Description de l'état d'équilibre.....	60
V.7.1	Degré d'avancement de la réaction	60
V.7.2	Taux de conversion (X_A)	61
	Référence bibliographiques.....	63

Chapitre I

Généralités sur la thermodynamique

Sommaire

I.1 Notions fondamentales.....	3
I.1.1 Définition générale de la thermodynamique.....	3
I.1.2 Notion de température.....	3
I.1.3 Notion de la pression	4
I.1.4. Notion de gaz parfait.....	6
I.1.5. Notion de gaz réel	6
I.1.6. Echange d'énergie.....	7
I.1.6.1 Notion de chaleur.....	7
I.1.6.2 Notion de travail	8
I.2 Définition des systèmes thermodynamiques et du milieu extérieur	8
I.2.1 Système thermodynamique et milieu extérieur.....	8
I.2.2 Les différents types de système	9
I.3 Description d'un système thermodynamique.....	10
I.3. 1. Variables d'état.....	10
I.3.2 Equation d'état	10
I.3.2 Fonction d'état	11
I.4 Etat d'équilibre d'un système thermodynamique	11
I.4.1 Équilibre thermique : la température du système est uniforme	11
I.4.2 Équilibre chimique.....	12
I.4.3 Équilibre mécanique	12
I.5 Transformation de l'état d'un système.....	12

I.5.1 transformation réversible	12
I.5.2 transformation irréversible.....	13
I.5.3 Transformation cyclique	13
1.5.4 Transformation de changement d'état physique	14
1.5.5 Transformations chimiques	14
I.6 Lois des gaz parfaits.....	14
I.6.1 Loi de Boyle-Mariotte.....	14
I.6.2 Loi de Gay-Lussac	15
I.6.3 Loi de Charles	16
I.6.4 Loi de Dalton	17
I.7 Échanges d'énergie d'un système	17
I.7.1 Travail des forces de pression.....	18
I.7.1.1 Définition	18
I.7.1.2 Expression du travail.....	18
I.7.2 Chaleur ou quantité de chaleur	21
I.7.2.1 Variation de la température ou chaleur sensible	21
1.7.2.2 Variation du changement d'état physique	22

I.1 Notions fondamentales

I.1.1 Définition générale de la thermodynamique

La thermodynamique correspond à l'étude de la dynamique des systèmes thermomécaniques, c'est à dire à l'étude d'un système au cours de son évolution en fonction des échanges d'énergies mécaniques (travail) et thermiques (chaleur) avec le milieu extérieur au système.

I.1.2 Notion de température

La température est reliée au degré d'agitation moléculaire de la matière. Si la vitesse (V) des molécules et donc leur énergie cinétique (E_c) augmente, alors le degré d'agitation thermique du milieu est plus grand.

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

Exemple : Un gaz contenu dans une enceinte. A l'échelle microscopique, les molécules du gaz se déplacent dans l'enceinte de façon totalement aléatoire avec des vitesses V_i .

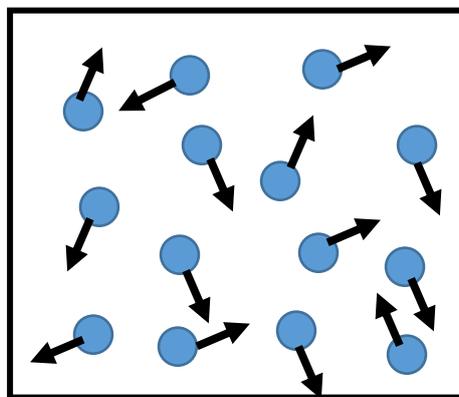


Figure I.1. Gaz dans une enceinte

Dans cet exemple, la température est reliée à l'énergie cinétique d'une molécule i par la relation suivante :

$$\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} m_i v_i^2 = \frac{3}{2} k_B T$$

Avec :

m est la masse des particules.

V est la vitesse des particules qui constituent la matière.

K est la constante de Boltzman ($K = 1,380\ 650\ 3 \times 10\ \text{J.K}$).

T est la température de la matière.

On peut définir plusieurs échelles de température, telles que l'échelle Celsius, l'échelle Fahrenheit et Kelvin. L'échelle Fahrenheit (°F) et l'échelle Kelvin sont liés aux degrés Celsius par les deux relations suivantes :

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

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

La température est mesurée au moyen d'un thermomètre selon une échelle prédéfinie. Il existe différents types de thermomètres utilisés dans la pratique, comme :

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

I.1.3 Notion de la pression

La pression est une grandeur physique qui traduit les échanges de quantité de mouvement dans un système thermodynamique, et notamment au sein d'un solide ou d'un fluide. Elle est définie classiquement comme l'intensité de la force qu'exerce un fluide par unité de surface ($P = \frac{F}{S}$). La pression est due aux nombreux chocs des atomes ou molécules de la matière sur les parois du récipient.

Exemple : Dans l'enceinte, il y a N molécules de gaz en agitation permanente.

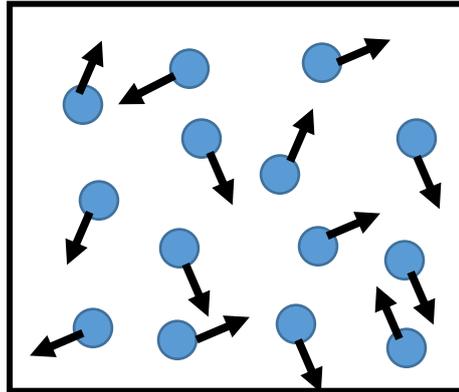


Figure I.2. Pression dans une enceinte

Soit: $n' = \frac{N}{V}$ le nombre de molécules de gaz dans l'enceinte par unité de volume. Donc, on définit la pression par la relation suivante:

$$P = \frac{1}{3} n' M v^2$$

Avec :

P est la pression du gaz au sein de l'enceinte.

M est la masse des molécules de gaz.

V est la vitesse des molécules de gaz

Les diverses unités utilisées pour exprimer une pression sont :

- Le pascal (Pa) : $1\text{Pa} = 1 \text{ N.m}^{-2}$
- L'atmosphère (atm) : $1 \text{ atm} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
- Le bar (bar) : $1 \text{ atm} = 1.013 \text{ bar}$
- Le millimètre de mercure (mmHg) parfois appelé torr : $1 \text{ mmHg} = 1 \text{ torr}$,
 $1 \text{ torr} = 133.32 \text{ Pa}$, $1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg}$

Il existe plusieurs appareils pour mesurer la pression comme :

- Le Baromètre ;
- Le Manomètre à liquide ;
- Le Manomètre mécanique ou électronique

I.1.4. Notion de gaz parfait

Un gaz parfait est constitué d'un ensemble d'atomes considérés comme des particules ponctuelles sans interaction entre elles. Le gaz parfait est un modèle théorique basé sur les hypothèses suivantes :

- Il n'existe pas d'interaction entre les molécules (molécules éloignées) ;
- Les molécules sont assimilées à des masses ponctuelles ;
- Les chocs entre les molécules ou contre les parois du récipient sont parfaitement élastiques.

Le comportement du gaz parfait est décrit par la relation suivante:

$$P.V = n.R.T$$

Avec :

P : pression du gaz ;

V : volume occupé par le gaz ;

n : nombre de mole de gaz ;

T : température en Kelvin ;

R : constante = 0.082 l.atm.mol⁻¹. K⁻¹=8.314 J.mol⁻¹. K⁻¹=1.987 cal.mol⁻¹. K⁻¹.

I.1.5. Notion de gaz réel

Les gaz réels ont un comportement très différent des gaz parfaits. Si la pression augmente la loi des gaz réels s'écarte de celle des gaz parfaits, surtout aux hautes pressions. Les gaz réels :

- Sont décrits par des lois différentes et plus complexes
- Existence des forces d'interaction entre les molécules, elles ne sont pas négligeables ;
- Les molécules ont une taille donc un volume ;
- Possèdent une température critique (T_c) caractéristique de chaque gaz réel ;
- Sont liquéfiables, à une température inférieure à la température critique ;

- Les gaz réels tendent vers le gaz parfait. à faible pression

Pour décrire les gaz réels, un modèle souvent utilisé est le modèle de Van Der Waals qui tient compte de la taille finie des molécules et des forces attractives entre les molécules, ces forces diminuant quand le volume molaire augmente :

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

Avec : a et b sont des constantes empiriques caractérisant le gaz.

I.1.6. Echange d'énergie

Les échanges de l'énergie de la matière se présentent sous deux formes possibles; la chaleur (**Q**) ou le travail (**W**). Ces deux formes sont interprétées à l'échelle microscopique comme une manifestation de l'agitation des molécules et des atomes sous forme désordonnée (chaleur **Q**), ou ordonnée (travail **W**).

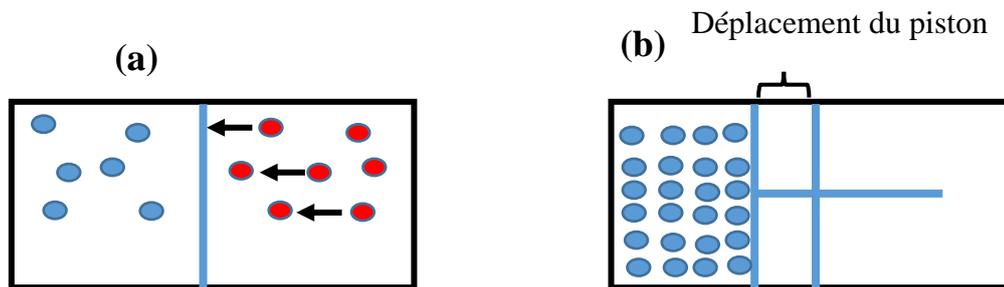


Figure. I. 3 : (a) Transfert de chaleur, (b) transfert de travail par déplacement du piston

I.1.6.1 Notion de chaleur

La chaleur noté Q est une quantité d'énergie transmise d'un milieu chaud vers un milieu de plus basse température. et par conséquent la quantité de chaleur Q est proportionnel à la différence de température entre le milieu le plus chaud et le milieu ayant la température la plus basse.

- Elle est exprimée en joule [J] ou [kcal] ;
- A l'échelle microscopique, c'est une énergie échangée suite à une agitation moléculaire (c.à.d. par chocs entre les molécules en mouvement) ;

- Elle s'écoule toujours d'une source chaude vers une source froide ;
- La chaleur n'est pas une fonction d'état ;

Exemple :

Si on considère une tasse contenant du café à une température de 70°C, on va constater que la chaleur est transférée du milieu le plus chaud ($T=70^{\circ}\text{C}$) vers le milieu le moins chaud ($T=20^{\circ}\text{C}$).

I.1.6.2 Notion de travail

Le travail résulte d'une variation de volume du système déformable (non rigide), il est considéré comme l'énergie produite par le déplacement d'un objet soumis à une force. Le travail (W) n'est pas une fonction d'état.

$$\text{Travail} = \text{force} \times \text{distance}$$

I.2 Définition des systèmes thermodynamiques et du milieu extérieur

I.2.1 Système thermodynamique et milieu extérieur

Un système thermodynamique est défini comme étant un corps ou ensemble de corps macroscopiques délimité dans l'espace par une surface qui peut être réelle (paroi) ou fictive (zone géométrique), les autres parties de l'espace constituent le milieu extérieur.

Pour décrire thermodynamiquement un système, il faut à la fois :

- Définir le système en délimitant ses frontières par rapport au milieu extérieur.
- Déterminer l'état du système défini par ses variables.

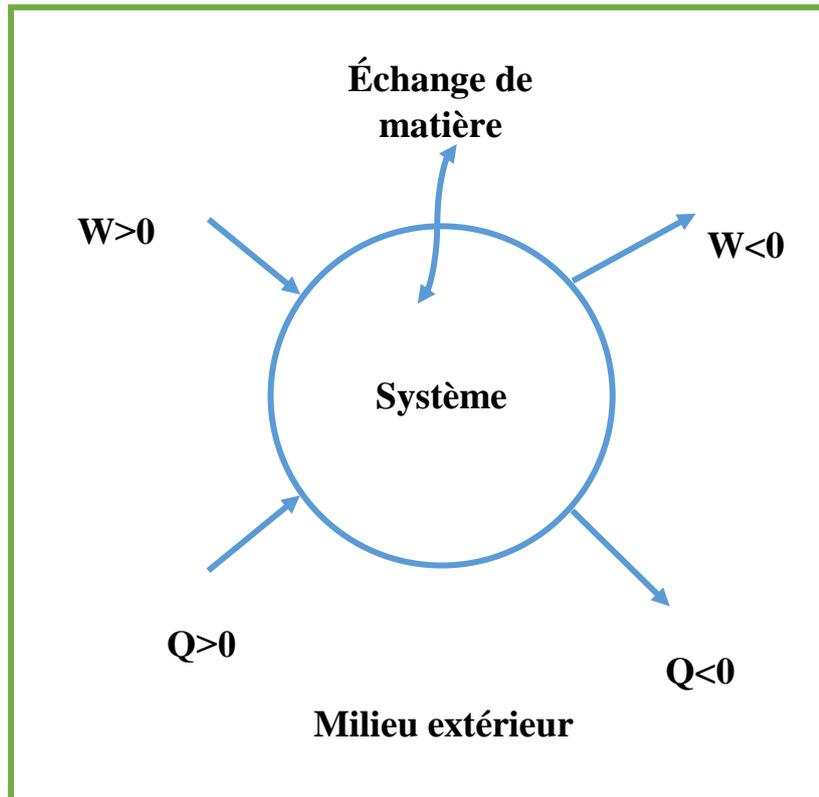


Figure. I. 4 Système thermodynamique

Remarque

Par convention Le signe plus (+) signifie que le système reçoit du milieu extérieur. Le signe moins (-) signifie que le système fourni au milieu extérieur.

I.2.2 Les différents types de système

Il existe plusieurs types de système

- **Système fermé** : il n'échange pas de la matière avec le milieu extérieur (il peut échanger de l'énergie avec l'extérieur)

Exemple : le radiateur

- **Système ouvert** : il peut échanger de la matière et de l'énergie avec le milieu extérieur.

Exemple : une bougie allumée

- **Système isolé** : il n'échange ni de la matière ni de l'énergie avec le milieu extérieur.

Exemple : Le calorimètre

Convention de signe : L'énergie reçue par un système est comptée positivement, l'énergie fournie par un système est comptée négatif

I.3 Description d'un système thermodynamique

I.3.1. Variables d'état

L'état thermodynamique du système est défini ou décrit par des variables macroscopiques appelées **variables d'état**, sa modification entraîne une évolution du système thermodynamique. Les variables d'état caractérisant un système physico-chimique sont : la température (T), la pression (P), le volume (V), la masse (m), le nombre de mole (n).

Exemple : 1 mole de O₂ à la température ambiante T = 25°C et à la pression P = 1 atm.

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

Une variable d'état est une grandeur physique qui peut être intensive ou extensive.

- **Les variables extensives :** Ce sont des variables additives qui dépendent de la taille du système.

Exemple : la masse (m), le volume (V), le nombre de mole (n).

- **Les variables intensives :** sont des variables non additives qui ne dépendent pas de la taille du système, elles sont définies localement.

Exemple : la force (F), la pression, la température (T), la concentration (C), la fraction molaire (x_i).

I.3.2 Equation d'état

Tout système thermodynamique est caractérisé par une équation d'état qui dépend des paramètres d'état. Les variables d'état ne sont pas toutes indépendantes, mais liées entre elles par des équations dites équations d'état du type : $f(P, T, V) = 0$

Exemple : L'équation qui décrit le comportement d'un gaz parfait : $PV = n.R.T$

Avec: P : Pression du gaz V : volume du gaz n : nombre de moles du gaz R : constante des gaz parfaits T : température du gaz.

Dans cette équation dite équation d'état des gaz parfaits, chaque variable d'état (pression, volume ou température) dépend des deux autres variables;

D'où : $P = f(V, T)$, $V = f(P, T)$, $T = f(P, V)$

I.3.2 Fonction d'état

Toute transformation thermodynamique entre deux états est liée à une variation des variables qui définissent l'état d'un système. Cette variation dépend du chemin suivi au cours d'un passage d'un état (1) vers un état (2). Dans ce cas ; il existe une fonction d'état **F** liée aux variables thermodynamiques dont les variations ΔF sont indépendante du chemin parcouru (suivi). Dans ce cas cette fonction F est nommée fonction d'état. Elles sont caractérisées par :

- Leur indépendance du chemin suivi par la transformation ;
- est une différentielle totale exacte alors, on peut écrire: $\Delta f = f_2 - f_1$.

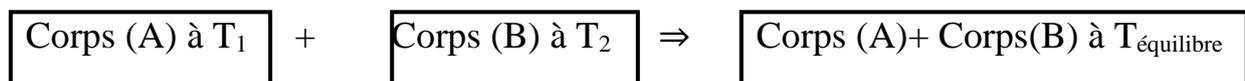
Exemple : L'énergie interne (ΔU), l'enthalpie (ΔH) et l'entropie (ΔS) sont des fonctions d'état c'est-à-dire qu'elles ne dépendent pas du chemin suivi; mais le travail (δU) et la chaleur (δQ) ne sont pas des fonctions d'état, donc ils dépendent du chemin suivi.

I.4 Etat d'équilibre d'un système thermodynamique

Un système est dit en équilibre lorsque les valeurs de ces variables d'état sont les même en tout point du système et restent constantes en fonction du temps. On peut distinguer différents types d'équilibre entre le système et son environnement :

I.4.1 Équilibre thermique : la température du système est uniforme

Exemple :



I.4.2 Équilibre chimique

La composition du système est uniforme.

Exemple :

$R-COOH$	+	$R'-OH$	\rightleftharpoons	$R-COO-R'+$	$R-COO-R'$
Acide carboxylique		Alcool primaire		Ester	Eau
$t=0$	1 mole	1 mole		0	0
$t_{\text{éq}}$	0.33 mole	0.33 mole		0.67 mole	0.67 mole

I.4.3 Équilibre mécanique

Les résultantes des forces s'exerçant sur le système sont nulles.

I.5 Transformation de l'état d'un système

Une transformation de l'état d'un système thermodynamique s'explique par le passage d'un état d'équilibre initial (1) à un autre état d'équilibre final (2) sous l'influence d'échanges ou transfert d'énergie entre le système et le milieu extérieur, le système évolue et les variables d'état du système sont modifiées. On dit que le système se transforme ou change d'état en passant d'un état d'équilibre initial (1) à un autre état d'équilibre final (2).

On distingue différents types de transformations ou évolutions suite à un échange d'énergie du système avec le milieu extérieur :

- Une transformation isochore ($V = \text{constante}$) ;
- Une transformation isobare ($P = \text{constante}$) ;
- Une transformation isotherme ($T = \text{constante}$) ;
- Une transformation isentropique ou adiabatique ($Q = \text{constante}$).

I.5.1 transformation réversible

La transformation peut se décrire dans les deux sens, c'est une transformation infiniment lente d'une succession d'états d'équilibre.

Exemple : compression et détente d'un gaz

I.5.2 transformation irréversible

La transformation irréversible ne peut pas se décrire dans les deux sens et ne passe pas par une suite d'états d'équilibre.

Exemple : combustion d'un gaz.

I.5.3 Transformation cyclique

La transformation cyclique est caractérisée par une série de transformations du système qui le ramène à son état initial (série de transformations successives avec un retour à l'état initial)

Exemple : Etat initial (P_1, V_1, T_1) \Rightarrow Etat intermédiaire (P_2, V_2, T_2) \Rightarrow Etat final ($P_f=P_1, V_f=V_1, T_f=T_1$).

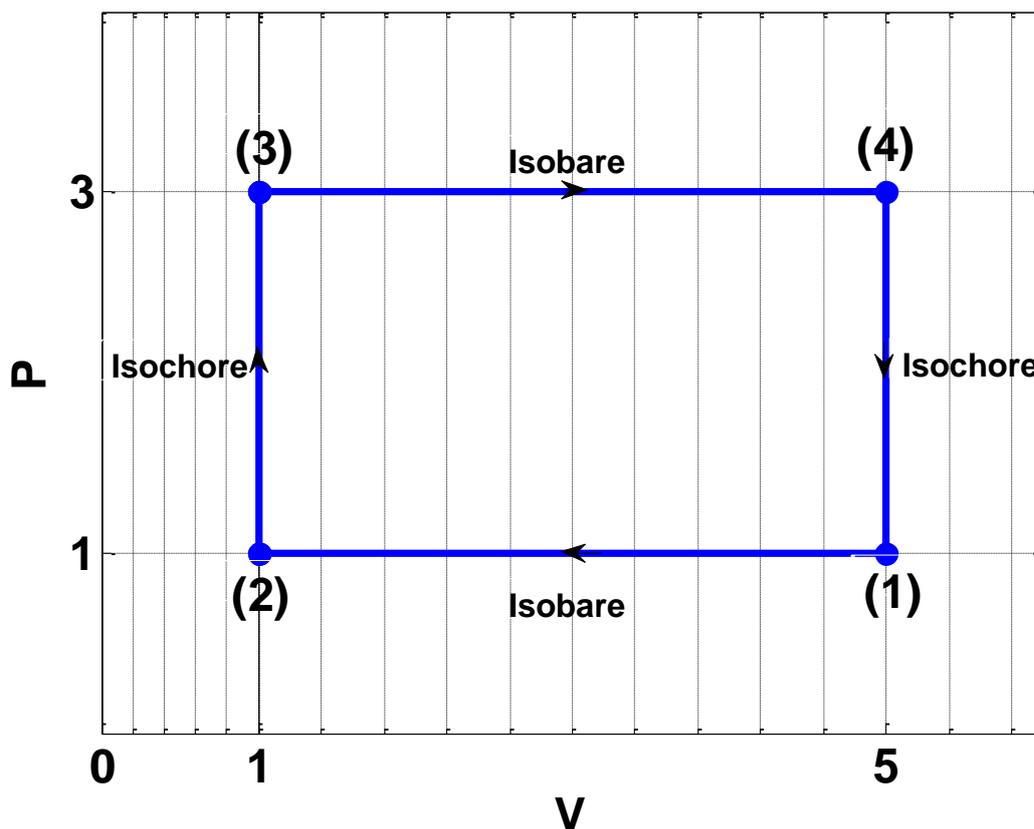


Figure.I.5 : Exemple de cycle thermodynamique

1.5.4 Transformation de changement d'état physique

Un changement d'état est le passage d'un état physique à un autre (voir schéma) sous l'effet d'un changement de température ou de pression.

- A pression fixée, en augmentant la température, on passe de l'état solide à l'état liquide, puis de l'état liquide à l'état gazeux.
- A température fixée, en augmentant la pression, on passe de l'état gazeux à l'état liquide, puis de l'état liquide à l'état solide.

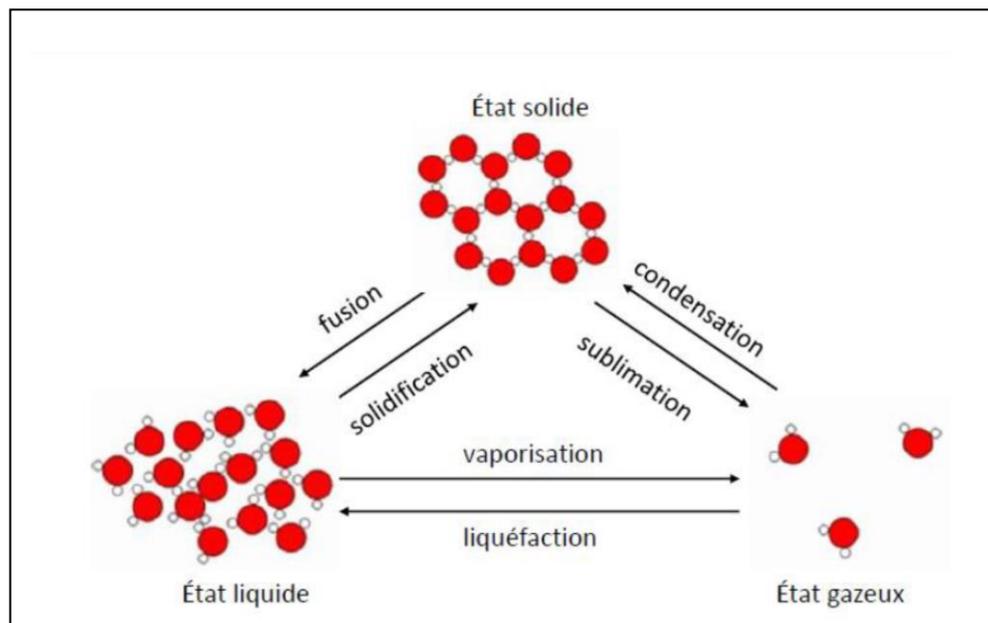


Figure I. 6 : Schéma de changement d'état physique de la matière

1.5.5 Transformations chimiques

Ce sont les réactions chimiques comme l'estérification, la combustion, etc.

I.6 Lois des gaz parfaits

I.6.1 Loi de Boyle-Mariotte

- A température constante, pour une masse donnée d'un gaz parfait, le produit $P.V$ reste constant:

$$P.V = n R T = \text{constante}$$

- A température constante, la pression (P) et le volume (V) sont inversement proportionnels :

$$P = \text{constante} * \frac{1}{V}$$

- Quand le gaz parfait est pris entre 2 états, l'équation s'écrit sous la forme :

$$P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2$$

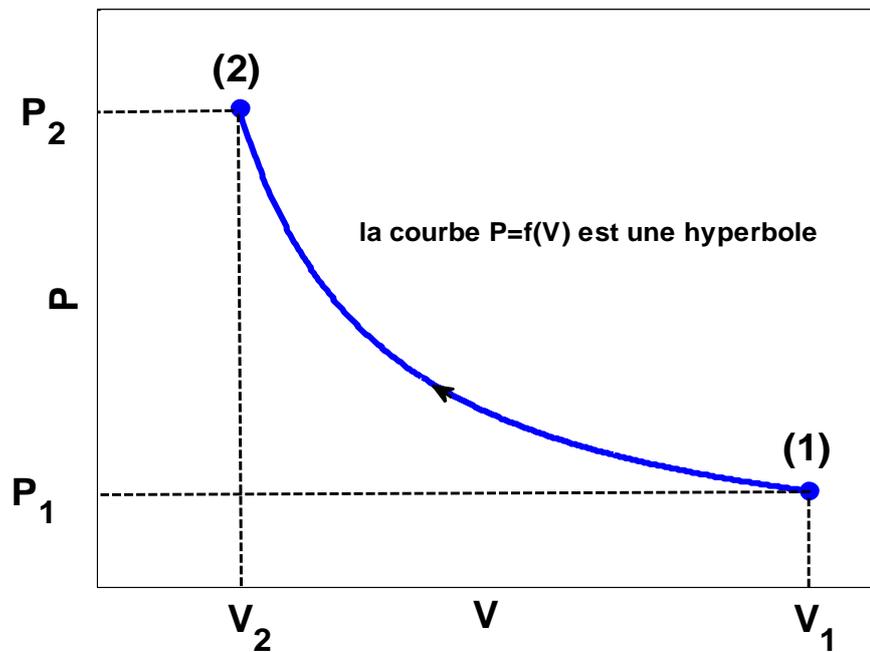


Figure.I.7 : Diagramme de Clapeyron : $P = f(V)$

I.6.2 Loi de Gay-Lussac

- A pression constante ($P=\text{constante}$), le volume d'un gaz est proportionnel à la température : $PV = nRT \Rightarrow V = \text{constante} * T$
- Le rapport de volume à la température reste constant :

$$\frac{V}{T} = \text{constante} \Rightarrow \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

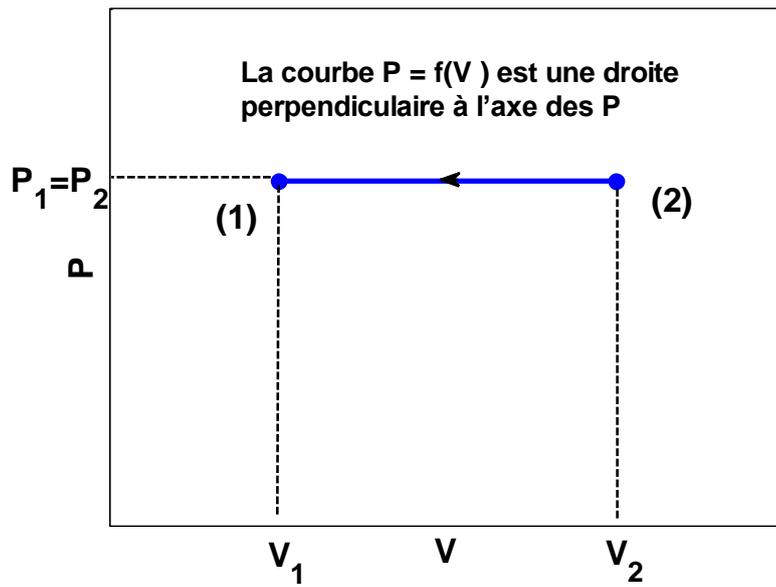


Figure.I.8 : Diagramme $P = f(V)$

I.6.3 Loi de Charles

A volume constant ($V = \text{constante}$), la pression d'un gaz est proportionnelle à la température.

$$\frac{P}{T} = \frac{nR}{V} = \text{constante} \Rightarrow \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

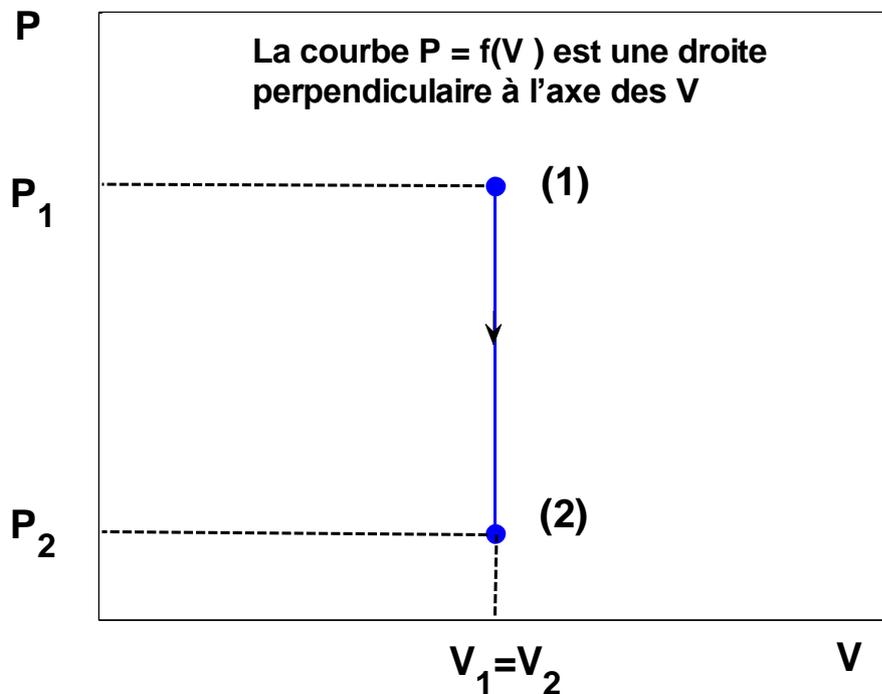


Figure.I.9 : Diagramme $P = f(V)$

I.6.4 Loi de Dalton

Pour un mélange de gaz parfait se décrit par l'équation des gaz parfaits :

$$P_t \cdot V = n_t \cdot R \cdot T \quad (1)$$

Avec :

P_t : Pression totale du mélange.

V : Volume totale.

n_t : nombre de mole total de gaz.

R : constante des gaz parfaits

T : Température du mélange.

On définit alors pour chaque gaz i une pression partielle P_i par rapport à la pression totale (P_t) du mélange. Soit :

$$P_t = \sum_{i=1}^N P_i ; \text{ Loi de } \mathbf{Dalton}$$

La pression partielle P_i est la pression exercée par le gaz i comme s'il était seul dans le volume total (V), soit :

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

On peut exprimer différemment la loi de **Dalton**, en introduisant la fraction molaire x_i du gaz i définit par: $x_i = \frac{n_i}{n_t}$; avec : $n_t = \sum_{i=1}^N n_i$

$$\frac{(1)}{(2)} : \frac{P_i \cdot V}{P_t \cdot V} = \frac{n_i \cdot R \cdot T}{n_t \cdot R \cdot T} \Rightarrow \frac{P_i}{P_t} = \frac{n_i}{n_t} = x_i$$

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

I.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).

I.7.1 Travail des forces de pression**I.7.1.1 Définition**

Le travail résulte d'une variation de volume du système déformable (non rigide), il est considéré comme l'énergie produite par le déplacement d'un objet soumis à une force. Le travail (W) n'est pas une fonction d'état.

$$\text{Travail} = \text{force} \times \text{distance}$$

I.7.1.2 Expression du travail

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

Lorsqu'on exerce une pression sur le piston, le gaz se rétrécit d'une distance dX . La force exercée sur le gaz est :

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

Le travail élémentaire de cette force au cours de ce déplacement vaut :

$$\delta W = F_{ext} \cdot dX = P_{ext} \cdot S \cdot dX = P_{ext} \cdot dV$$

Avec :

dX : Déplacement élémentaire de point d'application.

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

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 $dV < 0$:

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

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

$$\int_1^2 \delta W = W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} \cdot dV$$

L'unité du travail dans le système international: $[W] = \text{Joule}$

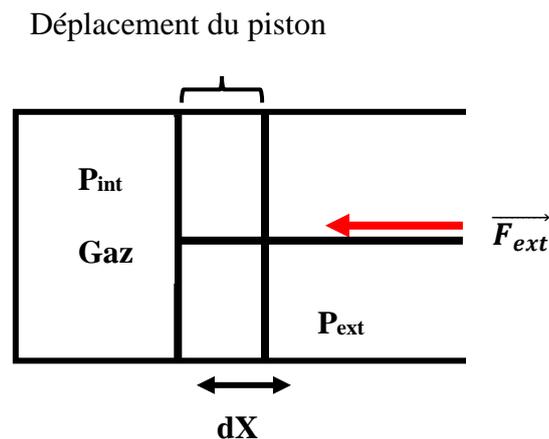


Figure. I. 10 : Travail des forces de pression

I.7.1.2.1 Travail

Lors d'une transformation réversible, la condition d'équilibre mécanique entre le système et le milieu extérieur à chaque instant nous permet d'écrire :

$$P_{ext} = P_{int} = P$$

avec P_{int} : pression du système.

L'expression du travail dans ce cas devient :

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

a. Cas d'une transformation isotherme ($T = \text{Cste}$)

$$\text{On a : } W = - \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV$$

On remplace P par $P = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$, on aura :

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{n \cdot R \cdot T}{V} \cdot dV$$

et comme T est constante donc :

$$W = -n \cdot R \cdot T \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -n \cdot R \cdot T \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

Pour une transformation isotherme on a :

$$T_1 = T_2 = T \text{ et } P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2 \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$$

Donc :

$$W = -n \cdot R \cdot T \ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right)$$

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

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

$$\Rightarrow W = -P(V_2 - V_1) = -n \cdot R(T_2 - T_1)$$

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

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

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV = 0$$

I.7.2.2 Travail d'une transformation irréversible

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

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

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

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

Pour un gaz parfait à une température constante on aura :

$$W = -P_{ext} \left(\frac{1}{P_2} - \frac{1}{P_1} \right) \cdot n \cdot R \cdot T$$

$$\Rightarrow W = -n \cdot R \cdot T \left(1 - \frac{1}{P_1} \right) / P_{final} = P_{ext}$$

I.7.2 Chaleur ou quantité de chaleur

La chaleur est une forme d'énergie qui apparaît au cours d'une transformation thermodynamique entre deux corps de température différente. Un transfert de chaleur entre le système et le milieu extérieur est caractérisé soit par :

- Une variation de la température du système.
- Un changement d'état physique de la matière constituant le système (Fusion, Vaporisation, etc.).

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

I.7.2.1 Variation de la température ou chaleur sensible

Dans ce cas, la quantité de chaleur échangée (transférée) entre deux corps de température différente, est proportionnelle à l'écart de température ΔT et à la quantité de matière du corps (masse 'm' ou nombre de moles 'n').

- La quantité de chaleur pour une transformation infinitésimale:

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

Où :

m : La masse de la matière du système.

c : La capacité calorifique massique (chaleur massique), exprimée en [J. Kg⁻¹. K⁻¹].

- La quantité de chaleur pour une transformation finie :

$$\int_1^1 \delta Q = \int_{T_1}^{T_2} m \cdot c \cdot dT$$
$$\Rightarrow Q = \int_{T_1}^{T_2} m \cdot c \cdot dT$$

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

Si la capacité calorifique massique (ou molaire) 'c' est constante dans l'intervalle de température] T₁, T₂ [:

$$Q = m \cdot c \cdot (T_2 - T_1)$$

Remarque:

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

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

Avec c en (J/mol · K) : chaleur spécifique molaire ou capacité calorifique (thermique) molaire

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

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

- 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

La chaleur latente est la quantité chaleur nécessaire pour qu'une quantité de matière puisse changer son état physique à une température constante. Elle est proportionnelle à la quantité de matière (masse ou nombre de moles) et la valeur de la chaleur latente liée à ce changement d'état physique.

On définit alors :

- Chaleur latente massique L (J/Kg), d'où : $Q = m \cdot L$.
- Chaleur latente molaire L (J/mole), d'où : $Q = n \cdot L$.

Remarque :

Les transformations liées aux changements d'état physique (fusion, solidification, vaporisation et condensation), se déroulent à P et T constantes.

Chapitre II

Premier principe de la thermodynamique

Sommaire

II.1 Énergie interne d'un système	23
II.2 Énoncé du premier principe.....	23
II.3. Expression mathématique du 1er principe.....	23
II.3 Application du premier principe aux réactions chimiques	24
2.3.1 Réaction à volume constant (isochore, $V = \text{constant}$)	24
2.3.2 Réaction à pression constante (isobare, $P = \text{constante}$).....	25
2.3.3 Relation entre QV (ΔU) et QP (ΔH).....	25
II.4 Application du premier principe aux transformations des gaz parfaits	26
II.4.1. Loi de JOULE	26
II.4.1.1 Première loi de Joule	26
II.4.1.2 Deuxième loi de JOULE	26
II.4.2 Relation de MAYER.....	26
II.4.3 Application aux transformations de base	27
II.4.3.1 Transformation isochore réversible ($V = \text{constante}$).....	27
II.4.3.2 Transformation isobare réversible ($P = \text{constante}$)	27
II.4.3.3 Transformation isotherme réversible ($T = \text{constante}$).....	27
II.4.3.4 Transformation adiabatique réversible.....	28
II.4.4 Cycle de CARNOT	29

II.1 Énergie interne d'un système

L'énergie totale du système est égale à la somme de l'énergie interne avec l'énergie cinétique macroscopique (translation et rotation) et avec l'énergie potentielle associée aux champs de force extérieurs auquel le système est soumis (gravitation, champ électrique, champ magnétique).

$$E_{tot} = E_c + E_p + U$$

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).

Pour un système immobile (système thermodynamique) non soumis à des champs de force ($E_c = 0$ et $E_p = 0$), l'énergie totale se confond avec l'énergie interne.

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

II.2 Énoncé du premier principe

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

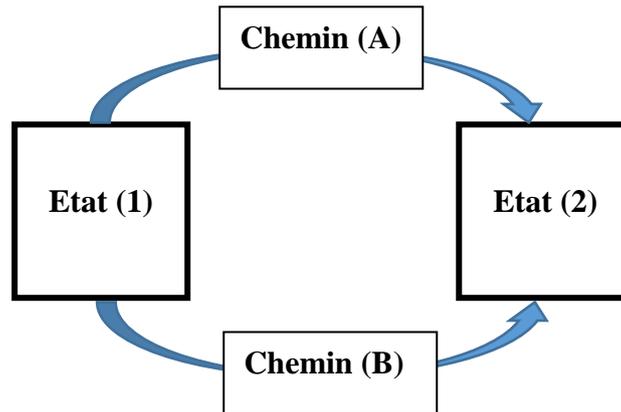
La variation de l'énergie interne d'un système lors d'une transformation est égale à la somme algébrique du travail et de la quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur.

II.3. Expression mathématique du 1er principe

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

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

Et pour la transformation qui passe d'un état initial (1), à un état final (2), selon deux chemins distincts (A et B) :



$$\Delta U = U_2 - U_1 = W_A + Q_A = W_B + Q_B \text{ Avec: } W_A \neq W_B \text{ et } Q_A \neq Q_B$$

Donc la somme $Q + W$ est indépendante de chemin suivi et ne dépend que de l'état initial et l'état final de la transformation.

Convention de signe :

- Si $\Delta U > 0$, le système reçoit de l'énergie.
- Si $\Delta U < 0$, le système cède de l'énergie

Remarque :

- $W, Q, \Delta U$ ont la même unité : le Joule ;
- Pour un système isolé : $Q = W = 0 \Rightarrow \Delta U = Q = W = 0 \Rightarrow U_1 = U_2$ (Principe de conservation) ;
- Pour un système fermé qui subit une transformation cyclique, l'état initial et l'état final sont confondus. Donc : $U_1 = U_2 \Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow W + Q = 0 \Rightarrow W = -Q$ (principe de l'équivalence).

II.3 Application du premier principe aux réactions chimiques

2.3.1 Réaction à volume constant (isochore, $V = \text{constant}$)

$$\begin{cases} W = - \int P \cdot dV = 0 \\ \Delta U = Q + W \Rightarrow \Delta U = Q \end{cases}$$

A volume constant, la variation de l'énergie interne est égale à la quantité de chaleur échangée notée Q_V .

$$\Delta U = Q_V$$

Remarque :

- Q_V : est une fonction d'état ;
- $Q_V < 0$: Réaction exothermique (le système dégage de la chaleur) ;
- $Q_V > 0$: Réaction endothermique (le système reçoit de la chaleur) ;
- $Q_V = 0$: Réaction athermique (le système n'échange pas de la chaleur).

2.3.2 Réaction à pression constante (isobare, P = constante)

$$\begin{cases} \Delta U = W + Q \\ W = - \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV = -P(V_2 - V_1) \end{cases}$$

$$\Rightarrow \Delta U = U_2 - U_1 = -P(V_2 - V_1) + Q = -P \cdot V_2 + P \cdot V_1 + Q$$

$$\Rightarrow Q = (P \cdot V_2 + U_2) - (P \cdot V_1 + U_1) = H_2 - H_1 = \Delta H$$

Avec :

$$H_1 = P \cdot V_1 + U_1 \text{ et } H_2 = P \cdot V_2 + U_2$$

A pression constante (transformation isobare), la variation d'enthalpie ' ΔH ' est égale à la quantité de chaleur échangée, notée Q_p .

$$\Delta H = Q_p \text{ et } H = P \cdot V + U$$

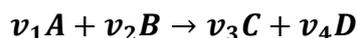
L'enthalpie ' H ' est une fonction d'état, exprimée en Joule ou en Calorie.

Remarque :

- $Q_p < 0$: Réaction exothermique (le système dégage de la chaleur) ;
- $Q_p > 0$: Réaction endothermique (le système reçoit de la chaleur) ;
- $Q_p = 0$: Réaction athermique (le système n'échange pas de la chaleur).

2.3.3 Relation entre QV (ΔU) et QP (ΔH)

Soit la réaction :



A et B : sont les réactifs

C et D : sont les produits

v_1, v_2, v_3 et v_4 : sont les coefficients stœchiométriques ;

- Réaction à volume constant : $\Delta U = Q_V$
- Q_V Réaction à pression constante : $\Delta U = -P\Delta V + Q_p$ ou bien $Q_p = \Delta H$

On obtient : $Q_V = -P.\Delta V + Q_P \Rightarrow Q_P = P.\Delta V + Q_V$ ou bien $\Delta H = P.\Delta V + \Delta U$

Dans le cas des gaz parfaits : $P.V = n.R.T \Rightarrow P.\Delta V = \Delta n.R.T$

Avec : $\Delta n = \sum_{i=1}^N \nu_{Produits} - \sum_{i=1}^N \nu_{réactifs}$

On obtient :

$$Q_P = \Delta n.R.T + Q_V \text{ ou bien } \Delta H = \Delta n.R.T + \Delta U$$

II.4 Application du premier principe aux transformations des gaz parfaits

II.4.1. Loi de JOULE

II.4.1.1 Première loi de Joule

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

$$\Delta U = n.c_V.\Delta T$$

A T= constante : $\Delta U = 0$

II.4.1.2 Deuxième loi de JOULE

L'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température.

$$\Delta H = n.c_P.\Delta T$$

A T= constante : $\Delta H = 0$

II.4.2 Relation de MAYER

On a: $H = P.V + U / P.V = n.R.T$

$\Rightarrow H = n.R.T + U \Rightarrow dH = n.R.dT + dU$

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

$$n.c_P.dT = n.R.dT + n.c_V.dT$$

$$\Rightarrow n(c_P - c_V).dT = n.R.dT$$

$$c_P - c_V = R$$

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

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

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

$$\text{On déduit : } c_V = \frac{R}{\gamma - 1} \text{ et } c_P = \frac{\gamma \cdot R}{\gamma - 1}$$

Remarque :

- Pour un gaz parfait monoatomique (Ar, He, Ne) : $\gamma = \frac{5}{3}$;
- Pour un gaz parfait diatomique (H₂, O₂, N₂) : $\gamma = \frac{7}{5}$;
- Autres (CO₂, H₂O) : $\gamma = 1.33$.

II.4.3 Application aux transformations de base

II.4.3.1 Transformation isochore réversible (V= constante)

Etat (1) → Etat (2)

(P₁, V₁, T₁) (P₂, V₂, T₂)

- $V = \text{Cst} \Rightarrow dV = 0 \Rightarrow W_{1,2} = 0$
- $\Delta U_{1,2} = W_{1,2} + Q_{1,2} \Rightarrow \Delta U_{1,2} = Q_{1,2} = n \cdot c_V \cdot \Delta T$
 $\Rightarrow Q_V = Q_{1,2} = \Delta U_{1,2} = n \cdot c_V \cdot (T_2 - T_1)$
- $\Delta H_{1,2} = n \cdot c_P \cdot (T_2 - T_1)$

II.4.3.2 Transformation isobare réversible (P = constante)

Etat (1) → Etat (2)

(P₁, V₁, T₁) (P₂, V₂, T₂)

$$P_1 = P_2 = P = \text{Cst}$$

- $W_{1,2} = - \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV \Rightarrow W_{1,2} = -P \cdot (V_2 - V_1)$
- $\Delta U_{1,2} = n \cdot c_V \cdot \Delta T = n \cdot c_V \cdot (T_2 - T_1)$
- $Q_{1,2} = Q_P = \Delta H_{1,2} = n \cdot c_P \cdot (T_2 - T_1)$

II.4.3.3 Transformation isotherme réversible (T= constante)

Etat (1) → Etat (2)

(P₁, V₁, T₁) (P₂, V₂, T₂)

$$T_1 = T_2 = T = \text{Cst}$$

- $\Delta U_{1,2} = n \cdot c_V \cdot \Delta T = n \cdot c_V \cdot (T_2 - T_1) \Rightarrow \Delta U_{1,2} = 0$
- $\Delta H_{1,2} = n \cdot c_P \cdot \Delta T = n \cdot c_P \cdot (T_2 - T_1) \Rightarrow \Delta H_{1,2} = 0$

- **Relation entre P et T :**

On remplace $V = \frac{n.R.T}{P}$ dans l'équation (3) :

$$T \cdot \left(\frac{n.R.T}{P} \right)^{\gamma-1} = Cste$$

On déduit :

$$T^\gamma \cdot P^{1-\gamma} = Cste \quad (4)$$

- **Relation entre P et V :**

On remplace $T = \frac{P.V}{n.R}$ dans l'équation (4) :

$$\left(\frac{P.V}{n.R} \right)^\gamma \cdot P^{1-\gamma} = Cste$$

On déduit :

$$P.V^\gamma = Cste$$

• **Détermination de W, Q, ΔU et ΔH :**

- $Q_{1,2} = 0$
- $\Delta U_{1,2} = n \cdot c_V \cdot (T_2 - T_1) = \frac{n.R}{\gamma-1} (T_2 - T_1) = \frac{P_2.V_2 - P_1.V_1}{\gamma-1}$
- $W_{1,2} = \Delta U_{1,2}$
- $\Delta H = n \cdot c_P \cdot (T_2 - T_1) = \frac{n.R.\gamma}{\gamma-1} (T_2 - T_1) = \gamma \cdot \Delta U_{1,2}$

Remarque :

La pente de l'adiabatique est supérieure à celle de l'isotherme en valeur absolue

II.4.4 Cycle de CARNOT

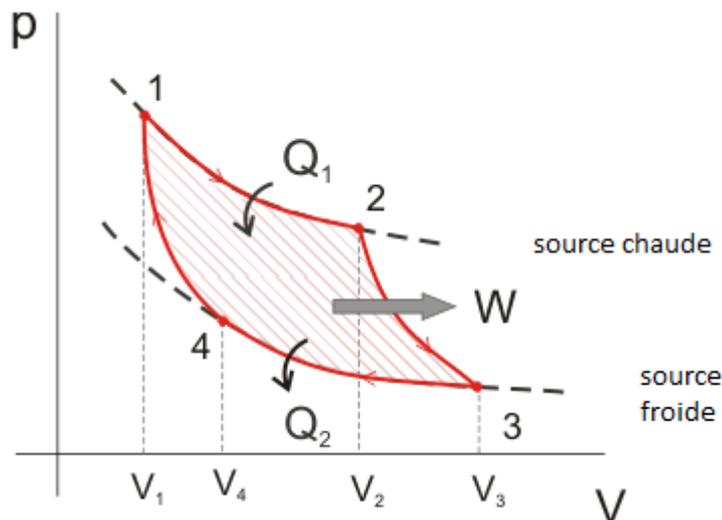
Carnot cherchait à faire un cycle avec la meilleure efficacité possible. Ainsi chaque efficacité d'une machine thermodynamique peut être comparée avec l'efficacité du cycle de Carnot. Il sert de cycle de référence.

Le cycle de Carnot est un cycle thermodynamique théorique pour un moteur fonctionnant entre deux sources de chaleur, constitué de quatre processus (transformations) réversibles : deux adiabatiques et deux isothermes.

• **Transformation (1) → (2) :** détente isotherme, dans laquelle le gaz reçoit une quantité de chaleur

- $\Delta U_{1,2} = n \cdot c_V \cdot \Delta T = n \cdot c_V \cdot (T_2 - T_1) \Rightarrow \Delta U_{1,2} = 0$
- $\Delta H_{1,2} = n \cdot c_P \cdot (T_2 - T_1) \Rightarrow \Delta H_{1,2} = 0$
- $W_{1,2} = -n \cdot R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) < 0$

- $Q_{1,2} = -W_{1,2} = n.R.T.\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) > 0$
 - **Transformation (2) → (3) : détente adiabatique**
- $Q_{2,3} = 0$
- $\Delta U_{2,3} = n.c_V.(T_3 - T_2) = \frac{n.R}{\gamma-1}(T_3 - T_2) = \frac{P_3.V_3 - P_2.V_2}{\gamma-1}$
- $W_{3,2} = \Delta U_{3,2}$
- $\Delta H = n.c_P.(T_3 - T_2) = \frac{n.R.\gamma}{\gamma-1}(T_3 - T_2) = \gamma.\Delta U_{3,2}$
 - **Transformation (3) → (4) : compression isotherme dans laquelle le gaz rejette une quantité de chaleur**
- $\Delta U_{3,4} = n.c_V.\Delta T = n.c_V.(T_3 - T_4) \Rightarrow \Delta U_{3,4} = 0$
- $\Delta H_{3,4} = n.c_P.(T_4 - T_3) \Rightarrow \Delta H_{3,4} = 0$
- $W_{3,4} = -n.R.T.\ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) > 0$
- $Q_{3,4} = -W_{3,4} = n.R.T.\ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) < 0$
 - **Transformation (4) → (1) : compression adiabatique**
- $Q_{4,1} = 0$
- $\Delta U_{4,1} = n.c_V.(T_1 - T_4) = \frac{n.R}{\gamma-1}(T_1 - T_4) = \frac{P_1.V_1 - P_4.V_4}{\gamma-1}$
- $W_{4,1} = \Delta U_{4,1}$
- $\Delta H_{4,1} = n.c_P.(T_1 - T_4) = \frac{n.R.\gamma}{\gamma-1}(T_1 - T_4) = \gamma.\Delta U_{4,1}$



- **Détermination de W_{cycle} , Q_{cycle} , ΔU_{cycle} et ΔH_{cycle} :**
- $W_{cycle} = W_{1,2} + W_{2,3} + W_{3,4} + W_{4,1}$

$$\Rightarrow W_{cycle} = -n.R.T.\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + n.c_V.(T_3 - T_2) - n.R.T.\ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) + n.c_V.(T_1 - T_4)$$

$$\Rightarrow W_{cycle} = -n.R.T. \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) - n.R.T. \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right), \text{ car } : T_1 = T_2 \text{ et } T_3 = T_4$$

$$- Q_{cycle} = Q_{1,2} + Q_{2,3} + Q_{3,4} + Q_{4,1}$$

$$\Rightarrow Q_{cycle} = n.R.T. \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + n.R.T. \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right)$$

$$- \Delta U_{cycle} = \Delta U_{1,2} + \Delta U_{2,3} + \Delta U_{3,4} + \Delta U_{4,1}$$

$$\Rightarrow \Delta U_{cycle} = n.c_V.(T_3 - T_2) + n.c_V.(T_1 - T_4)$$

$$\Rightarrow \Delta U_{cycle} = 0$$

Ou bien : $\Delta U_{cycle} = W_{cycle} + Q_{cycle}$

$$\Delta U_{cycle} = -n.R.T. \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) - n.R.T. \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) + n.R.T. \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + n.R.T. \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right)$$

$$\Rightarrow \Delta U_{cycle} = 0$$

$$- \Delta H_{cycle} = \Delta H_{1,2} + \Delta H_{2,3} + \Delta H_{3,4} + \Delta H_{4,1}$$

$$\Rightarrow \Delta H_{cycle} = n.c_P.(T_3 - T_2) + n.c_P.(T_1 - T_4)$$

$$\Rightarrow \Delta H_{cycle} = 0$$

Ou bien : $\Delta H_{cycle} = \gamma.\Delta U_{cycle}$

$$\Rightarrow \Delta H_{cycle} = 0$$

Chapitre III

Application du premier principe à la thermochimie

Sommaire

III.1 Introduction	33
III.2. Notion d'une réaction chimique	33
III.3. Chaleur d'une réaction chimique	33
III.3.1. Enthalpie de la réaction	34
III.3.2. Etat standard	34
III.3.3. Enthalpie standard de formation	34
III.4. Détermination des enthalpies de réaction.....	35
III.4.1. Première loi de HESS (1802 - 1850)	35
III.4.2. Deuxième loi de HESS	36
III.5. Variation de l'enthalpie de réaction avec la température (Loi de KIRCHHOFF)	36
III.6. Enthalpie de combustion	38
III.7. Enthalpie de changement de phase (d'état) :	39
III.8. Energie ou enthalpie de liaison	39
III.9. Enthalpie de dissociation (de rupture) d'une liaison	40
III.10. Energie réticulaire	40

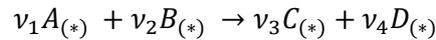
III.1 Introduction

La thermochimie, étudie les échanges d'énergie, notamment sous forme de chaleur, dans les milieux réactionnels (. Ainsi que, La thermochimie est l'application du premier principe aux réactions chimiques isothermes et isobares.

III.2. Notion d'une réaction chimique

Il s'agit d'une transformation chimique au cours de laquelle un certain nombre de constituants initiaux appelés réactifs donnent dans l'état final des réactifs.

Une réaction chimique s'écrit sous la forme générale suivante :



Avec :

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

ν_1, ν_2, ν_3 et ν_4 : sont les coefficients stœchiométriques indiquant le nombre nécessaire de molécules (de moles) et

(*) : indique s'il s'agit d'un solide (S), liquide (l) ou gaz (g).

III.3. Chaleur d'une réaction chimique

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

- Réaction à volume constant : $\Delta U = Q_V$
- Réaction à pression constante : $\Delta H = Q_P$

- **Relation entre Q_V et Q_P :**

$$\Delta H = P \cdot \Delta V + \Delta U$$

Dans le cas des gaz parfaits : $P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P \cdot \Delta V = \Delta n \cdot R \cdot T$

Avec : $\Delta n = \sum_{i=1}^N \nu_{Produits} - \sum_{i=1}^N \nu_{réactifs}$

On obtient :

$$Q_P = \Delta n \cdot R \cdot T + Q_V \text{ ou bien } \Delta H = \Delta n \cdot R \cdot T + \Delta U$$

Remarque :

- Si toutes les substances sont des solides ou des liquides, on a $Q_P = Q_V$ car $\Delta n_{solides \text{ ou } liquides} = 0$

- Si dans la réaction, il y'a des substances gazeuses, solides et liquides, on néglige le nombre de mole des solides et des liquides.

III.3.1. Enthalpie de la réaction

La chaleur de la réaction peut être déterminée par deux méthodes différentes :

- Méthode expérimentale (directe): par calorimétrie
- Méthode indirecte: Loi de Hess

III.3.2. Etat 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 . L'état standard est distingué par le symbole « ° », lorsque une réaction se réalise dans ces conditions (réactifs et produits sont à l'état standard), on parle « d'enthalpie standard de réaction » notée ΔH_R° .

Remarque :

L'état standard correspond à l'état le plus stable

Exemple:

H_2 (gazeux), H_2O (liquide), C (solide, graphite), O_2 (gazeux), N_2 (gazeux), S (solide)

III.3.3. Enthalpie standard de formation

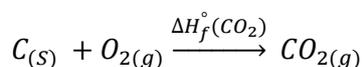
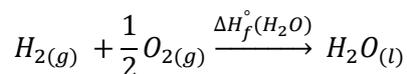
L'enthalpie standard de formation est l'enthalpie de la réaction de formation d'une mole de l'espèce chimique (A) dans son état standard à la température T à partir de ses éléments (corps simples) dans leur état standard (référence). Elle est symbolisée par « ΔH_f° ».

Remarque:

Par convention, l'enthalpie standard de formation d'un corps simple est nulle :

$$\Delta H_f^\circ(H_2) = 0, \Delta H_f^\circ(C) = 0, \Delta H_f^\circ(O_2) = 0, \Delta H_f^\circ(N_2) = 0, \Delta H_f^\circ(S) = 0$$

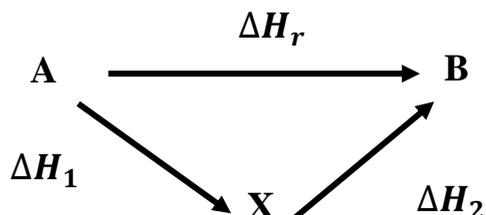
Exemple:



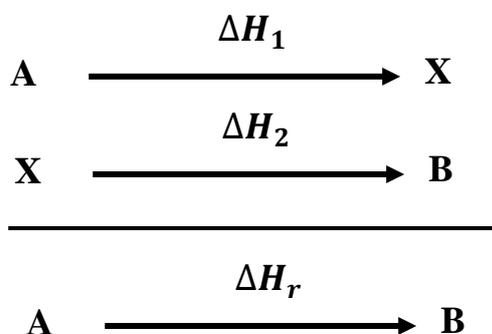
III.4. Détermination des enthalpies de réaction

III.4.1. Première loi de HESS (1802 - 1850)

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

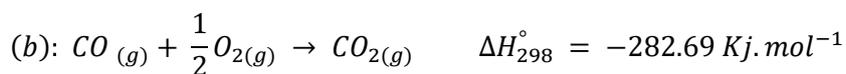


Ou bien :

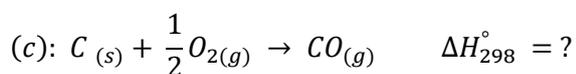


$$\Delta H_r = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

Exemple :



Quelle est l'enthalpie standard de la réaction (c) ?

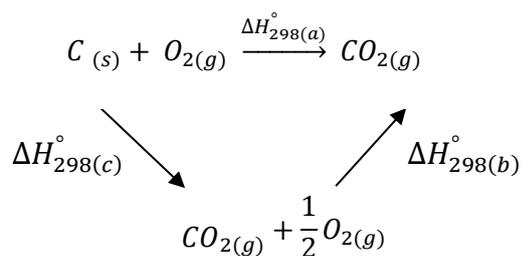


Pour calculer l'enthalpie de la réaction (c), on doit soustraire l'équation (a) de l'équation (b) on trouve alors :

$$\Delta H_{298(c)}^\circ = \Delta H_{298(a)}^\circ - \Delta H_{298(b)}^\circ = -393.13 - (-282.69)$$

$$\Rightarrow \Delta H_{298(c)}^\circ = -110.44 \text{ Kj. mol}^{-1}$$

Ou bien :

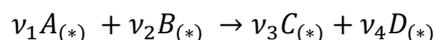


$$\begin{aligned}
 \Delta H_{298(a)}^\circ &= \Delta H_{298(c)}^\circ + \Delta H_{298(b)}^\circ \Rightarrow \Delta H_{298(c)}^\circ = \Delta H_{298(a)}^\circ - \Delta H_{298(b)}^\circ = -393.13 - (-282.69) \\
 &\Rightarrow \Delta H_{298(c)}^\circ = -110.44 \text{ Kj. mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

III.4.2. Deuxième loi de HESS

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

Soit la réaction suivante :



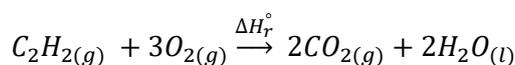
Avec :

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

ν_1, ν_2, ν_3 et ν_4 : sont les coefficients stœchiométriques

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

Exemple :



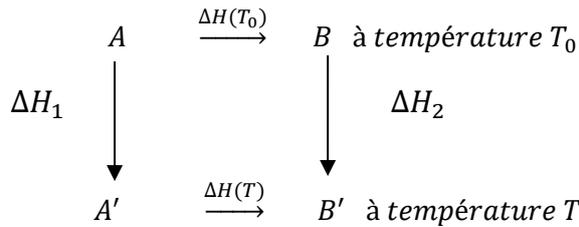
$$\Delta H_r^\circ = \sum v_i \Delta H_f^\circ(\text{produits}) - \sum v_i \Delta H_f^\circ(\text{réactifs})$$

$$\Rightarrow \Delta H_r^\circ = [2\Delta H_f^\circ(CO_2)_{(g)} + 2\Delta H_f^\circ(H_2O)_{(l)}] - [2\Delta H_f^\circ(C_2H_2)_{(g)} + 3\Delta H_f^\circ(O_2)_{(g)}]$$

III.5. Variation de l'enthalpie de réaction avec la température (Loi de KIRCHHOFF)

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

Quelle sera l'enthalpie $\Delta H^\circ(T)$ de cette réaction à la température 'T'?



D'après le cycle : $\sum \Delta H_i = 0 \Rightarrow \Delta H(T_0) + \Delta H_2 - \Delta H(T) - \Delta H_1 = 0$

$$\Rightarrow \Delta H(T) - \Delta H(T_0) = \Delta H_2 - \Delta H_1$$

Avec : $\Delta H_1 = \int_{T_0}^T n_1 \cdot c_{P1} \cdot dT \Rightarrow d(\Delta H_1) = n_1 \cdot c_{P1} \cdot dT$ et $\Delta H_2 = \int_{T_0}^T n_2 \cdot c_{P2} \cdot dT$

$$\Rightarrow d(\Delta H_2) = n_2 \cdot c_{P2} \cdot dT$$

$$\frac{d(\Delta H_2)}{dT} = n_2 \cdot c_{P2} - n_1 \cdot c_{P1} = C_{P2} - C_{P1} = \Delta C_P$$

Ou bien :

$$\Delta H(T) - \Delta H(T_0) = \int_{T_0}^T \Delta C_P dT$$

$$\Rightarrow \Delta H(T) = \Delta H(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_P dT : \text{Loi de KIRCHHOFF.}$$

Avec :

$$\Delta C_P = \sum n \cdot c_P(\text{produits}) - \sum n \cdot c_P(\text{réactifs})$$

Remarque :

- Les C_p sont généralement en fonction de la température ;
- Si C_p n'est pas en fonction de la température ($C_p = \text{cst}$) la loi de KIRCHHOFF devient:

$$\Delta H(T) = \Delta H(T_0) + \Delta C_P \cdot \Delta T$$

- Dans le cas où il y a un changement de phase dans l'intervalle $[T_0, T]$, on doit tenir compte des enthalpies de changement de phases dans le calcul.

Exemple :

Soit la réaction en phase gazeuse suivante : $C_2H_4(g) + H_2O(g) \rightarrow C_2H_6O(g)$

On suppose que les gaz sont parfaits avec $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

On dispose des données thermochimiques suivantes à $T = 298 \text{ K}$

Molécule	C ₂ H ₄ (g)	H ₂ O (g)	C ₂ H ₆ O (g)
ΔH_f° (kJ.mole ⁻¹)	+ 52,3	- 241,8	- 235,1
C _p (J.mole ⁻¹ .K ⁻¹)	44	34	65

Calculer les grandeurs thermochimiques suivantes relatives à cette réaction à 298 K :

1. Calculer la variation de l'enthalpie ΔH_r° de cette réaction à 298 K
2. Calculer la variation de l'enthalpie ΔH_r° de cette réaction à 450 K

Solution :

1. la variation de l'enthalpie ΔH_r° de cette réaction à 298 K :

On applique la loi de HESS :

$$\begin{aligned}\Delta H_r^\circ(T = 298 K) &= \sum v_i \Delta H_f^\circ(\text{produits}) - \sum v_i \Delta H_f^\circ(\text{réactifs}) \\ &= [1. \Delta H_f^\circ(C_2H_6O_{(g)})] - [1. \Delta H_f^\circ(C_2H_4_{(g)}) + 1. \Delta H_f^\circ(H_2O_{(g)})] \\ &= [- 235,1] - [52,3 - 241,8] \\ &\Rightarrow \Delta H_r^\circ(T = 298 K) = -45,6 \text{ kJ}\end{aligned}$$

2. Calculer la variation de l'enthalpie ΔH_r° de cette réaction à 450 K

En appliquant la loi de Kirchhoff :

$$\Delta H(T = 450 K) = \Delta H(T = 298 K) + \int_{298}^{450} \Delta C_p dT = \Delta H(298) + \Delta C_p(450 - 298)$$

$$\begin{aligned}\Delta C_p &= \sum n. c_p(\text{produits}) - \sum n. c_p(\text{réactifs}) \\ &= [1. c_p(C_2H_6O_{(g)})] - [1. c_p(C_2H_4_{(g)}) + 1. c_p(H_2O_{(g)})] \\ &= [1(65)] - [1(44) + 1(34)]\end{aligned}$$

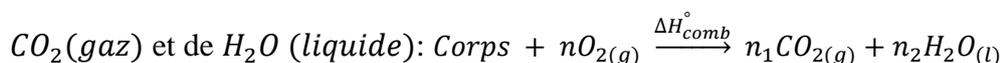
$$\Delta C_p = -13 \text{ J. mol}^{-1}. \text{K}^{-1} = -13. 10^{-3} \text{ kJ. K}^{-1}$$

$$\Delta H(T = 450 K) = \Delta H(298) + \Delta C_p(450 - 298) = -45,6 - 13. 10^{-3} (450 - 298)$$

$$\Delta H(T = 450 K) = -47,6 \text{ kJ}$$

III.6. Enthalpie de combustion

L'enthalpie standard de combustion d'un composé ou d'un corps simple est la variation d'enthalpie $\Delta H_{combustion}^\circ$ accompagnant la réaction d'oxydation par O₂ jusqu'à la formation de

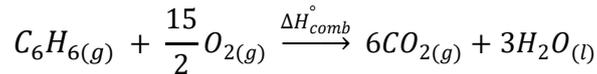


Exemple :

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

Données:

$$\Delta H_f^\circ(C_6H_6) = 80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta H_f^\circ(CO_2) = -400 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta H_f^\circ(H_2O) = -240 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

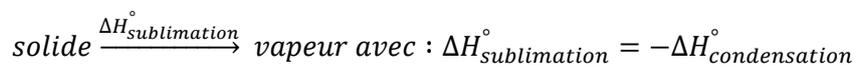
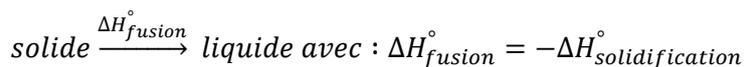
Solution :

$$\begin{aligned} \Delta H_{comb}^\circ &= \sum v_i \Delta H_{f(\text{produits})}^\circ - \sum v_i \Delta H_{f(\text{réactifs})}^\circ \\ &= [6 \cdot \Delta H_f^\circ(CO_2(g)) + 3 \cdot \Delta H_f^\circ(H_2O(l))] - \left[1 \cdot \Delta H_f^\circ(C_6H_6(g)) + \frac{15}{2} \cdot \Delta H_f^\circ(O_2(g)) \right] \\ &= [6 \cdot (-400) + 3 \cdot (-240)] - \left[1 \cdot (80) + \frac{15}{2} \cdot (0) \right] \\ \Delta H_{comb}^\circ &= -3200 \text{ KJ} \end{aligned}$$

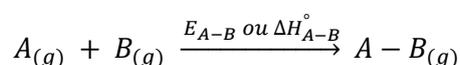
$\Delta H_{comb}^\circ < 0$: Réaction exothermique.

III.7. Enthalpie de changement de phase (d'état) :

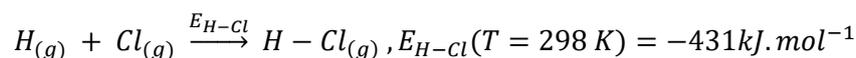
L'enthalpie de changement de phase correspond à la quantité de chaleur nécessaire à l'unité de quantité de matière (mole) ou de masse (kg) d'un corps pur pour qu'il change d'état; cette transformation ayant lieu à température et pression constantes.

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

L'énergie de liaison correspond à l'énergie libérée lors de la formation d'une liaison à partir des atomes isolés à l'état gazeux à la pression d'une atmosphère. C'est une énergie libérée, elle est donc toujours négative, elle s'exprime en J/mol. La réaction de formation d'une liaison s'écrit comme suit :

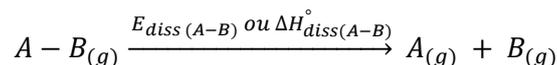


Exemple :



III.9. Enthalpie de dissociation (de rupture) d'une liaison

C'est l'énergie nécessaire pour casser cette liaison. La réaction de dissociation d'une liaison correspond à la réaction inverse de celle de sa formation :



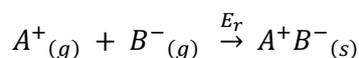
L'énergie de dissociation de la liaison est opposée à l'énergie de liaison :

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

La réaction de dissociation de la liaison est donc une réaction endothermique qui nécessite un apport d'énergie ($\Delta H_{diss(A-B)}^\circ > 0$).

III.10. Energie réticulaire

C'est l'énergie libérée lors de la formation d'une mole de cristal ionique à partir de ses ions constitutifs pris à l'état gazeux.



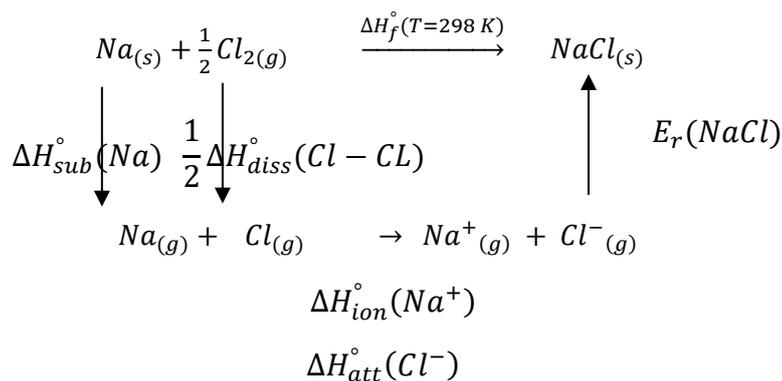
Cette énergie, non mesurable, peut être obtenue à partir du cycle de Born Haber.

Exemple :

Quelle est l'énergie réticulaire de la formation de NaCl ?

Appliquons ce cycle à la formation de NaCl (figure ci-dessous), avec les données suivantes :

$\Delta H_f^\circ(\text{NaCl}) = -414 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	énergie de formation
$\Delta H_{sub}^\circ(\text{Na}) = 109 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	énergie de sublimation
$\Delta H_{diss}^\circ(\text{Cl}_2) = 243 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	énergie de dissociation
$\Delta H_{ion}^\circ(\text{Na}^+) = 490 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	énergie d'ionisation
$\Delta H_{att}^\circ(\text{Cl}) = -368 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	énergie d'attachement



$$\Delta H_f^\circ(\text{NaCl}) = \Delta H_{sub}^\circ(\text{Na}) + \frac{1}{2} \Delta H_{diss}^\circ(\text{Cl}-\text{Cl}) + \Delta H_{ion}^\circ(\text{Na}^+) + \Delta H_{att}^\circ(\text{Cl}^-) + E_r(\text{NaCl})$$

$$\Rightarrow E_r(\text{NaCl}) = \Delta H_f^\circ(\text{NaCl}) - \Delta H_{sub}^\circ(\text{Na}) - \frac{1}{2} \Delta H_{diss}^\circ(\text{Cl}-\text{Cl}) - \Delta H_{ion}^\circ(\text{Na}^+) - \Delta H_{att}^\circ(\text{Cl}^-)$$

En effectuant le calcul, nous obtenons l'énergie réticulaire de NaCl :

$$E_r(\text{NaCl}) = -414 - 109 - \frac{1}{2}(243) - 490 + 368$$

$$E_r(\text{NaCl}) = -766,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Chapitre IV

Deuxième principe de la thermodynamique

Sommaire

IV.1. Insuffisance du premier principe.....	42
IV.2 Exemples de transformations irréversibles	42
a- Mélange de deux gaz.....	42
b- Réaction chimique.....	42
c- Contact thermique entre deux corps.....	42
IV.3 Deuxième principe de la thermodynamique	43
IV.3.1 Enoncé du second principe.....	43
IV.3.2. Variation de l'entropie d'un gaz parfait	44
IV.3.2.1 transformation réversible	44
IV.3.2.2 transformation irréversible à température constante.....	45
IV.3.3. Détermination de la variation d'entropie d'un système	46
IV.3.3.1. Variation d'entropie avec la température	46
IV.3.3.2. Variation d'entropie au cours d'un changement d'état	47
IV.4 Troisième principe de la thermodynamique : Principe de NERNST.....	47
IV.4.1. Enoncé du troisième principe	47
IV.4.2 Entropie molaire absolue.....	47
IV.5 Variation d'entropie standard au cours d'une réaction chimique	49
IV.5.1 Entropie standard de réaction	49
IV.5.2 Influence de la température sur l'entropie standard de réaction (Loi de Kirchhoff relative à l'entropie).....	49
IV.6. Enthalpie libre (Energie libre de GIBBS)	50
IV. 6.1. L'enthalpie libre d'une réaction chimique	50
IV.6.2 Calcul de l'enthalpie libre G d'un constituant gazeux	51

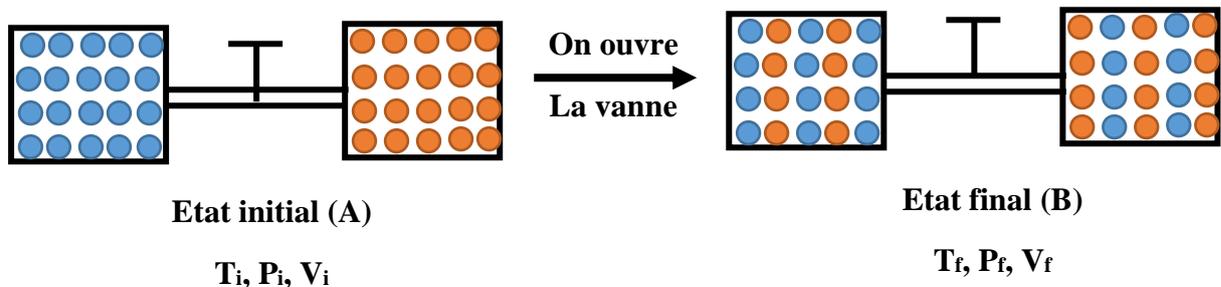
IV.1. Insuffisance du premier principe

Le premier principe de la thermodynamique est un principe de conservation de l'énergie d'après lequel l'énergie ne peut être ni créée ni détruite mais peut seulement se transformer en différentes formes. 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 permet de prévoir le sens de l'évolution d'un système.

IV.2 Exemples de transformations irréversibles

a- Mélange de deux gaz

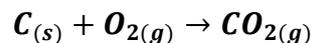
On relie deux récipients entre eux par un tube muni d'une vanne, chaque récipient comporte un gaz différent. Lorsqu'on ouvre la vanne, les deux gaz se mélangent.



- La transformation : $A \rightarrow B$ est possible (spontanée).
- La transformation : $B \rightarrow A$ est impossible.

b- Réaction chimique

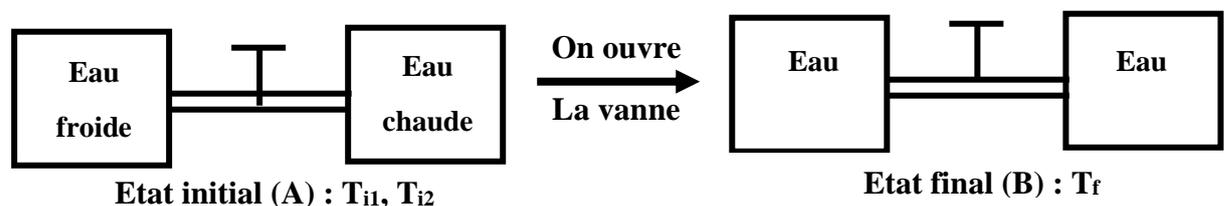
Un mélange carbone-oxygène conduit spontanément au dioxyde de carbone à 100°C :



La réaction inverse, n'est jamais spontanée sans intervention extérieure.

c- Contact thermique entre deux corps

On met en contact deux corps de capacités thermiques différentes C_1 et C_2 et de températures initiales respectives T_{i1} , T_{i2} . Par transfert thermique, on obtient à l'équilibre une température finale T_f commune pour les deux corps.



- État(A) \rightarrow État(B) : Spontanée (naturelle)
- État(A) \nrightarrow État(B) : Impossible.

Remarque :

Les transformations spontanées (ou naturelles) ne sont pas réversibles dans les conditions où elles se produisent

IV.3 Deuxième principe de la thermodynamique**IV.3.1 Enoncé du second principe**

Pour tout système fermé, on peut associer une fonction, appelée entropie, notée S :

- S est une fonction d'état extensive qui dépend de T et P. Elle s'exprime, en joule. K⁻¹ ou Cal.K⁻¹.
- Lors d'une transformation infinitésimale, la variation d'entropie du système dS s'écrit:

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

Avec:

$\delta S_{\text{interne}}$: Variation d'entropie interne, elle traduit la création d'entropie à l'intérieur du système. Elle ne dépend pas des échanges avec le milieu extérieur. Ce n'est pas une fonction d'état.

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

- L'entropie d'échange $\delta S_{\text{échangée}}$ s'exprime par :

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

Où T_{ext} est la température de milieu extérieur, exprimée en K

- $\delta S_{\text{interne}} > 0$: Transformation irréversible ;
- $\delta S_{\text{interne}} = 0$: Transformation réversible.
- Pour une transformation finie :

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

IV.3.2. Variation de l'entropie d'un gaz parfait

IV.3.2.1 transformation réversible

- Transformation isochore

Soit un gaz supposé parfait et enfermé dans une enceinte rigide non déformable ($dV = 0$).

D'après le premier principe on a :

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

Et on a d'après le deuxième principe :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{nc_V dT}{T}$$

$$\Rightarrow dS = \int_{T_i}^{T_f} \frac{nc_V dT}{T}$$

$$\Rightarrow \Delta S = nc_V \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$$

- Transformation isobare

Soit un gaz supposé parfait et enfermé dans une enceinte à volume déformable, il subit une transformation à pression constante ($dp=0$).

D'après le premier principe on a :

$$\delta Q = dH = nc_P dT$$

Et on a d'après le deuxième principe :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{nc_P dT}{T}$$

$$\Rightarrow dS = \int_{T_i}^{T_f} \frac{nc_P dT}{T}$$

$$\Rightarrow \Delta S = nc_P \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$$

- Transformation adiabatique

Soit un gaz supposé parfait qui subit une transformation adiabatique (isentropique) c'est-à-dire sans changement de quantité de chaleur $\delta Q = 0$

On a d'après le deuxième principe :

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

$$\Rightarrow \Delta S = 0$$

- **Transformation isotherme**

Soit un gaz supposé parfait qui subit une transformation à température constante, de l'état initial (i) à l'état final (f).

D'après le premier principe on a :

$$\Delta U = \delta Q + \delta W = 0$$

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

On a d'après le deuxième principe :

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

$$\Rightarrow dS = \frac{PdV}{T}$$

Et on a d'après la loi des gaz parfait :

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

$$\Rightarrow dS = \frac{PdV}{T} = \frac{nR}{V} dV$$

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

$$\Rightarrow \Delta S = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

IV.3.2.2 transformation irréversible à température constante

On a d'après le deuxième principe :

$$dS = \frac{\delta Q_{irr}}{T} + \delta S_i$$

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

$$\Delta S_{irr\acute{e}v} = \Delta S_{r\acute{e}v} = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

- $$\Delta S_{\text{échangée}} = \frac{\delta Q_{\text{irr}}}{T} = \frac{-\delta W_{\text{irr}}}{T} = \frac{-(-P_{\text{ext}}(V_f - V_i))}{T}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{échangée}} = \frac{P_{\text{ext}}(V_2 - V_1)}{T}$$

- Entropie créée à l'intérieur du système :

$$\Delta S_{\text{système}} = \Delta S_{\text{échangée}} + \Delta S_{\text{interne}}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{interne}} = \Delta S_{\text{système}} - \Delta S_{\text{échangée}}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{interne}} = \Delta S_{\text{système}} - \Delta S_{\text{échangée}}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{interne}} = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) - \frac{P_{\text{ext}}(V_f - V_i)}{T}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{interne}} = \frac{-W_{\text{rev}}}{T} + \frac{W_{\text{irrev}}}{T} > 0 : : \text{Il y a création d'entropie.}$$

IV.3.3. Détermination de la variation d'entropie d'un système

IV.3.3.1. Variation d'entropie avec la température

Considérons l'augmentation de température d'un corps pur de T_1 à T_2 sans changement d'état. Si cette transformation s'effectue à pression constante, la chaleur élémentaire δQ fournit au système pour une variation dT vaut :

$$\delta Q = nC_p dT = dH$$

Pour déterminer la variation d'entropie, considérons un chemin d'évolution réversible :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{nC_p dT}{T}$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_p dT}{T}$$

Si c_p est constante dans l'intervalle $[T_1, T_2]$:

$$\Delta S = nC_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

Pour une transformation effectuée à volume constant, $\delta Q = nC_v dT$ et la variation d'entropie devient :

$$\Delta S = nC_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

IV.3.3.2. Variation d'entropie au cours d'un changement d'état

Un changement d'état physique (ou de phase) d'un corps pur est une transformation réversible qui s'effectue à température constante sous pression constante. Au cours de cette transformation, la chaleur échangée avec le milieu extérieur à la température T est appelée chaleur latente de changement d'état et notée L ou encore enthalpie de changement d'état, ΔH

La variation d'entropie qui accompagne un changement d'état physique s'écrit :

$$\Delta S = \frac{L}{T} = \frac{\Delta H}{T}$$

Avec :

ΔH : Chaleur latente de vaporisation, fusion ou sublimation, exprimée en $J.mol^{-1}$.

T : Température du changement d'état physique.

ΔS peut être positive ou négative suivant le changement effectué :

- Fusion : solide \Rightarrow liquide ; Solidification : liquide \Rightarrow solide

$$\Delta S_{Fusion} = \frac{\Delta H_{Fusion}}{T_{Fusion}} = -\Delta S_{Solidification}$$

- Sublimation : solide \Rightarrow gaz ; Condensation : gaz \Rightarrow solide

$$\Delta S_{Sublimation} = \frac{\Delta H_{Sublimation}}{T_{Sublimation}} = -\Delta S_{Condensation}$$

- Vaporisation : liquide \Rightarrow gaz ; Liquéfaction : gaz \Rightarrow liquide

$$\Delta S_{Vaporisation} = \frac{\Delta H_{Vaporisation}}{T_{Vaporisation}} = -\Delta S_{Liquéfaction}$$

IV.4 Troisième principe de la thermodynamique : Principe de NERNST

IV.4.1. Enoncé du troisième principe

A la température du zéro absolu l'entropie des corps purs parfaitement cristallisés est nulle ($S=0$).

IV.4.2 Entropie molaire absolue

L'entropie molaire d'un corps pur à une température T quelconque peut être calculée en prenant en compte tous les termes d'entropie, à partir de l'état initial ($T = 0 K, S_0 = 0$) jusqu'à la température considérée.

Exemple : Considérons une mole d'un cristal parfait soumis à un chauffage à pression constante de $T = 0K$ à $T > T_{Vaporisation}$

On prendra en compte les transformations suivantes :



L'entropie absolue à la température T est la somme de différentes contributions :

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

$$\Rightarrow S_T = \Delta S_1 + \Delta S_{fus} + \Delta S_2 + \Delta S_{vap} + \Delta S_3$$

$$\Rightarrow S_T = \int_0^{T_{fus}} \frac{C_{p(solide)} dT}{T_{fus}} + \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}} + \int_{T_{fus}}^{T_{éb}} \frac{C_{p(liquide)} dT}{T_{éb}} + \frac{\Delta H_{vap}}{T_{éb}} + \int_{éb}^T \frac{C_{p(gaz)} dT}{T}$$

Exemple d'application :

Calculer l'entropie molaire standard de l'eau gazeuse surchauffée à 110 °C.

On donne les enthalpies de changement d'état et les capacités calorifiques standard moyennes supposées indépendantes de la température :

$$\Delta H_{fus} = 6,02 \text{ kJ}; \quad \Delta H_{vap} = 40,7 \text{ kJ}; \quad C_{p(s)} = 36,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}; \quad C_{p(l)} = 75,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}; \quad C_{p(g)} = 33,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$\Rightarrow S_T = \int_0^{T_{fus}=273K} \frac{n \cdot C_{p(solide)} dT}{T_{fus}} + \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}} + \int_{T_{fus}=273K}^{T_{éb}=373K} \frac{n \cdot C_{p(liquide)} dT}{T_{éb}} + \frac{\Delta H_{vap}}{T_{éb}} + \int_{T_{éb}=373K}^{T=383K} \frac{n \cdot C_{p(gaz)} dT}{T}$$

$$\Rightarrow S_T = C_{p(solide)} \ln(T_{fus}) + \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}} + C_{p(l)} \ln\left(\frac{T_{éb}}{T_{fus}}\right) + \frac{\Delta H_{vap}}{T_{éb}} + C_{p(g)} \ln\left(\frac{T}{T_{éb}}\right)$$

$$\Rightarrow S_T = 31,6,4 \cdot \ln(273) + \frac{6,02 \cdot 10^3}{273} + 1,75,3 \cdot \ln\left(\frac{373}{273}\right) + \frac{40,7 \cdot 10^3}{383}$$

$$+ 1,33,6 \cdot \ln\left(\frac{383}{373}\right)$$

$$\Rightarrow S_T = 359,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

IV.5 Variation d'entropie standard au cours d'une réaction chimique

IV.5.1 Entropie standard de réaction

Comme pour la détermination de l'enthalpie de réaction, la variation d'entropie standard qui accompagne une réaction chimique à une température T, est donnée par la différence entre l'entropie standard à cette température de l'ensemble des produits et celles de l'ensemble des réactifs en tenant compte des coefficients stœchiométriques.

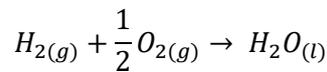
Soit la réaction symbolisée par : $v_1A_1 + v_2A_2 \xrightarrow{\Delta S_r^\circ(T)} v_3A_3 + v_4A_4$

L'entropie standard de réaction s'écrit :

$$\Delta S_r^\circ(T) = \sum_{i=1}^n v_i S_i^\circ(\text{Produits}) - \sum_{i=1}^n v_i S_i^\circ(\text{réactifs})$$

v_i : Coefficient stœchiométriques des constituants.

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



On donne :

$$S_{H_2O}^\circ(T = 298K) = 45,1 \text{ cal/K}, S_{H_2}^\circ(T = 298K) = 31,2 \text{ cal/K}, S_{O_2}^\circ(T = 298K) = 49 \text{ cal/K}$$

$$\Delta S_r^\circ(T) = \sum_{i=1}^n v_i S_i^\circ(\text{Produits}) - \sum_{i=1}^n v_i S_i^\circ(\text{réactifs})$$

$$\Rightarrow \Delta S_r^\circ(T = 298K) = 1 \cdot S_{H_2O}^\circ(T = 298K) - [1 \cdot S_{H_2}^\circ(T = 298K) + \frac{1}{2} S_{O_2}^\circ(T = 298K)]$$

$$\Rightarrow \Delta S_r^\circ(T = 298K) = 45.1 - 31.2 - 49/2 = 10.6 \text{ cal/K}$$

IV.5.2 Influence de la température sur l'entropie standard de réaction (Loi de Kirchhoff relative à l'entropie)

$$\Delta S_r^\circ(T) = \Delta S_r^\circ(T) + \int_{T=298K}^T \Delta C_P \frac{dT}{T}; \text{Valable sans changement de phase}$$

IV.6. Enthalpie libre (Energie libre de GIBBS)

L'enthalpie libre G ou fonction de Gibbs ou encore énergie libre de Gibbs est une fonction d'état liée à l'évolution du système et elle est très souvent utilisée pour l'étude des réactions chimiques effectuées à pression et température constantes. Elle permet de prévoir si une réaction chimique effectuée à T et P est théoriquement possible et dans quel sens elle évolue

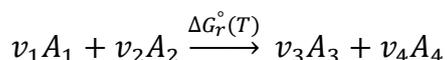
Pour une transformation finie effectuée à température constante, l'enthalpie libre peut s'écrire :

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

IV. 6.1. L'enthalpie libre d'une réaction chimique

La variation d'enthalpie libre ΔG au cours d'une réaction est la différence entre les enthalpies libres de formation des corps produits et les enthalpies de formation des corps réactifs. Pour savoir dans quel sens évolue une réaction, il suffit de connaître le signe de la variation d'enthalpie libre ΔG .

On considère la réaction:



L'enthalpie libre standard de réaction s'écrit :

$$\Delta G_r^\circ(T) = \sum_{i=1}^n v_i G_i^\circ(\text{Produits}) - \sum_{i=1}^n v_i G_i^\circ(\text{réactifs})$$

v_i : Coefficients stœchiométriques

-L'enthalpie libre standard de tous les corps simples est nulle : $\Delta G_r^\circ(T = 298K) = 0$.

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

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

$\Delta H(T)$ et $\Delta S(T)$ sont calculées en appliquant la loi de Kirchhoff.

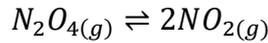
- $\Delta G < 0 \Rightarrow$ La réaction est possible dans le sens 1 (réaction est spontanée)

- $\Delta G = 0 \Rightarrow$ Le système n'évolue pas \Rightarrow il est en équilibre

- $\Delta G > 0 \Rightarrow$ la réaction n'évolue pas dans le sens 1, elle évolue donc dans le sens 2 (n'est donc pas spontanée).

Exemple :

Soit la réaction de décomposition :



$$\Delta H_r^\circ (T = 298K) = 57,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \Delta S_r^\circ (T = 298K) = 175,9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \Delta S_r^\circ$$

$$\Rightarrow \Delta G_r^\circ = 4,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$$

Cette réaction n'est donc pas spontanée à température ambiante dans les conditions standard

IV.6.2 Calcul de l'enthalpie libre G d'un constituant gazeux

L'enthalpie libre G s'exprime en fonction des autres fonctions thermodynamiques par la relation :

$$G = H - T S \text{ et } H = U + P V \Rightarrow G = U + P V - T S$$

$$dG = dU + P dV + V dP - T dS - SdT$$

$$\text{or } dU = \delta Q + \delta W = T dS - P dV; \delta W = -P \cdot dV \text{ et } \delta Q = T \cdot dS$$

$$\Rightarrow dG = T dS - P dV + P dV + V dP - T dS - SdT$$

$$\Rightarrow dG = V dP - SdT$$

Pour une transformation isotherme (T= Constante), on peut écrire :

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

$$\Rightarrow \int_{G_1}^{G_2} dG = nRT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P}$$

$$\Rightarrow G_2 = G_1 + nRT \cdot \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Chapitre V

Les équilibres chimiques

Sommaire

V.1 Définition de l'équilibre chimique	53
V.2 Etude expérimentale des équilibres chimiques	53
V.3 Constante d'équilibre- loi d'action de masse	54
V.3.1 Constante d'équilibre pour un système homogène	54
a- Loi d'action de masse en fonction des concentrations	54
b- Loi d'action de masse en fonction des pressions partielles	54
d- Relation entre les trois constantes K_p , K_c et K_x	55
V.3.2 Constante d'équilibre pour un système hétérogène	56
V.4 Relation entre l'enthalpie libre et la constant d'équilibre (K_p).....	57
V.5 Variation de la constante d'équilibre avec la température	58
V.6 Déplacement des équilibres chimiques	59
V.6.1 Principe de Le Chatelier	59
V.6.1.1 Influence de la température	59
V.6.1.2 Influence de la pression.....	60
V.6.1.3 Influence de la composition	60
V.7 Description de l'état d'équilibre.....	60
V.7.1 Degré d'avancement de la réaction.....	60
V.7.2 Taux de conversion (X_A)	61

V.1 Définition de l'équilibre chimique

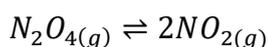
Un système chimique est en état d'équilibre lorsqu'il est le siège d'une réaction inversible, une réaction qui n'est pas totale (réaction limitée). L'établissement de l'équilibre nécessite la coexistence de tous les constituants, produits et réactifs à une température, une pression et avec des compositions uniformes et constantes dans le temps.

Un équilibre chimique est un état de non évolution d'un système qui résulte d'une réaction chimique limitée dans les deux sens. Il est réversible, il peut être déplacé dans un sens ou dans l'autre si on modifie l'une de ses variables d'état (P, T, C).

On distingue deux types d'équilibre :

- **Equilibre homogène** : est réalisé entre des constituants se trouvant dans la même phase. Toutes les substances sont soit à l'état solide, liquide ou gazeux.

Exemple :



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

Exemple :



V.2 Etude expérimentale des équilibres chimiques

L'étude expérimentale d'un équilibre chimique consiste à déterminer la concentration d'un constituant au cours de l'évolution du système. Généralement on utilise des méthodes chimiques et des méthodes physiques.

- **Méthodes chimiques** : Elles sont basées sur l'analyse quantitative des constituants par des réactifs appropriés.
- **Méthodes physiques** : Elles consistent à déterminer, une grandeur physique qui dépend de la concentration d'un ou de plusieurs constituants à l'équilibre.

V.3. Constante d'équilibre- loi d'action de masse

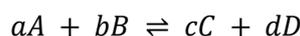
La loi d'action de masse permet d'étudier les équilibres chimiques à une température donnée. Elle s'applique d'une manière rigoureuse aux équilibres en phases homogènes ou en solutions idéales, mais son application n'est que rapprochée quand il s'agit des équilibres en phases hétérogènes.

V.3.1 Constante d'équilibre pour un système homogène

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

a- Loi d'action de masse en fonction des concentrations

Soit la réaction suivante:



A l'équilibre, la constante d'équilibre s'écrit :

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

Où :

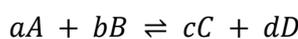
a, b, c et d : sont les coefficients stœchiométriques des espèces A, B, C et D

[A], [B], [C] et [D] : sont les concentrations de A, B, C et D respectivement.

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

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

Soit la réaction suivante:



A l'équilibre, la loi d'action de masse relative aux pressions partielles s'écrit :

$$K_P = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

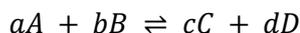
K_P ne dépend que de la température.

Avec :

P_A , P_B , P_C et P_D : sont les pressions respectives des réactifs et des produits.

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

Soit la réaction suivante:



A l'équilibre, la loi d'action de masse en fonction des fractions molaires s'écrit :

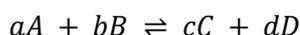
$$K_x = \frac{x_c^c \cdot x_d^d}{x_A^a \cdot x_B^b}$$

K_x ne dépend que de la température.

Avec : x_A , x_B , x_c et x_d : sont les fractions molaires des réactifs et des produits.

d- Relation entre les trois constantes K_p , K_c et K_x

Soit la réaction suivante:

**• K_p en fonction de K_c :**

D'après la loi des gaz parfaits :

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

On a :

$$K_p = \frac{P^c \cdot P^d}{P^a \cdot P^b}$$

Donc :

$$K_p = \frac{[C]^c \cdot (RT)^c [D]^d \cdot (RT)^d}{[A]^a \cdot (RT)^a [B]^b \cdot (RT)^b}$$

$$\Rightarrow K_p = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \cdot RT^{(c+d)-(a+b)}$$

$$\Rightarrow K_p = K_c \cdot RT^{\Delta v}$$

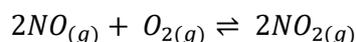
Où : $\Delta v = (c + d) - (a + b)$

Remarque :

En général, K_p n'est pas égale à K_c , sauf dans le cas particulier où $\Delta v = 0$. Dans ce cas : $K_p = K_c$.

Exemple :

Écrivez l'expression de : K_c , K_p et K_x en fonction de K_c pour la réaction réversible suivante à l'équilibre :



$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[NO]^2 \cdot [O_2]} \text{ et } K_p = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{NO}^2 \cdot P_{O_2}}$$

$$K_p = \frac{K_c}{RT} \text{ avec: } \Delta v = -1$$

• **K_p en fonction de K_x :**

D'après la loi de DALTON on a :

$$P_i = x_i \cdot P_t$$

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

$$K_p = \frac{P_D^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = \frac{x_D^c \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b} \cdot P_t^{(c+d)-(a+b)}$$

$$\Rightarrow K_p = K_x \cdot P_t^{\Delta v}$$

Où : $\Delta v = (c + d) - (a + b)$

Remarque :

- Si le système est en phase gazeuse, les trois constantes sont applicables ;
- Si le système est en phase liquide, on ne peut appliquer que K_x et K_c ;
- La constante d'équilibre ne dépend que de la température.

V.3.2 Constante d'équilibre pour un système hétérogène

Dans le cas où le système est en équilibre hétérogène, la loi d'action de masse ne s'applique qu'à la phase liquide ou à la phase gazeuse.

Exemple (1):

Soit l'équilibre hétérogène suivant :



À 1073 K, la pression de CO₂ est de 23,9 Pa. Pour la réaction à cette température, calculez : a) K_p ; b) K_c ; c) la concentration de CO_{2(g)} ?

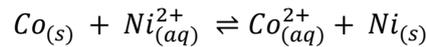
a) La loi d'action de masse ne s'applique que pour les constituants gazeux :

$$K_p = P_{CO_2}; \text{ AN: } K_p = 23,9$$

$$b) K_P = K_C \cdot RT^{\Delta v} \Rightarrow K_C = \frac{K_P}{RT^{\Delta v}} ; \Delta v = 1$$

$$\Rightarrow K_C = \frac{K_P}{R \cdot T} ; AN: K_C = \frac{23.9}{8,314 \cdot 1073} \Rightarrow K_C = 2,68 \cdot 10^{-3}$$

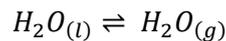
$$c) K_C = [CO_{2(g)}] \text{ on peut déduire que : } [CO_{2(g)}] = 2,68 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Exemple (2):

La constante d'équilibre K_C s'écrit :

$$K_C = \frac{[Co^{2+}]}{[Ni^{2+}]}$$

La constante d'équilibre K_C ne fait pas intervenir la phase solide.

Exemple (3):

$$K_C = [H_2O_{(g)}]$$

Remarque :

La loi d'action de masse s'applique :

- À la phase vapeur (gazeuse) seule dans un équilibre vapeur-liquide ;
- À la phase liquide seule dans un équilibre liquide – solide ;
- À la phase gazeuse seule dans un équilibre gaz– solide ;

V.4. Relation entre l'enthalpie libre et la constant d'équilibre (K_P)

L'enthalpie libre G s'exprime en fonction des autres fonctions thermodynamiques par la relation :

$$G = H - T S \text{ et } H = U + PV \Rightarrow G = U + PV - TS$$

$$dG = dU + P dV + V dP - T dS - SdT$$

$$\text{or } dU = \delta Q + \delta W = T dS - P dV ; \delta W = -P \cdot dV \text{ et } \delta Q = T \cdot dS$$

$$\Rightarrow dG = T dS - P dV + P dV + V dP - T dS - SdT$$

$$\Rightarrow dG = V dP - SdT$$

Pour une transformation isotherme ($T = \text{Constante}$), on peut écrire :

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

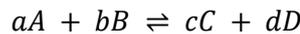
$$\Rightarrow \int_{G_1}^{G_2} dG = nRT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P}$$

$$\Rightarrow G_2 = G_1 + nRT \cdot \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Si on choisit $P_1 = 1 \text{ bar}$ (état standard), l'enthalpie libre molaire à la pression P s'écrit:

$$G = G^\circ + nRT \cdot \ln(P)$$

Considérons une réaction chimique se produisant entre gaz parfaits à température et pression constantes:



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

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

$$\Rightarrow \Delta G = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln \frac{P^c \cdot P^d}{P^a \cdot P^b}; \text{ avec } n = 1 \text{ mole}$$

$$\Rightarrow \Delta G = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln(K_P)$$

A l'équilibre :

$$\Delta G = 0 \Rightarrow \Delta G^\circ + RT \cdot \ln(K_P) = 0$$

$$\Rightarrow \Delta G^\circ = -RT \cdot \ln(K_P)$$

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

ΔG° : Variation d'enthalpie libre standard de la réaction

V.5 Variation de la constante d'équilibre avec la température

La variation de $K_P(T)$ avec la température est exprimée à l'aide de la loi de VANT HOFF :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = -RT \ln(K_P)$$

$$\ln(K_P) = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{-\Delta S^\circ}{R}$$

On peut écrire cette relation sous la forme différentielle :

$$\frac{d}{dT} [\ln(K_P)] = \frac{d}{dT} \left[\frac{-\Delta H^\circ}{RT} \right]$$

$$\Rightarrow \frac{d}{dT} [\ln(K_P)] = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} : \text{Loi de VAN'T HOFF}$$

$$\int_{K_{P,1}}^{K_{P,2}} d[\ln(K_P)] = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} dT$$

$$\Rightarrow \ln(K_{P,2}) - \ln(K_{P,1}) = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

$$\Rightarrow \ln \left(\frac{K_{P,2}}{K_{P,1}} \right) = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right]$$

V.6 Déplacement des équilibres chimiques

L'équilibre chimique est un équilibre entre une réaction directe et la réaction inverse correspondante. Toute modification des conditions dans lesquelles une expérience a lieu peut influencer l'équilibre et déplacer la position d'équilibre de sorte qu'il y aura formation d'une plus ou moins grande quantité d'un produit désiré. Dire que la position d'équilibre se déplace vers la droite, par exemple, signifie que la réaction nette se produit de la gauche vers la droite de l'équation qui la représente. Les différentes conditions expérimentales pouvant influencer l'équilibre sont la concentration, la pression, le volume et la température.

V.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.

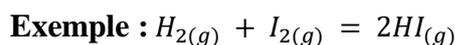
V.6.1.1 Influence de la température

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

- Une diminution de la température à pression constante déplace l'équilibre dans le sens de la réaction exothermique (libération de chaleur $\Delta H^\circ < 0$) ;
- La modification de T est sans effet sur une réaction athermique $\Delta H^\circ = 0$.

V.6.1.2 Influence de la pression

- Une augmentation de la pression à température constante déplace l'équilibre dans le sens qui diminue le nombre de moles de gaz (P augmente \Rightarrow *Evolution dans le sens de $\Delta v_{gaz} < 0$*) ;
- Une diminution de la pression à température constante déplace l'équilibre dans le sens qui augmente le nombre de moles de gaz (P diminue \Rightarrow *Evolution dans le sens de $\Delta v_{gaz} > 0$*) ;
- La modification de la pression est sans effet sur l'état d'équilibre d'un système qui ne met en jeu aucune variation du nombre de moles de gaz.



V.6.1.3 Influence de la composition

a- Cas de l'addition d'un constituant actif :

L'ajout d'un constituant actif à un système gazeux à volume et température constantes déplace l'équilibre dans le sens de la consommation de ce constituant.

b- Cas de l'addition d'un constituant inactif (inerte):

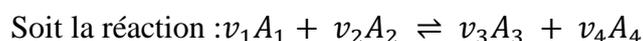
- L'ajout d'un constituant inerte à T et V constants n'a aucun effet sur l'équilibre ;
- L'ajout d'un constituant inerte à T et P constantes déplace l'équilibre dans le sens d'une augmentation du nombre de moles de gaz.

V.7 Description de l'état d'équilibre

V.7.1. Degré d'avancement de la réaction

Le degré d'avancement (ξ) permet de caractériser l'état d'avancement d'une réaction entre son état initial (avant réaction) et son état final (après réaction).

Le degré d'avancement ξ est défini comme étant le nombre de moles qui se transforment au cours de la réaction.



$$\xi = \frac{n_i - n_{j0}}{v_i}$$

D'où :

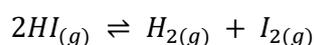
$$n_i = n_{i0} + v_i \xi$$

Avec :

v_i : est le coefficient stœchiométrique ; $v_i > 0$ pour les produits et $v_i < 0$ pour les réactifs

Exemple :

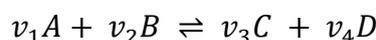
Considérons l'équilibre homogène gazeux :



Instant	$2HI_{(g)}$	$H_{2(g)}$	$I_{2(g)}$
Initial	$n_{HI,0} = n_{A0}$	0	0
Equilibre	$n_{A0} - 2\xi$	ξ	ξ

V.7.2 Taux de conversion (X_A)

Soit la réaction :



A : est le réactif limitant ou réactif clé.

$$A t = 0 \rightarrow n_A = n_{A0}$$

$$A t \neq 0 \rightarrow n_A \text{ (nombre de moles de } A \text{ restant à l'instant } t)$$

Donc, la quantité de A convertie à l'instant t est : $n_{A0} - n_A$

Le taux de conversion X_A ou taux de transformation ou plus simplement la conversion est la fraction de A convertie au cours de la réaction :

$$X_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}}$$

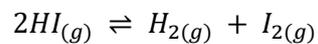
$$D'où : n_A = n_{A0}(1 - X_A)$$

Le taux de conversion X_A permet de relier les quantités des diverses espèces réactives, pour une réaction simple :

$$n_i = n_{i0} - \frac{\nu_i}{\nu_1} n_{A0} X_A$$

Exemple :

Considérons l'équilibre homogène gazeux :



A : est le réactif clé

Instant	$2HI_{(g)}$	$H_{2(g)}$	$I_{2(g)}$
Initial	$n_{HI,0} = n_{A0}$	0	0
Equilibre	$n_{A0}(1 - X_A)$	$\frac{1}{2} n_{A0} X_A$	$\frac{1}{2} n_{A0} X_A$

Références bibliographiques

- [1] R. Chang, K. A Goldsby, Chimie des solutions, Edition the McGraw-Hill Companies, 2014
- [2] R. Maudit, E. Wenner, Chimie générale, Edition Dunod, Paris, 2008 ;
- [3] A. Sevin, F. Brochard-Wyart, C D. Dandine, S. Griveau, R. Portier, F. Volatron, Chimie générale, Edition Dunod, Paris, 2016 ;
- [4] G. Faverjon, thermodynamique, Edition Bréal, Paris, 2003 ;
- [5] M. Pullicino, Thermodynamique, Edition Nathan, Paris, 2007
- [6] M. Hubert, N. Vanderwalle, Précis de thermodynamique.; Université de Liège, 2011
- [7] P. L. FABRE, « Thermodynamique et Cinétique chimique ». Résumés de Cours et Exercices Corrigés. Edition ellipses, 1998.
- [8] P. ESPEAU, « La réaction chimique ». Aspects Thermodynamique, Cinétique et Oxydo-Réduction. Abrégés de Cours et Exercices Corrigés. Edition Archétype 82, 2012.
- [9] C. PICARD, « Thermochimie ». Edition De Boeck & Larcier, 1996.
- [10] A. Gruger, « Thermodynamique chimique ». Edition Dunod, 1997, 2001.
- [11] O. PERROT, « Cours de thermodynamique », I.U.T. de Saint-Omer Dunkerque, 2011.
- [12] K. IKKOUR « cours de thermodynamique chimique », Université de Bejaia, 2019.
- [13] A. Kachbi « Cours de Thermodynamique (Chimie 2) », Université de Bejaia, 2016.