



République Algérienne Démocratique Et Populaire
Ministère De L'enseignement Supérieur Et De La Recherche Scientifique
Université A. Mira - Bejaia
Faculté De Technologie
Département De Technologie

Polycopié de Cours

Cours et exercices de Thermodynamique

Niveau : LMD - 1ère Année ST

Présenté par : Abdelkader BENCHIKH

2022/2023

Avant-propos

Ce polycopié de cours, conforme au programme enseigné, s'adresse aux étudiants de 1^{ère} année Sciences Techniques (ST), Sciences de la Nature et de la vie (SNV) et Sciences de la matière (SM). C'est un travail personnel qui émane de mon expérience lors de mes activités pédagogiques dans le module de Thermodynamique.

Ce cours se veut comme un outil pédagogique de première force pour l'apprentissage de la Thermodynamique par les étudiants du supérieur du domaine Sciences et Technologie ou toutes autres spécialités.

Ce cours se décline en cinq chapitres tels que défini par le programme officiel du socle commun pour les étudiants de première année Sciences et Technologie.

Le premier chapitre est consacré aux rappels des généralités sur la thermodynamique. Le deuxième chapitre aborde le premier principe de la thermodynamique. Nous allons voir la définition de l'énergie interne d'un système thermodynamique ainsi que l'énoncé de ce premier principe et quelques applications.

Le troisième chapitre se rapporte à l'application du premier principe de la thermodynamique à la thermochimie dans ce chapitre on verra la définition de l'état standard et la chaleur d'une réaction chimique et on termine ce chapitre par la détermination de la chaleur d'une réaction chimique à différentes températures.

Le quatrième chapitre traite le deuxième et troisième principe de la thermodynamique.

Le dernier chapitre est dédié aux équilibres chimiques.

Ce manuel constitue un très bon outil pédagogique pour les étudiants du tronc commun. La présentation des chapitres, les nombreuses illustrations, les exemples d'application et les exercices d'examen des années précédents, accompagnent l'étudiant dans son parcours pédagogique pour mieux comprendre ce module de la thermodynamique.

Chapitre I : Généralités sur la thermodynamique

I.1. Introduction :	1
I.2 A quoi sert la thermodynamique	2
I.3 Un système thermodynamique	2
I.4 Description d'un système thermodynamique	4
a. La notion de variable d'état	4
b. Variables intensives et extensives :	5
c. Fonctions d'état :	6
d. Transformation de l'état d'un système :	8
e. Échanges d'énergie d'un système thermodynamique :	9
I.5 Exercices d'applications.	16

Chapitre I : Généralités sur la thermodynamique

I.1. Introduction :

Nous sommes les témoins journaliers, dans notre environnement, de phénomènes de caractères différents (chimique, électrique, mécanique, optique, etc.) ayant lieu dans des milieux biologiques, chimiques ou physiques et qui sont accompagnés d'échanges ou de transformations d'énergie. Par exemple, une réaction chimique (dans une pile) peut produire un courant électrique qui peut lui-même fournir un travail mécanique en faisant fonctionner un moteur électrique. Les interactions entre ces différents phénomènes mettant en jeu des échanges ou des transformations d'énergie ainsi que l'étude des systèmes qui en sont le siège constituent l'objet de la thermodynamique.

La thermodynamique est donc fondamentalement la **science des transformations de l'énergie**. Elle étudie les **caractéristiques énergétiques** relatives à la **transformation de la matière** qu'elle soit physique (production de travail ou de chaleur, changement d'état physique, ...) ou chimique (réactions chimiques). Elle s'intéresse plus particulièrement à la transformation d'un système matériel.

Considérant la transformation de la matière, on peut distinguer deux niveaux de réalité :

- Une réalité **non observable** directement qui constitue l'**aspect microscopique** de la matière et concerne le comportement des atomes et molécules, leurs interactions, réorganisations, etc.
- Une réalité **observable** et donc **mesurable** qui constitue l'**aspect macroscopique** de la matière : propriétés chimiques de la matière et paramètres physiques caractérisant son état (température, pression, volume, production de travail et de chaleur, etc.).

La thermodynamique classique ne s'intéresse pas à l'aspect microscopique de la matière. Elle est donc indépendante de toutes les hypothèses concernant sa structure et s'attache exclusivement à décrire son aspect macroscopique (approche phénoménologique).

Thermodynamique vient du grec *thermos* et *dynamis* » qui signifient chaleur et énergie. La thermodynamique est une science qui permet de décrire, d'étudier, de quantifier les transformations (les

évolutions, les échanges) d'énergie entre les systèmes ou entre le système et le milieu extérieur, l'ors de la transformation de la matière.

Elle ne s'intéresse pas aux mécanismes réactionnels élémentaire qui précède ces transformations ni à la vitesse à laquelle les systèmes évoluent.

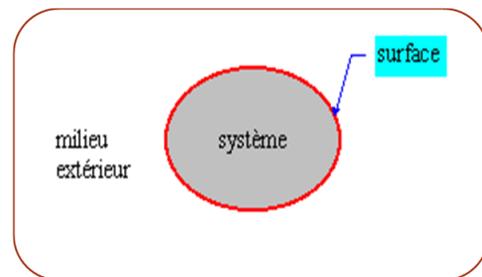
La thermodynamique est née des tentatives de convertir la chaleur en travail, par des machines thermiques.

I.2 A quoi sert la thermodynamique

Elle traite des problèmes de conservation et de conversion des différentes formes d'énergie. C'est un outil pour expliquer, contrôler et prédire le comportement de système physique par exemple sert:

- ✓ À définir les échanges d'énergie et de matière.
- ✓ À prévoir les conditions dans lesquelles différents états physiques ou différents substances chimiques sont en équilibre.
- ✓ À prévoir les conditions dans lesquelles une réaction évolue spontanément.

I.3 Un système thermodynamique : Est un ensemble d'objets, défini par une enveloppe géométrique macroscopique (déformable ou non). On peut donc toujours distinguer ce qui à l'intérieur du système de ce qui est à l'extérieur.



L'univers

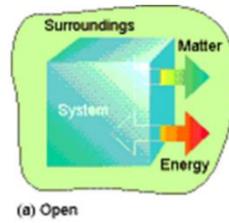
Ce système est la plupart du temps le siège de forces ou soumis à des forces. Il est essentiel en thermodynamique de toujours identifier une force comme une action exercée par un élément sur un autre.

L'ensemble système et milieu extérieur constitue l'univers. On distingue:

Un système ouvert : peut échanger, avec le milieu extérieur, de l'énergie et de la matière.

Exemples d'un système ouvert : Les êtres vivants, l'eau liquide qui bout dans une casserole, une bougie allumée, un moteur à explosion en fonctionnement.

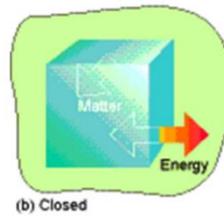
Système ouvert



Un système fermé : peut échanger de l'énergie mais pas de matière avec le milieu extérieur.

Exemples d'un système fermé : Les piles électriques, un réfrigérateur en fonctionnement, les végétaux

Système fermé

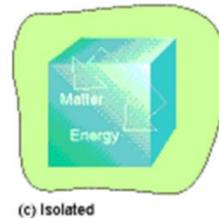


dans un récipient fermé en verre.

Un système isolé : ne peut échanger ni énergie ni matière avec le milieu extérieur. Ici aussi une isolation parfaite est impossible en réalité.

Exemples d'un système isolé : Une bouteille isotherme (thermos), un calorimètre, une réaction chimique réalisée dans un calorimètre.

Système isolé



Un système adiabatique : (ou thermiquement isolé) ne peut pas échanger d'énergie avec le milieu extérieur.

En thermodynamique, on utilise la notion de phase pour distinguer les différents états possibles d'un système. Système homogène et système hétérogène

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

Un système est hétérogène : s'il comporte plusieurs phases ou si la phase unique a des propriétés différentes selon les régions considérées.

I.4 Description d'un système thermodynamique

Pour décrire un système, on réalise un certain nombre de mesures, qui se traduisent par des valeurs numériques caractéristiques : on parle de variables d'état.

a. La notion de variable d'état

- ✓ Une variable d'état caractérise un état, non une évolution entre deux états : toute grandeur assimilable à une vitesse (une dérivée par rapport au temps) n'est pas un variable d'état.
- ✓ Les variables d'état caractérisent le système lui-même : les mesures des interactions d'un système avec l'extérieur ne sont pas des variables d'état.
- ✓ Une variable d'état peut être locale (définie en chaque point du système) ou globale (définie pour l'ensemble du système).

Pour décrire convenablement les systèmes et leurs transformations, il appartient à l'ingénieur de définir un ensemble de variables d'état le plus réduit possible, mais pertinent.

Deux variables d'état très courantes en thermodynamique : la température et la pression

1. Température :

Dans la vie courante, elle est reliée aux sensations de froid et de chaud, provenant du transfert thermique entre le corps humain et son environnement.

En fait, un système, même macroscopiquement au repos, est constitué de particules (atomes, molécules, ions) qui sont perpétuellement en mouvement (il s'agit soit de mouvements désordonnés dans le cas des fluides, soit d'oscillations autour d'une position d'équilibre dans le cas d'un réseau cristallin).

La température est une mesure macroscopique du degré d'agitation microscopique des particules du système : plus la température est élevée, plus l'agitation microscopique des particules est intense.

La température est une grandeur physique mesurée à l'aide d'un thermomètre.

Les unités de la température (T) sont °C, K, °F:

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

$$T(^{\circ}C) = [T(^{\circ}F) - 32] * 5/9.$$

2. Pression :

La pression est définie comme une force par unité de surface, son unité SI est le Pa. En tout point d'un fluide, on peut mesurer une pression qui est égale à la force exercée par le fluide sur un élément de surface immergé dans le fluide.

La pression est homogène à une force surfacique ($1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$)

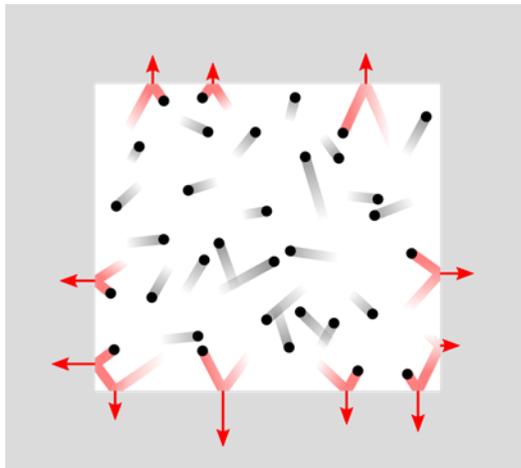
Et comme à une énergie volumique ($1 \text{ Pa} = 1 \text{ J/m}^3$).

Les unités de la pression (P): pascal, bar, Torr, mmHg et atmosphère.

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

$1 \text{ atm} = 760 \text{ (mmHg ou torr)}$.

$1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar}$.



Représentation de la pression en tant que résultat des collisions entre les particules d'un fluide contenu dans un récipient et les parois de celui-ci.

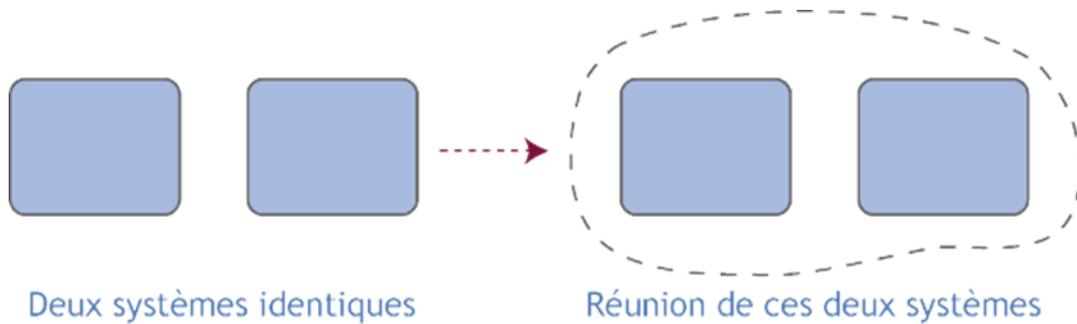
Il y a d'autres variables d'état, les plus utilisés en thermodynamique, qui sont:

Le volume (V): se mesure en litre ou en m^3 avec; $1 \text{ m}^3 = 10^3 \text{ l}$.

Le nombre de mole (n): se mesure en mol...

b. Variables intensives et extensives :

1. Les variables extensives : sont des variables qui sont proportionnelles à la quantité de matière, (paramètres de quantité) et ces variables peuvent être additionnées (c'est-à-dire c'est des variables additives)



Exemples: la masse (m), le volume (V)...

2. *Les variables intensives: ils sont indépendants de la quantité de matière du système (paramètres de qualité) ne sont pas additive.*

Exemples: la pression (P), la température (T)...

Remarques:

- ✓ *Le rapport de deux variables extensives est toujours une variable intensive, (Exemple : masse/volume).*
- ✓ *Il existe des grandeurs qui ne sont ni extensives ni intensives (ex : un volume au carré car cette grandeur est une fonction non linéaire d'une variable extensive).*

c. Fonctions d'état :

- ✓ *Une fonction d'état est une fonction des variables d'état qui définissent l'état d'équilibre d'un système thermodynamique. Il ne s'agit là que d'une simple fonction, comme celles que l'on rencontre en mathématique. Sa valeur est calculable à partir des variables d'état.*
- ✓ *Une telle fonction possède donc la propriété de ne dépendre que de l'état d'équilibre dans laquelle se trouve le système, quel que soit le chemin emprunté par ce système pour arriver à cet état.*
- ✓ *La variation d'une fonction d'état ne dépend pas du chemin suivi par le système pendant la transformation, mais uniquement des états d'équilibre initial et final. Ceci permet de déterminer cette variation pour n'importe quelle transformation.*

1. Fonction (Équation) d'état des gaz parfaits :

a. Définition d'un gaz parfait: un gaz parfait est un modèle thermodynamique décrivant le comportement des gaz réels à basse pression. Ce modèle est construit sur les hypothèses suivantes:

- ✓ Les molécules sont considérées comme des points matériels. C'est-à-dire que l'on néglige leur volume propre devant le volume occupé par le gaz.
- ✓ La taille des molécules doit également être considérée comme négligeable par rapport à la distance intermoléculaire moyenne. C'est-à-dire les molécules de gaz sont suffisamment éloignées les unes des autres pour que l'on puisse négliger les interactions électrostatiques qui dépendent, elles, de la nature du gaz

Remarque : De nombreux gaz réels vérifient avec une excellente approximation le modèle du gaz parfait dans les conditions normales. C'est le cas des gaz principaux de l'air, le diazote N_2 et le dioxygène O_2 .

Les variables d'état, pression P , volume V , température T et quantité de matière n , d'un gaz parfait en équilibre et au repos sont liées par une équation d'état des gaz parfaits:

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

P en pascal (Pa), V en mètre cube (m^3), T en kelvin (K), n en mole (mol) et R la constante des gaz parfaits ($R=8,314$ S.I) ou bien (P en atmosphère, V en litre, T en K et ($R =0,082$ l.atm /K.mol). Selon une approche plus macroscopique, on qualifie de gaz parfait un gaz qui vérifie simultanément la loi d'Avogadro, la loi de Boyle-Mariotte, la loi de Charles, la loi de Gay-Lussac, et enfin la loi de Dalton.

- ✓ Loi d'Avogadro : dans les conditions normales de température et de pression, soit $0^\circ C$ et une atmosphère, une mole d'un gaz parfait occupe invariablement un volume de 22,4 litres.
- ✓ Loi de Boyle-Mariotte : à température constante, le produit de la pression (P) par le volume (V), PV , est constant,

$$PV = Cst \quad \text{À température constante.}$$

- ✓ Loi de Charles : à pression constante, le volume est proportionnel à la température,

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad \text{À pression constante.}$$

- ✓ **Loi de Gay-Lussac :** à volume constant, la pression est proportionnelle à la température,

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \quad \text{À volume constante.}$$

- ✓ **Loi de Dalton :** la pression totale exercée par un mélange de gaz est égale à la somme des pressions que chaque gaz exercerait s'il était seul, c'est-à-dire des pressions partielles.

$$P_{Total} = \sum P_i \quad \text{Avec} \quad P_i = P_{Tot} \times x_i$$

b. Fonction (Équation) d'état des gaz réels :

Il existe différentes équations permettant de décrire le comportement d'un gaz réel. L'une des plus simples est l'équation de Van der Waals (VdW). Cette équation modifie l'équation des gaz parfaits en prenant en compte l'effet du volume des molécules de gaz ainsi que les forces intermoléculaires.

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

$\left(\frac{n^2 a}{V^2} \right)$: Représente la plus basse pression mesurée due à l'attraction des molécules de gaz entre elles.

(nb) : représente le volume des molécules de gaz.

(a) et (b) sont des constantes mesurées et spécifiques à chaque gaz (et elles peuvent varier légèrement en fonction de la température et de la pression).

- d. **Transformation de l'état d'un système :** Un système thermodynamique lorsqu'il passe d'un état initial vers l'état final on dit que ce système a subi une transformation ou une série de transformations, chimiques ou physiques (avec ou sans changement d'état). Dans une transformation il y a variation d'au moins une variable d'état du système qui évolue d'un état initial à un état final. La transformation se produit par l'action du milieu extérieur.

Selon les conditions dans lesquelles se déroulent les transformations, on distingue :

- ✓ **Transformation isobare :** c'est une transformation qui se déroule à une pression constante ; $P = \text{cste}$; $\Delta P = 0$; ($P_1 = P_2 = P$).

- ✓ Transformation isochore : c'est une transformation à volume constant ; $V = \text{cste}$; $\Delta V = 0$;
($V_1 = V_2 = V$).
- ✓ Transformation isotherme : c'est une transformation à température constante ; $T = \text{cste}$; $\Delta T = 0$; ($T_1 = T_2 = T$).
- ✓ Transformation adiabatique : c'est une transformation qui se passe sans échange de chaleur avec le milieu extérieur, $Q = 0$

La transformation d'un système qui passe de l'état initial A vers un état final B en passant par une suite infiniment proche d'état d'équilibre est dite **réversible**. Les transformations constituées par une succession continue d'états d'équilibre sont aussi appelées transformations quasi-statiques. Dans le cas contraire, la transformation est dite **irréversible** (transformation brutale).

Transformation infinitésimale : Une transformation est infinitésimale lorsque les états d'équilibre initial et final sont infiniment proches et les paramètres d'état varient suffisamment lentement pour que le système ait le temps de s'adapter aux nouvelles conditions d'équilibre.

Transformation quasi-statique : Une transformation est quasi-statique ou infiniment lente si elle amène le système de l'état initial à l'état final par une succession d'équilibres très proches.

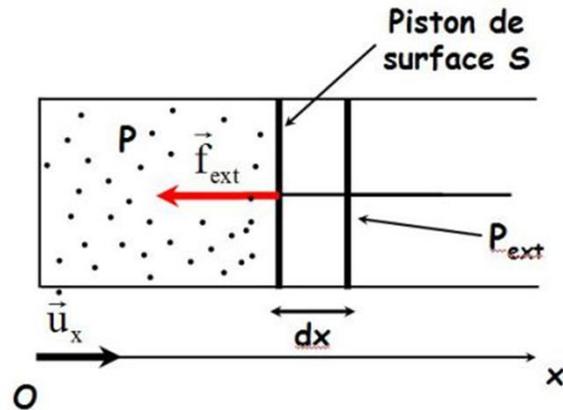
Transformation réversible : Une transformation réversible est une transformation quasi-statique renversible, c'est-à-dire que l'on passe par les mêmes états d'équilibre pour aller de l'état initial à l'état final et vice-versa. Dans la réalité, toutes les transformations sont irréversibles.

e. Échanges d'énergie d'un système thermodynamique :

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

1. Travail des forces :

Le travail d'une force est le produit scalaire de la force par le vecteur déplacement du point d'application de la force.



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

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

Pour un déplacement élémentaire dx du piston, le travail de F_{Ext} sera élémentaire,

$$\delta w = F_{Ext} \times dx = P_{Ext} \times S \times dx$$

$S \times dx = dV$: Variation infinitésimale du volume du système

Alors
$$\delta w = P_{Ext} \times dV$$

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

$$\delta w = -P_{Ext} \times dV$$

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

$$w = \int_1^2 \delta w \quad \text{Donc} \quad w = \int_{V_1}^{V_2} -P_{Ext} \times dV$$

Détermination du travail pour différents transformations :

a. Transformation isochore :

$$(dV = 0 \Rightarrow \delta w = 0) \quad \text{alors} \quad w = 0.$$

b. Transformation réversible :

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

$$w = \int_{V_1}^{V_2} -P \cdot dV \quad \text{D'après la loi des gaz parfait on a} \quad P = \frac{nRT}{V}$$

On remplace dans la relation du travail et on trouve :

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} \times dV$$

1. Transformation isotherme réversible $T_1 = T_2 = T = (\text{Constante})$

$$w = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \quad \text{Après intégration on trouve } w = nRT \times \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)$$

$$\text{Et comme } \frac{V_1}{V_2} = \frac{P_2}{P_1} \text{ (transformation isotherme) Alors } w = nRT \times \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$$

2. Transformation isobare réversible $P_1 = P_2 = P = (\text{Constante})$

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad \text{La pression est constante donc } w = P(V_1 - V_2)$$

3. Transformation irréversible: Une transformation irréversible elle se déroule d'une manière rapide (brutale) à une pression imposée qu'on l'appelle P_{ext}

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad \text{La pression égale une valeur constante } P_{\text{ext}}.$$

$$w = P_{\text{Ext}} (V_1 - V_2)$$

Remarque: Lorsque le travail des forces extérieures appliquées au système est positif, on dit que le système reçoit de l'énergie mécanique.

Exercice d'application :

Une masse $m = 2 \text{ g}$ d'Hélium (gaz supposé parfait) subit une transformation de l'état (1) : CNTP à l'état (2) : P_2, V_2 et T_2 . Calculer le travail correspondant si cette transformation est :

1. isochore.

2. Isotherme réversible avec $P_2 = 2 \text{ atm}$.

3. isobare réversible avec $V_2 = 33,6 \text{ L}$.

4. irréversible sous une pression externe $P_{\text{ext}} = 1,2 \text{ atm}$ avec $V_2 = 24,8 \text{ L}$.

Solution :

1. Le travail correspondant pour une transformation isochore est le suivant :

Transformation isochore donc $V = \text{Constante}$ alors $\Delta V = 0$ ce qui nous donne $W = 0$.

2. Le travail pour une transformation isotherme réversible avec $P_2 = 2 \text{ atm}$.

On a d'après l'énoncé de cet exercice que $P_1 = 1 \text{ atm}$ (CNTP) alors d'après la loi du travail pour une transformation isotherme ($T_1 = T_2 = 273 \text{ K}$) et $n = m/M$ alors $n = 2/4 = 0,5 \text{ mol}$.

$$\text{Alors } w = n \cdot R \cdot T \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) \quad \text{AN} \quad w = (0,5) \cdot (8,314) \cdot (273) \ln\left(\frac{2}{1}\right)$$

$$w = 783 \text{ J}$$

3. Le travail pour une transformation isobare réversible avec $V_2 = 33,6 \text{ l}$, d'après la loi du travail pour une transformation isobare réversible $w = P(V_1 - V_2)$

Calcul du volume V_1 d'après la loi des gaz parfait $V_1 = \frac{nRT_1}{P_1}$ alors on trouve

$$V_1 = \frac{(0,5)(0,082)(273)}{1} = 11,2 \text{ l} \quad \text{On remplace dans la relation qui donne le travail et on}$$

trouve : (Remarque : pour l'application numérique pour la détermination du travail ou la chaleur on utilise la pression en pascal et le volume en m^3)

$$w = (1,013 \cdot 10^5)(11,2 - 33,6) \cdot 10^{-3} = -2269,1 \text{ J}$$

4. Le travail pour une transformation irréversible sous une pression extérieure $P_{\text{ext}} = 1,2 \text{ atm}$ et $V_2 = 24,8 \text{ l}$, d'après la loi du travail pour une transformation irréversible on a :

$$w = P_{\text{Ext}}(V_1 - V_2) = (1,2 \cdot 1,013 \cdot 10^5)(11,2 - 24,8)10^{-3} = -1653,2 \text{ J}$$

2. Chaleur ou quantité de chaleur :

La quantité de chaleur (notée Q) est la chaleur nécessaire pour porter la température d'un système de la température T_1 à T_2 . C'est aussi l'énergie nécessaire pour effectuer un changement d'état physique d'un système (exemple : passage de l'état liquide à l'état gazeux).

a. Capacité calorifique d'un système:

C'est la quantité de chaleur à fournir à un système pour élever sa température de 1°C . On distingue C_p , capacité calorifique à pression constante et C_v , à volume constant.

La capacité calorifique d'un système s'exprime toujours en unités d'énergie par degré, c'est à dire en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ dans le système international d'unités. La capacité calorifique d'un système dépend de la taille de ce système.

Capacité calorifique molaire:

La capacité calorifique molaire en $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ correspond à un système défini comme une mole d'un composé. (La capacité calorifique molaire de l'eau liquide vaut $75,2 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ à $25^{\circ}C$.)

Capacité calorifique massique :

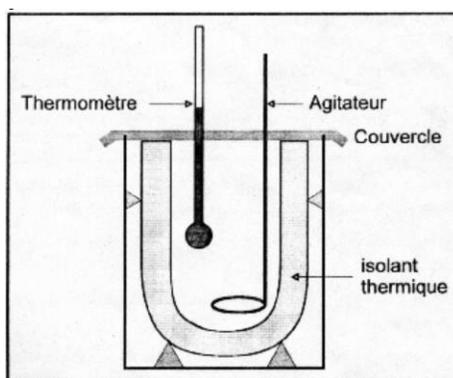
La capacité calorifique massique en $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ ou $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$ correspond à un système défini par l'unité de masse (kg ou g) d'un composé. (à $25^{\circ}C$, pour l'eau liquide, la capacité calorifique massique vaut $4180 J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ ou $4,18 J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$).

b. Calorimètre et calorimétrie:

La calorimétrie est une technique qui consiste à réaliser une transformation dans un système adiabatique (sans échange de chaleur avec le milieu extérieur) et à mesurer les variations de température qui accompagnent cette transformation.

Un calorimètre est un système isolé donc adiabatique à l'intérieur duquel les transformations effectuées s'accompagneront donc d'un bilan thermique nul.

Pratiquement, un calorimètre est un récipient dont les parois de verre argentées sont doubles : on a soigneusement fait le vide entre les deux parois de verre avant de souder l'orifice par lequel on faisait le vide comme le montre le schéma suivant :



Dans la vie quotidienne, les bouteilles isothermes "thermos" sont d'assez bons calorimètres. Au laboratoire les calorimètres sont appelés "vases Dewar" du nom du scientifique qui les a conçus.

La capacité calorifique d'un calorimètre (C_{cal}) :

C'est la quantité de chaleur à fournir à ce calorimètre pour élever sa température de 1°C . La capacité calorifique d'un calorimètre est en général assez faible de l'ordre de quelques dizaines de Joules.

Cette capacité elle est définie aussi comme étant la capacité calorifique des liquides contenus dans le calorimètre et celle de l'enceinte calorimétrique elle-même.

La valeur en eau d'un calorimètre (la masse équivalente en eau) (μ) :

C'est la masse d'eau ayant la même capacité calorifique que le calorimètre vide c'est-à-dire la valeur en eau du calorimètre. Cette masse équivalente est déduite par le rapport entre la capacité calorifique, du calorimètre et celle de l'eau comme suit :

$$\mu = \frac{C_{cal}}{C_{eau}}$$

Exemple : un calorimètre ayant une capacité calorifique de $C_{cal} = 80 \text{ J K}^{-1}$, pour capacité d'eau qui vaut $C_{eau} = 4,18 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ aura une valeur de la masse équivalente en eau de $\mu = 19,1 \text{ g}$.

c. La Chaleur Q:

C'est la chaleur qui est consommée ou produite par un système lorsque sa température varie.

La détermination de cette chaleur Q elle se fait par les relations suivantes :

$$\delta Q = m \cdot C_m \cdot dT \quad \text{Ou bien avec cette relation} \quad \delta Q = n \cdot C_n \cdot dT$$

Avec (**m**) : c'est la masse de ce système, (**C_m**) c'est la capacité calorifique massique (ou la chaleur massique), exprimée en $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ou en $\text{cal} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

(**n**): c'est le nombre de mole de ce système, (**C_n**) c'est la capacité calorifique molaire (ou la chaleur molaire). Elle est exprimée en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ou en $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Alors $Q = \int_{T_1}^{T_2} \delta Q$ et on trouve après

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} m \cdot C_m \cdot dT \quad \text{Ou bien} \quad Q = \int_{T_1}^{T_2} n \cdot C_n \cdot dT$$

Après intégration de ces deux relations on trouve :

$$Q = m \cdot C_m (T_2 - T_1) \quad \text{Ou bien} \quad Q = n \cdot C_n (T_2 - T_1)$$

- d. Chaleur latente du changement d'état (L): C'est la quantité de chaleur nécessaire pour transformer une mole (ou 1 kg) de la matière pour qu'elle passe de l'état initial (solide, liquide ou gazeux) à un autre état.

$$Q = m \cdot L_m \quad \text{Si } L_m \text{ exprimé en (j/Kg), Ou bien } Q = n \cdot L_n \quad \text{Si } L_n \text{ exprimé en (j/mol)}$$

- e. **Autres expressions de chaleur** : il existe d'autres expressions qui sont utilisés pour la détermination de la chaleur, (Q_V) qui représente la chaleur pour une transformation a volume constante et pour celle a une pression constante elle est notée (Q_P), on les calcule à partir des expressions suivantes :

$$Q_V = \int_{T_1}^{T_2} n \cdot C_V \cdot dT \quad \text{Ou} \quad Q_V = \int_{T_1}^{T_2} m \cdot C_V \cdot dT$$

Avec C_V : la capacité calorifique (molaire ou massique) à volume constant

$$Q_P = \int_{T_1}^{T_2} n \cdot C_P \cdot dT \quad \text{Ou} \quad Q_P = \int_{T_1}^{T_2} m \cdot C_P \cdot dT$$

Avec C_P : la capacité calorifique (molaire ou massique) à pression constante.

Remarque :

La détermination de la capacité calorifique a pression ou a volume constant se faite par les deux relations suivantes : $C_P - C_V = R$ (relation dite de Mayer) et $\frac{C_P}{C_V} = \gamma$ (relation appelée loi de Laplace).

Avec R c'est la constante des gaz parfait ($R = 8,314 \text{ j mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) et γ : l'indice adiabatique d'un gaz ou coefficient de Laplace.

3. Équilibre thermique :

Lorsque on mélange deux systèmes thermodynamiques avec des températures différent (contact thermique) leurs températures varient. Au bout d'un temps suffisant, les deux systèmes vont avoir la même température appelée température d'équilibre (T_{eq}). On dit que les deux corps sont en équilibre thermique. C'est à dire il y aura un système (le plus chaude, celui qui possède la température la plus grande) qui va perdre (cédé) de la chaleur, au système (froide, qui possède la température la plus basse) qui va l'absorber (recevoir).

Le bilan thermique :

La chaleur reçue + la chaleur cédée = 0 (c'est-à-dire toute la chaleur cédée par le système chaude elle sera reçue par le système froid).

$$Q_{\text{cédé}} + Q_{\text{reçu}} = 0$$

Remarque : pour calculer la chaleur qu'il faut fournir pour un système thermodynamique pour le faire passer d'une température T_1 à une température T_2 , il faut faire la somme de toutes les chaleurs nécessaires en tenant compte des changements d'état physique c'est-à-dire de préférence il faut faire un schéma de température et de voir entre ces deux températures s'il y a des changements de phase (solide-liquide ou bien liquide-gaz) et tenir compte des chaleurs nécessaires à ces changements de phase ensuite de faire la somme de toutes les chaleurs intermédiaires.

Exemple pour calculer la chaleur nécessaire pour élever la température de l'eau solide (glace) d'une température ($T_1 < T_{\text{fusion}}$) à une température T_2 ($T_2 > T_{\text{vap}}$) il faut faire la somme de toutes les chaleurs à savoir la chaleur nécessaire pour l'échauffement de l'eau solide, la chaleur nécessaire pour le changement de phase solide liquide puis la chaleur de réchauffement de l'eau liquide après la chaleur de changement de phase liquide gaz et en fin la chaleur de réchauffement de l'eau gazeux. Comme le montre l'exercice d'application suivant.

Exercices d'applicationsExercice N°1 :

On considère une masse $m=1\text{ kg}$ de glace à une température $T_1=-10\text{C}$ dans une enceinte calorifugée fermée (la capacité calorifique de l'enceinte est négligeable). On donne la température de fusion de la glace $T_{\text{fus}}=0\text{C}$, la chaleur latente de fusion $L_{\text{fus}} = 333\text{ kJ}\backslash\text{ kg}$ et les capacités calorifiques à pression constante de la glace et de l'eau liquide sont respectivement: $C_p(\text{glace}) = 2092\text{ J}\backslash\text{ kg K}$ et $C_p(\text{eau liquide}) = 4185\text{ J}\backslash\text{ kg K}$.

Calculer la quantité de chaleur totale à fournir pour transformer cette glace en eau à $T_2=20\text{ °C}$.

Solution :

Dans un exercice pareil, pour faciliter sa résolution et pour voir le nombre de chaleur qu'il faut, il faut tracer l'échelle de température comme suit :



Échauffement de la glace. Changement de phase. Échauffement de liquide.

 Q_1 Q_2 Q_3

Alors la chaleur totale à fournir pour transformer cette glace en eau est

$$Q_{Tot} = \sum Q_i = Q_1 + Q_2 + Q_3 \quad \text{Avec :}$$

$$Q_1 = mC_P(\text{glace})(T_{FUS} - T_1) = 1(2092)(273 - 263) = 20,92 \text{ Kj}$$

$$Q_2 = mL_{FUS} = 1.333 = 333 \text{ Kj}$$

$$Q_3 = mC_P(\text{eau})(T_2 - T_{FUS}) = 1(4185)(293 - 273) = 83,7 \text{ Kj}$$

$$\text{Alors } Q_{tot} = \sum Q_i = 437,62 \text{ Kj}$$

Exercice N°2 :

On introduit dans un calorimètre de cuivre de masse $m_2 = 400 \text{ g}$ contenant $m_0 = 500 \text{ g}$ d'eau à la température $T_2 = 10 \text{ }^\circ\text{C}$, un bloc de cuivre de masse $m_1 = 600 \text{ g}$ qui est préalablement réchauffé jusqu'à la température $T_1 = 100 \text{ }^\circ\text{C}$. L'équilibre thermique est réalisé à la température $T_{eq} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

En supposant que l'ensemble (calorimètre + eau) est parfaitement adiabatique.

1. Déterminer la capacité calorifique du cuivre en Joule/g K et en Joule/mole K.
2. Déterminer les quantités de chaleur reçues par l'eau et par le cuivre.

$$\text{Données : } C_{\text{eau}} = 4,18 \text{ J/g }^\circ\text{C} ; \quad M_{(\text{Cuivre})} = 63,546 \text{ g/mole}$$

Solution :

1. Détermination de la capacité calorifique du cuivre en Joule/g K :

Pour répondre à cette question on va faire un bilan thermique ce système thermodynamique qui

$$\text{sera comme suit : } Q_{\text{cédé}} + Q_{\text{reçu}} = 0$$

C'est-à-dire le bloc de cuivre avec une température $T_1 = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ il va céder de la chaleur.

L'eau et le cuivre et le calorimètre il vont recevoir (absorbé) cette chaleur cédée par le bloc de cuivre. Alors

$$Q_{\text{cédé}} = m_1 C_{P(\text{Cu})} (T_{\text{Eq}} - T_1)$$

$$Q_{\text{reçu}} = m_2 C_{P(\text{Cu})} (T_{\text{Eq}} - T_2) + m_0 C_{P(\text{H}_2\text{O})} (T_{\text{Eq}} - T_2) + C_{\text{cal}} (T_{\text{Eq}} - T_2)$$

Dans ce cas la capacité calorifique de calorimètre est égale à 0 (calorimètre + eau) est parfaitement adiabatique. Alors

$$Q_{\text{reçu}} = m_2 C_{P(\text{Cu})} (T_{\text{Eq}} - T_2) + m_0 C_{P(\text{H}_2\text{O})} (T_{\text{Eq}} - T_2)$$

$$Q_{\text{cédé}} + Q_{\text{reçu}} = 0$$

$$m_1 C_{P(\text{Cu})} (T_{\text{Eq}} - T_1) + m_2 C_{P(\text{Cu})} (T_{\text{Eq}} - T_2) + m_0 C_{P(\text{H}_2\text{O})} (T_{\text{Eq}} - T_2) = 0$$

On tire $C_{P(\text{Cu})}$ qui sera :

$$C_{P(\text{Cu})} = \frac{-m_0 C_{P(\text{H}_2\text{O})} (T_{\text{Eq}} - T_2)}{T_{\text{Eq}} (m_1 + m_2) - m_1 T_1 - m_2 T_2}$$

$$C_{P(\text{Cu})} = \frac{-500.4,18(283 - 273)}{283(600 + 400) - (600.373) - (400.283)} = 0,47 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}}$$

$$C_{P(\text{molaire})(\text{Cu})} = C_{P(\text{massique})(\text{Cu})} \times M_{\text{Cu}} = 0,47 \times 63,546 = 29,866 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

2. Détermination des quantités de chaleur reçues par l'eau et par le cuivre respectivement :

La quantité de chaleur reçu par l'eau est donné par la relation suivante :

$$Q_{\text{reçu}(\text{H}_2\text{O})} = m_0 C_{P(\text{H}_2\text{O})} (T_{\text{Eq}} - T_2) = 20,9 \text{ KJ}$$

La La quantité de chaleur reçu par le cuivre est donné par la relation suivante

$$Q_{\text{reçu}(\text{Cu})} = m_2 C_{P(\text{Cu})} (T_{\text{Eq}} - T_2) = 1,88 \text{ KJ}$$

Exercice N°3 :

Un calorimètre contient une masse $m_1=250\text{g}$ d'eau. La température initiale de l'ensemble est $T_1=22^\circ\text{C}$.

On ajoute une masse $m_2=300\text{g}$ d'eau à la température $T_2=80^\circ\text{C}$.

1- Quelle serait la température d'équilibre thermique T_{eq} de l'ensemble si la capacité thermique du calorimètre était négligeable ?

2- On mesure en fait une température d'équilibre thermique $T_{eq} = 50^\circ\text{C}$. Déterminer la capacité thermique C_{cal} du calorimètre.

Données : Chaleur massique de l'eau : $C_{eau} = 4,18 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$

Solution :

1. Calcul de la température d'équilibre thermique T_{eq} de l'ensemble si la capacité thermique du calorimètre était négligeable.

Pour répondre à cette question on utilise le bilan thermique :

$$Q_{cédé} + Q_{reçu} = 0$$

L'eau chaude il cèdera de la chaleur, le calorimètre avec de l'eau froid ils vont absorber cette chaleur, alors :

$$Q_{cédé} = m_2 C_{P(H_2O)} (T_{Eq} - T_2)$$

$$Q_{reçu} = m_1 C_{P(H_2O)} (T_{Eq} - T_1)$$

$$m_1 C_{P(H_2O)} (T_{Eq} - T_1) + m_2 C_{P(H_2O)} (T_{Eq} - T_2) = 0$$

Alors on tire la valeur de T_{Eq} qui sera :

$$T_{Eq} = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2} = 53,63^\circ\text{C}$$

2. Détermination de la capacité thermique du calorimètre C_{cal} si la température d'équilibre thermique est de $T_{eq} = 50^\circ\text{C}$.

On utilise le bilan thermique $Q_{cédé} + Q_{reçu} = 0$ cette fois on ne négligera pas la chaleur reçue par le calorimètre donc la chaleur reçue elle sera :

$$Q_{reçu} = m_1 C_{P(H_2O)} (T_{Eq} - T_1) + C_{cal} (T_{Eq} - T_1)$$

La chaleur cédée sera : $Q_{cédé} = m_2 C_{P(H_2O)} (T_{Eq} - T_2)$

$$m_1 C_{P(H_2O)} (T_{Eq} - T_1) + C_{cal} (T_{Eq} - T_1) + m_2 C_{P(H_2O)} (T_{Eq} - T_2) = 0$$

On tire la valeur de la capacité calorifique du calorimètre qui sera :

$$C_{cal} = \frac{m_2 C_{P(H_2O)} (T_2 - T_{Eq}) - m_1 C_{P(H_2O)} (T_{Eq} - T_1)}{(T_{Eq} - T_1)} = 298,57 \frac{\text{J}}{\text{g}\cdot^\circ\text{C}} = 71,33 \frac{\text{cal}}{\text{g}\cdot^\circ\text{C}}$$

Chapitre II : Premier principe de la thermodynamique

II.1 Introduction:.....	20
II.2 Énergie total et l'énergie interne d'un système :	20
II.3 Qu'est-ce que le premier principe de la thermodynamique :	22
II.4 Applications du premier principe aux gaz parfaits :.....	23
<u>a.</u> Energie interne d'un gaz parfait :	23
<u>b.</u> La fonction enthalpie H :.....	23
<u>c.</u> Applications aux transformations thermomécaniques :	24
II.5 Le diagramme de Clapeyron ou diagramme PV :.....	26
II.6 Le rendement du cycle η :.....	27
II.7 Exercices d'applications :	29

Chapitre II : Premier principe de la thermodynamique

II. 1 Introduction:

Historiquement, la thermodynamique a d'abord été un outil d'analyse de la conversion de la chaleur en énergie mécanique : le Français Sadi Carnot fut un pionnier en publiant en 1824 ses *Réflexions sur la puissance motrice du Feu*. Nous allons maintenant introduire sous une formulation simple les bases de la thermodynamique nécessaires à la compréhension de la conversion de la chaleur en énergie mécanique et vice versa.

II.2 Énergie total et l'énergie interne d'un système :

L'énergie total d'un système physique est composée de son énergie mécanique et de son énergie interne U .

$$E_{\text{Totale}} = E_{\text{Mécanique}} + U_{\text{Énergie interne}}$$

On définit l'énergie mécanique d'un système comme la somme de son énergie cinétique et de ses énergies potentielles :

$$E_{\text{Mécanique}} = E_{\text{Cinétique}} + E_{\text{Potentiel}}$$

L'énergie mécanique prend en compte les contributions macroscopiques, (elle est en général due au mouvement de ce système, dans notre cas en thermodynamique on s'intéresse à l'étude des systèmes en statique c'est-à-dire on s'intéresse à l'étude microscopique à l'intérieur de ce système).

L'énergie interne d'un système thermodynamique est une fonction d'état extensive, associée à ce système.

Cette énergie prend en compte les contributions microscopiques dont:

L'agitation thermique du système, associée aux mouvements désordonnés des particules du système. Elle est reliée à la notion macroscopique de température.

Interactions intramoléculaires et intermoléculaires

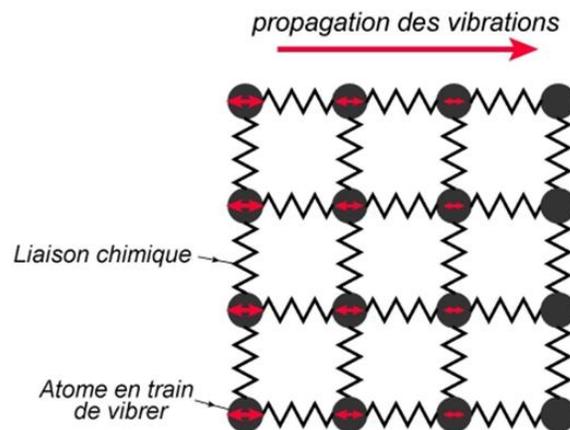
Pour un système dont l'énergie mécanique est conservée, son éventuelle variation d'énergie totale correspond à sa variation d'énergie interne.

L'agitation thermique :

L'agitation thermique microscopique est désordonnée. Selon l'état physique de la matière, l'agitation thermique se présente sous différentes formes :

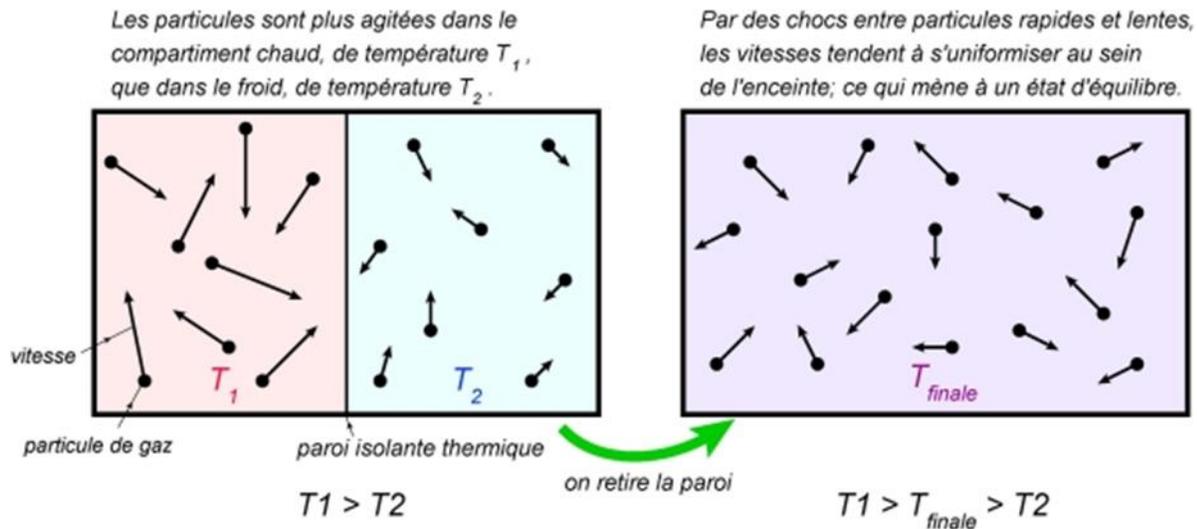
Pour les solides: L'agitation thermique se traduit par des vibrations des atomes au sein de la matière, c'est-à-dire des mouvements de faible amplitude des atomes.

Lorsqu'un tel matériau est chauffé, les vibrations sont transmises de proche en proche, ce qui permet d'expliquer microscopiquement la propagation de la chaleur dans les solides



Pour les liquides: l'agitation thermique se manifeste aussi par des vibrations, mais aussi par un mouvement des molécules les unes par rapport aux autres.

Pour les gaz: il n'y a pas de liaison intermoléculaire. Pour un gaz monoatomique (gaz rare), l'agitation thermique correspond à l'énergie cinétique des atomes. Cette agitation désordonnée est décrite par le modèle du mouvement Brownien, où les seules interactions entre particules sont les collisions qu'elles subissent entre elles. Quand un gaz chaud est mis en contact avec un gaz froid, les collisions assurent une progressive homogénéisation de la température, par un transfert d'énergie cinétique lors des chocs.



II.3 Qu'est-ce que le premier principe de la thermodynamique :

Beaucoup de centrales électriques et de moteurs fonctionnent en transformant l'énergie calorifique en travail. En effet, un gaz chauffé peut actionner des turbines ou des pistons, produisant ainsi un travail mécanique. Le premier principe de la thermodynamique décrit la conservation de l'énergie dans les systèmes qui utilisent la conversion de chaleur en travail ou vice-versa.

Énoncé du premier principe :

Ce principe, a été avancé dès 1845 par le médecin allemand Julius Robert von Mayer :

L'énergie interne U d'un système isolé se conserve.

Ce principe de conservation d'énergie signifie surtout qu'il ne peut pas y avoir création d'énergie à l'intérieur d'un système isolé c'est-à-dire rien ne se crée rien ne se perd tous se transforme.

La première loi de la thermodynamique, qui repose sur la loi de la conservation de l'énergie, stipule que l'énergie peut être convertie d'une forme à une autre mais ne peut être ni créée ni détruite.

Appliqué à un système fermé, le principe de conservation de l'énergie, qui postule l'impossibilité de création d'énergie, annoncerait que la variation de l'énergie totale du système est égale aux transferts d'énergie avec le milieu extérieur. Les deux façons de transférer de l'énergie sont le travail W et la chaleur Q . De sorte que :

$$\Delta U = W + Q$$

II.4 Applications du premier principe aux gaz parfaits :

a. Energie interne d'un gaz parfait :

L'énergie interne dépend uniquement de la température ; sa variation est égale à la quantité de chaleur échangée à volume constant.

$$\Delta U = Q_V = nC_V\Delta T$$

$$\text{Avec } Q_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V=Cst}$$

b. La fonction enthalpie H :

L'enthalpie représente l'énergie totale d'un système thermodynamique à pression constante, cette énergie elle sera égale à : son énergie interne (U) (c'est-à-dire l'énergie nécessaire à la création du système), plus le travail de détente (PV), qui correspond au travail que le système doit fournir contre la pression pour occuper son volume.

D'après le premier principe de la thermodynamique en combinant avec la loi des gaz parfait on trouve :

$$H = U + PV \quad \text{Donc} \quad \Delta H = \Delta U + \Delta PV$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT \quad \text{Avec} \quad \Delta n = \sum \nu_j(\text{Produits}) - \sum \nu_i(\text{Réactifs})$$

Remarque : dans cette relation pour la somme des coefficient stœchiométriques on prend que les composés qui sont à l'état gazeux.

L'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de sa température ; sa variation est égale à la quantité de chaleur échangée à pression constante.

$$\Delta H = Q_P = nC_p\Delta T$$

$$Q_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{P=Cst}$$

$\Delta H < 0$: Transformation exothermique.

$\Delta H > 0$: Transformation endothermique.

$\Delta H = 0$: Transformation athermique.

c. Applications aux transformations thermomécaniques :

Soit un système thermodynamique effectuant des transformations réversibles d'état initial vers l'état final.

Appliquons le premier principe aux différentes transformations.

Pour chaque transformation on déterminera le travail, la chaleur et l'énergie interne.

1-Transformation isochore: $V=Cst$ $dV=0$:

Le travail W :

Pour une transformation isochore il n'y a pas de changement de volume c'est-à-dire il n'y a pas de travail

mécanique donc $W = - \int P dV = 0$

La chaleur Q :

Cette transformation se fait à volume constant alors la chaleur $Q = Q_V = n \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$

Après intégration on trouve : $Q = nC_V(T_2 - T_1)$

L'énergie interne ΔU :

D'après le premier principe de la thermodynamique on a $\Delta U = W + Q$ et comme le travail est nul

alors : $\Delta U = Q = Q_V = nC_V(T_2 - T_1)$

L'enthalpie ΔH :

L'enthalpie c'est la chaleur à pression constante c'est-à-dire $\Delta H = Q_P = n \int_{T_1}^{T_2} C_P dT$

Alors après intégration on trouve: $\Delta H = nC_P(T_2 - T_1)$

2-Transformation isobar: $P=Cst$

Une transformation isobare c'est une transformation qui se passe à pression constante c'est-à-dire $P_1=P_2=P$

Alors :

Le travail W :

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

La chaleur Q:

Cette transformation se fait à pression constante alors la chaleur $Q = Q_P = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$

Après intégration on trouve : $Q = nC_p(T_2 - T_1)$

L'énergie interne ΔU :

D'après le premier principe de la thermodynamique on a $\Delta U = W + Q$ et comme le travail est nul

alors : $\Delta U = P(V_1 - V_2) + nC_p(T_2 - T_1) = nC_v(T_2 - T_1)$

L'enthalpie ΔH :

L'enthalpie c'est la chaleur à pression constante c'est-à-dire $\Delta H = Q_P = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$

Alors après intégration on trouve: $\Delta H = Q = nC_p(T_2 - T_1)$

3-Transformation isotherme: $T=Cst$

Une transformation isobare c'est une transformation qui se passe à température constante c'est-à-dire

$T_1=T_2=T$ Alors :

Le travail W:

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

Après intégration de cette relation on trouve :

$$W = nRT \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right) = nRT \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$$

La chaleur Q:

$$Q = -W = -nRT \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right) = -nRT \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$$

L'énergie interne ΔU :

L'énergie interne représente la chaleur à volume constante alors $\Delta U = Q_V = nC_v \Delta T = 0$

($\Delta T=0$ car c'est une transformation à température constante)

L'enthalpie ΔH :

L'enthalpie c'est la chaleur a pression constante c'est-à-dire $\Delta H = Q_P = nC_P\Delta T = 0$

4-Transformation adiabatique : $Q=0$

Une transformation adiabatique c'est une transformation qui se passe sans échange de chaleur avec le milieu extérieur.

On a pour une transformation adiabatique $P_1V_1^\gamma = P_2V_2^\gamma = PV^\gamma = Cst (k)$ Eq 1

Le travail W :

D'après la relation du travail on a $W = -\int_{V_1}^{V_2} P dV$

D'après l'équation 1 on tire la pression P qui sera : $P = \frac{k}{V^\gamma}$

On remplace dans la relation qui donne le travail $W = -k \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma}$ Après intégration de cette

relation on trouve : $W = \frac{-k}{1-\gamma} (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma})$ on remplace k et on l'introduit a l'intérieur des

parenthèses et on trouve après simplification : $W = \frac{1}{\gamma-1} (P_2V_2 - P_1V_1)$

La chaleur Q :

Cette transformation se faite sans échange de chaleur avec le milieu extérieur alors $Q = 0$

L'énergie interne ΔU :

D'après le premier principe de la thermodynamique on a $\Delta U = W + Q$ et comme la chaleur est nul

alors : $\Delta U = \frac{1}{\gamma-1} (P_2V_2 - P_1V_1) = nC_V(T_2 - T_1)$

L'enthalpie ΔH :

L'enthalpie c'est la chaleur a pression constante c'est-à-dire $\Delta H = Q_P = n \int_{T_1}^{T_2} C_P dT$

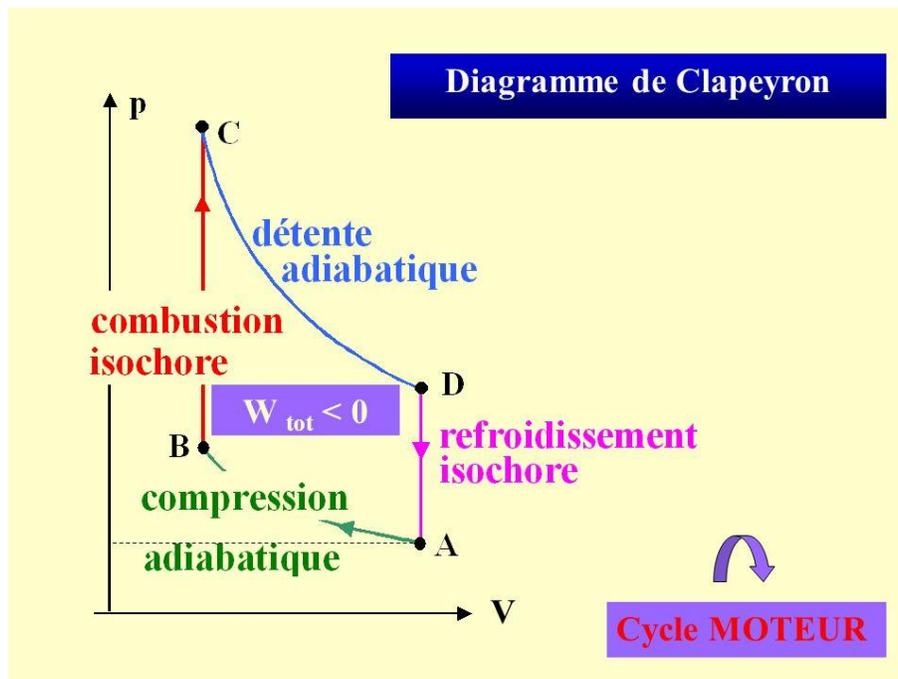
Alors après intégration on trouve: $\Delta H = Q = nC_P(T_2 - T_1) = \gamma\Delta U$

II.5 Le diagramme de Clapeyron ou diagramme PV :

C'est la représentation graphique de la pression P d'un système thermodynamique en fonction de son volume V pour suivre l'évolution d'une transformation.

L'étude de ces diagrammes permet une approche quantitative du comportement d'une machine : si une série de transformations forme un cycle thermodynamique, le sens de parcours du cycle dans le diagramme de Clapeyron correspond au signe du travail reçu par le système :

- ✓ Si le parcours est effectué dans le sens horaire, le travail reçu est négatif (cycle moteur).
- ✓ Si le parcours est trigonométrique, le travail reçu est positif (cycle est récepteur).



En particulier, l'aire du cycle correspond au travail reçu au cours d'un cycle.

II.6 Le rendement du cycle η :

Le rendement d'un système thermodynamique est le rapport de la puissance mécanique restituée (qui représente le travail du cycle en valeur absolue) à la puissance thermique fournie par le carburant (la chaleur reçue).

$$\eta = \frac{|W_{\text{cycle}}|}{Q_{\text{reçu}}}$$

Résumé des lois principales des différents gradeurs à savoir le travail, la chaleur, l'énergie interne et l'enthalpie serons pour chaque transformation sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau II.1 : Résumé des lois du premier principe pour différents transformations

Transformation	Travail (W)	Chaleur (Q)	Energie (ΔU)	L'enthalpie (ΔH)
<i>Isotherme</i> (T=Cst)	$= nRT \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)$ $= nRT \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$	$-W =$ $-nRT \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)$	0	0
<i>Isochore</i> (V=Cst)	0	Q_V $= nC_V(T_2 - T_1)$	Q_V $= nC_V(T_2 - T_1)$	Q_P $nC_P(T_2 - T_1)$ $= \gamma \Delta U$
<i>Isobare</i> (P=Cst)	$P(V_1 - V_2)$	Q_P $nC_P(T_2 - T_1)$	$P(V_1 - V_2)$ $+ nC_P(T_2 - T_1)$ $= nC_V(T_2 - T_1)$	Q_P $nC_P(T_2 - T_1)$ $= \gamma \Delta U$
<i>Adiabatique</i> (Q=0)	$\frac{1}{\gamma - 1} (P_2 V_2 - P_1 V_1)$ $= nC_V(T_2 - T_1)$	0	$\frac{1}{\gamma - 1} (P_2 V_2 - P_1 V_1)$ $= nC_V(T_2 - T_1)$	$nC_P(T_2 - T_1)$ $= \gamma \Delta U$
<i>Pour le cycle</i>	$\sum W_i$	$\sum Q_i$ $=$ $-\sum W_i$	0	0

II.7 Exercices d'applications :Exercice N°1 :

On fait subir à une mole de NO (gaz supposé parfait), les transformations successives suivantes :

- ✓ Une compression isotherme réversible d'un état 1 (état initial) à un état 2.
 - ✓ Une détente adiabatique réversible de l'état 2 à l'état 3.
 - ✓ Un chauffage isobare réversible qui le ramène à l'état initial.
1. Calculer V_1 , V_2 , V_3 , T_2 et T_3 si $P_1 = P_3 = 2 \text{ atm}$, $P_2 = 10 \text{ atm}$ et $T_1 = 300 \text{ K}$.
 2. Représenter le cycle de transformations sur un diagramme de Clapeyron (P , V).
 3. Calculer pour chaque transformation et pour le cycle (en Joules), les grandeurs suivantes : Q , W , ΔU et ΔH .
 4. Calculer le rendement du cycle η .

Données : $\gamma = 1,66$; $R = 0,082 \text{ L.atm.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Solution :

1. Pour la détermination des paramètres P , T et V en générale on utilise la loi des gaz parfait pour chaque état et à chaque fois on actualise nos données.

Pour l'état 1 on a $T_1 = 300 \text{ K}$, $P_1 = 2 \text{ atm}$ alors on déduit la valeur de V_1 on utilise la loi des gaz

$$\text{parfait à l'état 1 : } V_1 = \frac{nRT_1}{P_1} = \frac{1.0,082.300}{2} = 12,3 \text{ l}$$

Pour l'état 2 on a $T_2 = 300 \text{ K}$ (transformation isotherme entre état 1 et 2), $P_2 = 10 \text{ atm}$ alors on

$$\text{déduit la valeur de } V_2 \text{ qui sera : } V_2 = \frac{nRT_2}{P_2} = \frac{1.0,082.300}{10} = 2,46 \text{ l}$$

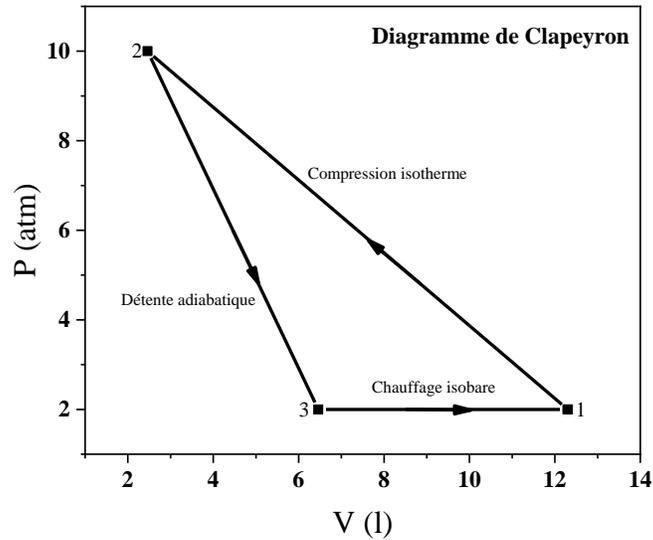
Pour l'état 3 on a deux inconnus alors on utilise la loi spécifique pour une transformation adiabatique entre l'état 2 et 3 alors on aura : $P_2 V_2^\gamma = P_3 V_3^\gamma$ à partir de cette relation on tire

$$\text{la valeur de } V_3 \text{ qui sera : } V_3 = \left(\frac{P_2}{P_3}\right)^{\frac{1}{\gamma}} \cdot V_2 = \left(\frac{10}{2}\right)^{\frac{1}{1,66}} \cdot 2,46 = 6,46 \text{ l}$$

Pour la détermination de la valeur de T_3 on applique la loi des gaz parfait et on trouve :

$$T_3 = \frac{P_3 V_3}{nR} = \frac{2.6,46}{1.0,082} = 157,6 \text{ K}$$

2. La représentation graphique du cycle (diagramme de Clapeyron) :



3. Calcule de W , Q , ΔU et ΔH pour chaque transformation ainsi que pour le cycle.

Transformation: 1 \rightarrow 2 (isotherme) on a:

$\Delta U = 0$, $\Delta H = 0$ (Puisqu'il n'y a pas de variation de température)

$$\Delta U_{1-2} = 0 = W_{1-2} + Q_{1-2} \quad \text{Alors} \quad Q_{1-2} = -W_{1-2}$$

$$\text{Or } W_{1-2} = nRT \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) = 1,8,314 \cdot 300 \cdot \ln\left(\frac{12,3}{2,46}\right) = 4014,26 \text{ j}$$

$$\text{Donc } Q_{1-2} = -4014,26 \text{ j}$$

Transformation: 2 \rightarrow 3 (adiabatique) on a: $Q_{2-3} = 0$

$$\Delta U_{2-3} = W_{2-3} = nC_v(T_3 - T_2)$$

On cherche C_v , on a $C_p - C_v = R$ et d'après la deuxième relation : $\frac{C_p}{C_v} = \gamma$ on tire la valeur de C_v qui

$$\text{sera : } C_v = \frac{R}{\gamma - 1} = \frac{8,314}{1,66 - 1} = 12,59 \text{ j mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ et on tire } C_p \text{ qui sera}$$

$$C_p = \gamma C_v = 1,66 \cdot 12,59 = 20,89 \text{ j mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

On remplace dans la relation du travail et l'énergie et on trouve :

$$\Delta U_{2-3} = W_{2-3} = 1,12,59(157,6 - 300) = -1792,8 \text{ j}$$

D'autre part on a :

$$\Delta H_{2-3} = nC_p(T_3 - T_2) = 1,20,89(157,6 - 300) = -2974,26 \text{ j}$$

Transformation: 3 \rightarrow 1 (isobare) on a:

$$W_{3-1} = - \int_{V_3}^{V_1} PdV = P(V_3 - V_1) = 2.1,013 \cdot 10^5 (6,46 - 12,3) \cdot 10^{-3} = -1183 \text{ j}$$

$$\Delta U_{3-1} = nC_v(T_1 - T_3) = 1.12,59(300 - 157,6) = 1792,8$$

$$Q_{3-1} = \Delta H_{3-1} = nC_p(T_3 - T_1) = 1.20,89(300 - 157,6) = 2974,26 \text{ j}$$

Pour le cycle:

Le travail du cycle W_{cycle} c'est la somme des travaux de chaque transformation :

$$W_{cycle} = W_{1-2} + W_{2-3} + W_{3-1} = 4014,26 - 1792,8 - 1183 = 1039 \text{ j}$$

La chaleur du cycle :

$$Q_{cycle} = Q_{1-2} + Q_{2-3} + Q_{3-1} = -4014,26 + 0 + 2974,26 = -1039 \text{ j}$$

L'énergie du cycle : d'après le premier principe de la thermodynamique, L'énergie du cycle est nul alors on va vérifier :

$$\Delta U_{cycle} = \Delta U_{1-2} + \Delta U_{2-3} + \Delta U_{3-1} = 0 - 1792,8 + 1792,8 = 0$$

Pour l'enthalpie du cycle :

$$\Delta H_{cycle} = \Delta H_{1-2} + \Delta H_{2-3} + \Delta H_{3-1} = 0 - 2974,26 + 2974,26 = 0$$

D'après ces résultats on dit que le premier principe de thermodynamique est vérifié.

4. Calcul du rendement du cycle :

$$\eta = \frac{|W_{cycle}|}{Q_{reçu}}$$

D'après cette relation on a le travail du cycle en valeur absolu est de : $W_{cycle} = 1039 \text{ j}$

Et la chaleur reçue c'est la somme des chaleurs de toutes les transformations qui ont des chaleurs positives, alors $Q_{reçu} = Q_{1-3} = 2974,26 \text{ j}$ on remplace ces valeurs dans la relation de rendement et on trouve :

$$\eta = \frac{1039}{2974,26} = 35\%$$

Exercice N°2:

Une mole d'un gaz parfait, initialement à l'état 1 ($P_1 = 1 \text{ atm}$ et $T_1 = 273 \text{ K}$), subit un cycle de 04 transformations réversibles successives suivantes :

- ✓ Une compression isotherme de l'état 1 vers l'état 2 ($V_2 = 6,2 \text{ L}$)
- ✓ Un échauffement isochore de l'état 2 vers l'état 3 ($P_3 = 4,6 \text{ atm}$).
- ✓ Une détente isobare de l'état 3 vers l'état 4.
- ✓ Une détente adiabatique de l'état 4 vers l'état 1.

1. Calculer V_1 , P_2 , T_3 , V_4 et T_4 .
2. Représenter le cycle de transformations sur un diagramme de Clapeyron (P , V).
3. Calculer (en Joule) pour chaque transformation : Q , W , ΔU et ΔH .
4. Vérifier le principe d'équivalence.

Données : $R = 0,082 \text{ l atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $\gamma = 1,4$

Solution :

1. Pour la détermination des paramètres P , T et V en générale on utilise la loi des gaz parfait pour chaque état :

Pour la État 1 on a $T_1=273\text{k}$, $P_1=1 \text{ atm}$ alors on déduit la valeur de V_1 on utilise la loi des gaz

$$\text{parfait a l'état 1 : } V_1 = \frac{nRT_1}{P_1} = \frac{1.0,082.273}{1} = 22,38\text{l}$$

Pour l'état 2 on a $T_2 = 273\text{k}$ (transformation isotherme entre état1 et 2), $V_2=6,2 \text{ l}$ alors on

$$\text{déduit la valeur de } P_2 \text{ qui sera : } P_2 = \frac{nRT_2}{V_2} = \frac{1.0,082.273}{6,2} = 3,6 \text{ atm}$$

Pour l'état 3 on a $V_3 = V_2=6,2 \text{ l}$ (transformation isochore entre état2 et 3), $P_3=4,6 \text{ atm}$,

$$\text{Alors on déduit la valeur de } T_3 \text{ qui sera : } T_3 = \frac{V_3 P_3}{nR} = \frac{4,6.6,2}{1.0,082} = 347,8 \text{ K}$$

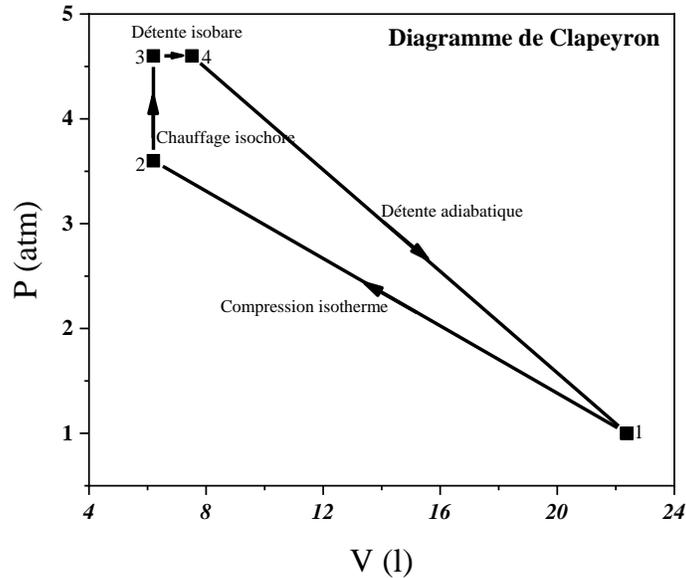
Pour l'état 4 on a deux inconnus alors on utilise la loi spécifique pour une transformation adiabatique entre l'état 4 et 1 alors on aura : $P_4 V_4^\gamma = P_1 V_1^\gamma$ à partir de cette relation on tire la

$$\text{valeur de } V_3 \text{ qui sera : } V_4 = \left(\frac{P_1}{P_4}\right)^{\frac{1}{\gamma}} \cdot V_1 = \left(\frac{1}{4,6}\right)^{\frac{1}{1,4}} \cdot 22,38 = 7,52\text{l}$$

Pour la détermination de la valeur de T_4 on applique la loi des gaz parfait et on trouve :

$$T_4 = \frac{V_4 P_4}{nR} = \frac{4,6,7,5}{1,0,082} = 420,73 \text{ K}$$

2. Représentation graphique du diagramme de Clapeyron (P , V) :



3. Calcule de W , Q , ΔU et ΔH pour chaque transformation ainsi que pour le cycle :

✓ Transformation: $1 \rightarrow 2$ (compression isotherme) on a :

$\Delta U = 0$, $\Delta H = 0$ (Puisqu'il n'y a pas de variation de température)

$$\Delta U_{1-2} = 0 = W_{1-2} + Q_{1-2} \quad \text{Alors} \quad Q_{1-2} = -W_{1-2}$$

$$\text{Or } W_{1-2} = nRT \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) = 1 \cdot (8,314) \cdot 273 \cdot \ln\left(\frac{22,38}{6,2}\right) = 2913,45 \text{ J}$$

$$\text{Donc } Q_{1-2} = -2913,45 \text{ J}$$

✓ Transformation: $2 \rightarrow 3$ (échauffement isochores) on a :

$\Delta W = 0$ (Puisqu'il n'y a pas de variation de volume)

$$Q_{2-3} = \Delta U_{2-3} = nC_v(T_3 - T_2)$$

On cherche C_v , on a $C_p - C_v = R$ et d'après la deuxième relation : $\frac{C_p}{C_v} = \gamma$ on tire la valeur de

$$C_v \text{ qui sera : } C_v = \frac{R}{\gamma - 1} = \frac{8,314}{1,4 - 1} = 20,785 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ et on tire } C_p \text{ qui sera}$$

$$C_p = \gamma C_v = 1,4 \cdot 20,785 = 29,099 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$Q_{2-3} = \Delta U_{2-3} = 1 \cdot (20,785) \cdot (347,8 - 273) = 1554,718 \text{ J}$$

$$\Delta H_{2-3} = nC_p(T_3 - T_2) = \gamma \Delta U_{2-3} = 1,4 \cdot (1554,718) = 2176,6052 \text{ J}$$

✓ *Transformation: 3 → 4 (Détente isobare) on a:*

$$W_{3-4} = - \int_{V_3}^{V_4} P dV = P(V_3 - V_4) = 4,6 \cdot (1,013 \cdot 10^5)(6,4 - 7,52) \cdot 10^{-3} = -615,0936 \text{ j}$$

$$\Delta U_{3-4} = nC_v(T_4 - T_3) = 1 \cdot (20,785) \cdot (420,73 - 347,8) = 1515,85 \text{ j}$$

$$Q_{3-4} = \Delta H_{3-4} = nC_p(T_4 - T_3) = 1 \cdot (29,099)(420,73 - 347,8) = 2122,19 \text{ j}$$

✓ *Transformation: 4 → 1 (Détente adiabatique) on a: $Q_{2-3} = 0$*

$$\Delta U_{4-1} = W_{4-1} = nC_v(T_1 - T_4)$$

$$\Delta U_{4-1} = W_{4-1} = 1 \cdot (20,785) \cdot (273 - 420,73) = -3070,568 \text{ j}$$

$$\Delta H_{4-1} = nC_p(T_4 - T_1) = 1 \cdot (29,099)(273 - 420,73) = -4298,7952 \text{ j}$$

✓ *Pour le cycle:*

Le travail du cycle W_{cycle} c'est la somme des travaux de chaque transformation :

$$\begin{aligned} W_{\text{cycle}} &= W_{1-2} + W_{2-3} + W_{3-4} + W_{4-1} = 2913,45 + 0 - 615,0936 - 3070,568 \\ &= -772,2116 \text{ j} \end{aligned}$$

La chaleur du cycle :

$$Q_{\text{cycle}} = Q_{1-2} + Q_{2-3} + Q_{3-4} + Q_{4-1} = 772,2116 \text{ j}$$

L'énergie du cycle : d'après le premier principe de la thermodynamique, L'énergie du cycle est nul

alors on va vérifier :

$$\Delta U_{\text{cycle}} = \Delta U_{1-2} + \Delta U_{2-3} + \Delta U_{3-4} + \Delta U_{4-1} = 1554,718 + 1515,85 - 3070,568 = 0$$

Pour l'enthalpie du cycle :

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{cycle}} &= \Delta H_{1-2} + \Delta H_{2-3} + \Delta H_{3-1} + \Delta H_{4-1} \\ &= 0 + 2176,605 + 2 \cdot 2122,19 - 4298,7952 = 0 \end{aligned}$$

D'après ces résultats on dit que le premier principe de thermodynamique est vérifié.

Exercice N°3 :

On fait subir à une mole d'un gaz parfait, le cycle de Carnot qui se compose de quatre transformations suivantes :

- ✓ Deux transformations isothermes réversibles : AB (compression) et CD (détente) au contact des sources froide à 278°C ($T_A=T_B=T_1=551\text{K}$) et chaude à 727°C ($T_C=T_D=T_2=1000\text{K}$).
 - ✓ Deux transformations adiabatiques réversibles : BC (compression) et DA (détente).
1. Calculer les grandeurs P et V des quatre états A, B, C et D du cycle.
 2. Calculer (en Joule) Q , W , ΔU et ΔH des quatre transformations.
 3. Vérifier le principe d'équivalence.
 4. Calculer le rendement de ce cycle.

Données : $P_A=3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, $3V_B = 2V_A$, $R=8,314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\gamma=1,4$.

Solution :

1. Détermination des paramètres P , T et V pour chaque état (A, B, C et D) :

✓ Pour l'état A on a $T_A=551\text{K}$, $P_A=3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ alors on déduit la valeur de V_A on utilise la loi des gaz parfait à l'état A : $V_A = \frac{nRT_A}{P_A} = \frac{1 \cdot (8,314) \cdot 551}{3 \cdot 10^5} = 0,01527 \text{ m}^3$

✓ Pour l'état B on a $T_B=551\text{K}$ (transformation isotherme entre état 1 et 2), On a aussi d'après les données de cette exercice $3V_B = 2V_A$ Alors on déduit la valeur de V_B qui sera :

$V_B = \frac{2}{3}V_A = 0,01018 \text{ m}^3$, pour la détermination de P_B on utilise la loi des gaz parfait et

on trouve : $P_B = \frac{nRT_B}{V_B} = \frac{1 \cdot (8,314) \cdot 551}{0,01018} = 4,5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

✓ Pour l'état C on $T_C=1000 \text{ K}$, on voit clairement qu'on a deux inconnus alors on utilise la loi spécifique pour une transformation adiabatique entre les états B et C alors on aura :

$P_B V_B^\gamma = P_C V_C^\gamma$ À partir de cette relation on tire une autre relation qui sera en fonction de températures et des volumes (on a d'après la loi des gaz parfaits $P_B = \frac{nRT_B}{V_B}$ Et $P_C = \frac{nRT_C}{V_C}$

On remplace dans l'équation précédente est on trouve : $T_B V_B^{\gamma-1} = T_C V_C^{\gamma-1}$ Alors on tire V_C

qui sera : $V_C = \left(\frac{T_B}{T_C}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \times V_B = 0,00229 \text{ m}^3$. Ensuite on utilise la loi des gaz parfait et on

déduit la valeur de P_C qui sera : $P_B = \frac{nRT_C}{V_C} = \frac{1 \cdot (8,314) \cdot 1000}{0,00229} = 36,3 \cdot 10^5 \text{ P}$

- ✓ Pour l'état D on a $T_D = 1000\text{K}$, pour la détermination de la pression ainsi que le volume pour cet état on procède de même manière avec l'état C, c'est-à-dire on utilise la loi spécifique pour des transformations adiabatiques entre les états D et A et on aura :

$V_D = \left(\frac{T_A}{T_D}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \times V_A = 0,00344 \text{ m}^3$, Pour la pression on trouve :

$$P_D = \frac{nRT_D}{V_D} = \frac{1 \cdot (8,314) \cdot 1000}{0,00344} = 24,16 \cdot 10^5 \text{ P}$$

2. Calcul de Q , W , ΔU et ΔH pour les quatre transformations.

- ✓ **Transformation: A → B (compression isotherme)** alors on a :

$\Delta U_{A-B} = 0$, $\Delta H_{A-B} = 0$ (Puisqu'il n'y a pas de variation de température)

$$\Delta U_{A-B} = 0 = W_{A-B} + Q_{A-B} \quad \text{Alors} \quad Q_{A-B} = -W_{A-B}$$

$$\text{Avec } W_{A-B} = nRT \ln\left(\frac{V_A}{V_B}\right) = 1 \cdot (8,314) \cdot 551 \cdot \ln\left(\frac{0,01527}{0,01018}\right) = 1857,44 \text{ j}$$

$$\text{Donc } Q_{A-B} = -1857,44 \text{ j}$$

- ✓ **Transformation: B → C (Compression adiabatique)** On a : $Q_{B-C} = 0$

$$\Delta U_{B-C} = W_{B-C} = nC_V(T_C - T_B)$$

On cherche d'abord le C_V , on a $C_P - C_V = R$ et d'après la deuxième relation : $\frac{C_P}{C_V} = \gamma$ on

tire la valeur de C_V qui sera : $C_V = \frac{R}{\gamma-1} = \frac{8,314}{1,4-1} = 20,785 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ et on tire C_P qui sera

$$C_P = \gamma C_V = 1,4 \cdot 20,785 = 29,099 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

On remplace dans la relation du travail et l'énergie et on trouve :

$$\Delta U_{B-C} = W_{B-C} = 1 \cdot (20,785) \cdot (1000 - 551) = 9332,46 \text{ j}$$

$$\Delta H_{B-C} = nC_P(T_C - T_B) = 1 \cdot (29,099) \cdot (1000 - 551) = 13065,451 \text{ j}$$

- ✓ **Transformation: C → D (Détente isotherme)** on a :

$\Delta U_{C-D} = 0$, $\Delta H_{C-D} = 0$ (Puisqu'il n'y a pas de variation de température)

$$\Delta U_{C-D} = 0 = W_{C-D} + Q_{C-D} \quad \text{Alors} \quad Q_{C-D} = -W_{C-D}$$

$$\text{Avec } W_{C-D} = nRT \ln\left(\frac{V_C}{V_D}\right) = 1. (8,314). 1000. \ln\left(\frac{0,00229}{0,00344}\right) = -3383,13 \text{ j}$$

$$\text{Donc } Q_{C-D} = 3383,13 \text{ j}$$

✓ **Transformation: D → A (Compression adiabatique)** alors on a: $Q_{D-A} = 0$

$$\Delta U_{D-A} = W_{D-A} = nC_V(T_A - T_D)$$

$$\Delta U_{D-A} = W_{D-A} = 1. (20,785). (551 - 1000) = -9332,46 \text{ j}$$

$$\Delta H_{D-A} = nC_p(T_A - T_D) = 1. (29,099)(551 - 1000) = -13065,451 \text{ j}$$

✓ **Pour le cycle:**

Le travail du cycle W_{cycle} c'est la somme des travaux de chaque transformation :

$$\begin{aligned} W_{\text{cycle}} &= W_{1-2} + W_{2-3} + W_{3-4} + W_{4-1} \\ &= 1857,44 + 9332,46 - 3383,13 - 9332,46 = -1525,56 \text{ j} \end{aligned}$$

La chaleur du cycle :

$$Q_{\text{cycle}} = Q_{1-2} + Q_{2-3} + Q_{3-4} + Q_{4-1} = -1857,44 + 3383,13 = 1525,56 \text{ j}$$

L'énergie du cycle : d'après le premier principe de la thermodynamique, L'énergie du cycle est nul alors on va vérifier :

$$\Delta U_{\text{cycle}} = \Delta U_{1-2} + \Delta U_{2-3} + \Delta U_{3-4} + \Delta U_{4-1} = 0 + 9332,46 + 0 - 9332,46 = 0$$

Pour l'enthalpie du cycle :

$$\Delta H_{\text{cycle}} = \Delta H_{1-2} + \Delta H_{2-3} + \Delta H_{3-4} + \Delta H_{4-1} = 0 + 13065,451 + 0 - 13065,451 = 0$$

D'après ces résultats on dit que le premier principe de thermodynamique est vérifié.

Chapitre III : Application du premier principe de la thermodynamique à la thermochimie

III. 1 Introduction :	38
III.1 Chaleur de réaction :	38
a. État standard :	39
b. L'enthalpie standard de formation :	39
c. Énergie (ou enthalpie) de liaison :	40
d. Le cycle de Hess :	40
e. Loi de Hess :	42
f. Chaleur d'une réaction chimique a une température T :	43
III.3 Exercices d'applications :	50

Chapitre III : Application du premier principe de la thermodynamique à la thermochimie

III. 1 Introduction :

La thermochimie est l'application du premier principe aux réactions chimiques isothermes et isobares. Le fondement de la thermochimie est l'équation $Q_p = \Delta H$, qui fournit une fonction d'état mesurable expérimentalement, reliée à l'énergie du système. Elle étudie la capacité qu'ont les molécules d'emmagasiner de l'énergie et de l'échanger avec d'autres molécules dans les processus physiques, ainsi que la production ou l'absorption d'énergie au cours des réactions physiques et chimiques.

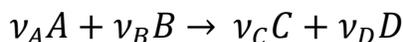
III.1 Chaleur de réaction :

Étude de la chaleur mise en jeu lors de réactions chimiques... mais pourquoi ???

Cela permet d'indiquer;

- ✓ Si une réaction est possible ou non (endothermique \approx difficile à réaliser);
- ✓ La quantité d'énergie dont on dispose lors d'une réaction exothermique;
- ✓ La quantité d'énergie à fournir pour une réaction endothermique.

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



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

$$Q_P = \Delta H_R$$

Généralement, les réactions chimiques sont réalisées à $P = \text{cste}$ et la chaleur de réaction c'est ΔH_R

Remarques :

- ✓ Si $\Delta H_R > 0$, alors $Q_p > 0$ et la réaction est endothermique.
- ✓ Si $\Delta H_R < 0$, alors $Q_p < 0$ et la réaction est exothermique.
- ✓ Si $\Delta H_R = 0$, alors $Q_p = 0$ et la réaction est athermique.

La chaleur associée à une réaction chimique se déroulant à température constante correspondait

- ✓ Soit à la variation d'énergie interne si la transformation s'effectuait à volume constant

✓ Soit à la variation d'enthalpie si la transformation était effectuée à pression constante.

Le but de ce chapitre est de pouvoir calculer la chaleur fournie à un système dans lequel se produit une transformation. La majorité des réactions chimiques se déroulant à pression constante, il apparaît surtout important de savoir calculer les variations d'enthalpie associées à ces réactions.

a. État standard :

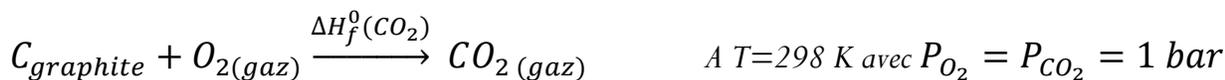
Les grandeurs de réaction sont définies pour une température et une pression donnée. Il est nécessaire de choisir un état de référence pour toutes les réactions. On le nomme état standard qui correspond à l'état physique dans lequel le réactif ou le produit est à l'état le plus stable, sous une pression de 1 atm et une température envisagée (Température standard notée $T_0 = 298 \text{ K}$).

Enfin, on appelle chaleur de réaction la variation d'enthalpie lors d'une réaction. À l'état standard,

$$Q = Q_P = \Delta H = \Delta H_R^0$$

b. L'enthalpie standard de formation (ΔH_f^0) :

Par définition, l'enthalpie de formation d'un composé est l'enthalpie accompagnant la formation de ce composé à partir de ses éléments constituants (corps simples). Dans les conditions standards, on définit « l'enthalpie standard de formation » qui correspond à la l'enthalpie de la synthèse de ce composé à partir des corps simples, pris à l'état standard.



Remarque :

L'enthalpie standard de formation d'un corps pur (corps simple) sous sa forme la plus stable est nulle.

Exemples :

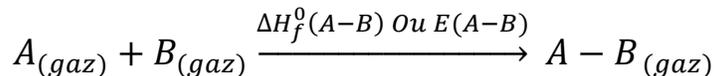
$$\Delta H_f^0(O_2)=0 \quad \Delta H_f^0(H_2)=0 \quad \Delta H_f^0(Cl_2)=0$$

c. Énergie (ou enthalpie) de liaison :

L'énergie interne de liaison et l'enthalpie de liaison sont définies comme étant l'énergie interne et l'enthalpie libérée lors de la formation d'un produit gazeux dans les conditions standard à partir d'atomes eux-mêmes pris à l'état gazeux.

Nous pourrions considérer :

- ✓ L'énergie interne de liaison si la transformation est à volume constant ;
- ✓ L'enthalpie de liaison si la transformation est à pression constante.



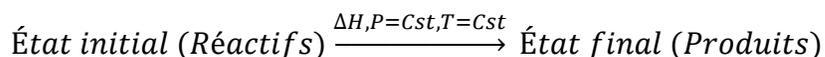
$\Delta H_f^0(A-B)$ ou $E(A-B)$: Elle correspond à la variation d'enthalpie ou d'énergie nécessaire pour former la liaison A-B.

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

$$\Delta H_{Dissociation}(A - B) = -\Delta H_{formation}^0(A - B)$$

d. Le cycle de Hess :

Considérons la réaction suivante :

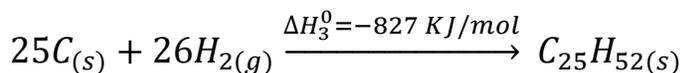
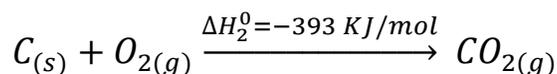
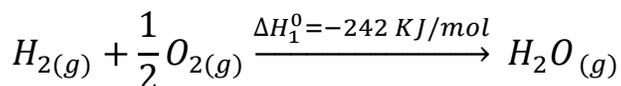


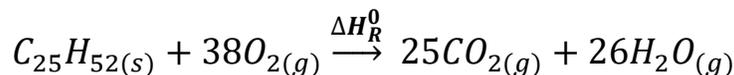
Étant donné que ΔH ne dépend pas du chemin suivi, il est possible de décomposer cette réaction en plusieurs réactions dont on connaît les ΔH , même si cette décomposition est fictive et qu'elle ne correspond pas à la réalité. C'est la construction du cycle de Hess avec $\Delta H_R = \sum \Delta H_i$

Afin de comprendre sa on suit l'exemple suivant :

Exemple :

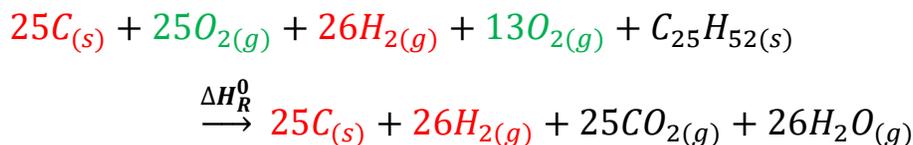
A l'aide des réactions intermédiaires suivantes (qu'on connaît les ΔH_R), calculez l'enthalpie de la combustion complète de la cire à chandelle $C_{25}H_{52}$. L'eau formée est à l'état gazeux



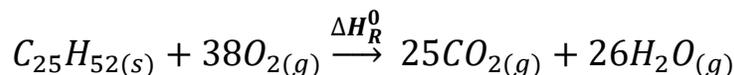


Afin de calculer l'enthalpie ΔH_R^0 de cette réaction on combine entre les trois premières réactions, les quels on connaît leurs ΔH , avec la manière suivante :

On commence par le premier composé $C_{25}H_{52(s)}$ il est dans les produits de la troisième réaction et nous on veut qu'il soit dans les réactifs alors on multiplie la 3^{ème} réaction par (-1) (c'est-à-dire on va renverser la réaction les produits devient des réactifs les réactifs devient des produits), ensuite on a besoin de $26H_2O_{(g)}$ et $25CO_{2(g)}$ dans les produits de la réaction et ils sont dans la 1^{ère} et la 2^{ème} réaction (pour avoir 26 H_2O on multiplie la 1^{ère} réaction par 26 et pour avoir 25 CO_2 on multiplie la 2^{ème} réaction par 25) et on aura la réaction suivante :



Après simplification (les éléments qui se trouvent dans des réactifs et dans des produits ils vont être simplifier ceux qui sont en rouge) on aura la réaction suivante :



C'est la réaction qu'on cherche.

La combinaison qu'on a utilisée pour avoir la réaction qu'on cherche c'est :

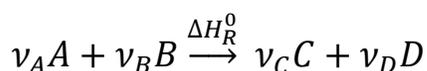
((1^{ère} réaction) *26) + ((2^{ème} réaction) *25) - (3^{ème} réaction) alors le :

$$\Delta H_R = 26\Delta H_1^0 + 25\Delta H_2^0 - \Delta H_3^0 = 26(-242) + 25(-393) + 827 = -15290 \text{ KJ}$$

Remarque : Lorsqu'on combine entre les réactions intermédiaires il faut qu'on trouve exactement la réaction recherché (c'est-à-dire il n'y aura pas d'autre élément qui reste ou bien ils ont des coefficients stœchiométriques différents avec ceux de la réaction recherché).

e. Loi de Hess :

On considère la réaction suivante :



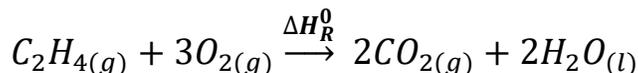
La variation de l'enthalpie standard d'une réaction est égale à la somme des variations d'enthalpie standard de formation des produits moins la somme des enthalpie standard de formation des réactifs.

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

$$\Delta H_R = v_C \Delta H_f(C) + v_D \Delta H_f(D) - v_A \Delta H_f(A) - v_B \Delta H_f(B)$$

Exemples:

Calculer l'enthalpie ΔH_R de la réaction suivante :



Données : $\Delta H_f^0(H_2O(g)) = -241,8 \text{ KJ.mol}^{-1}$; $\Delta H_f^0(CO_2(g)) = -393,5 \text{ KJ.mol}^{-1}$;

$$\Delta H_f^0(C_2H_4) = -52,4 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

On applique la loi de Hess on trouve :

$$\Delta H_R = 2\Delta H_f(CO_2) + 2\Delta H_f(H_2O) - \Delta H_f(C_2H_4) - 3\Delta H_f(O_2)$$

Et comme O_2 est élément simple alors son enthalpie de formation est nul $\Delta H_f(O_2) = 0$

Donc on aura :

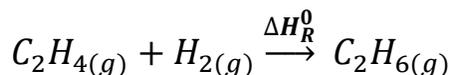
$$\Delta H_R = 2\Delta H_f(CO_2) + 2\Delta H_f(H_2O) - \Delta H_f(C_2H_4) = -1218,2 \text{ KJ}$$

Remarque : la loi de Hess elle aussi valable pour les énergies (enthalpies) de liaisons, c'est-à-dire la variation de l'enthalpie standard d'une réaction est égale à la somme des enthalpies standard de formation des liaisons des produits moins la somme des enthalpies standard de formation des liaisons des réactifs.

$$\Delta H_R = \sum v_i \Delta H_{\text{Liaisons}}(\text{Produits}) - \sum v_j \Delta H_{\text{Liaisons}}(\text{Réactifs})$$

Exemple des enthalpies de liaison:

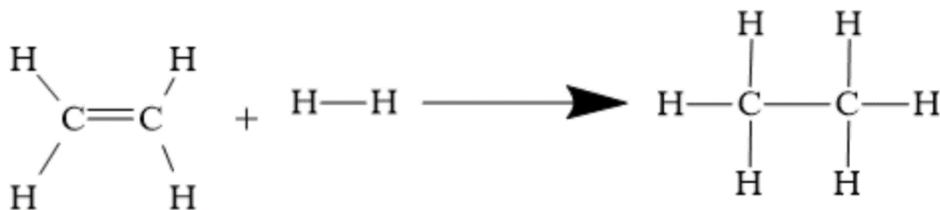
Calculer l'enthalpie ΔH_R de la réaction suivante :



Données : $\Delta H_{(C-C)}^0 = -263,3 \text{ KJ.mol}^{-1}$, $\Delta H_{(C=C)}^0 = -611,8 \text{ KJ.mol}^{-1}$

$\Delta H_{(H-H)}^0 = -436 \text{ KJ.mol}^{-1}$ Et $\Delta H_{(C-H)}^0 = -413,8 \text{ KJ.mol}^{-1}$

Pour résoudre cette question et pour ne pas faire d'erreurs de préférence vous écrivez cette réaction avec des formules détaillées :



On utilise la loi de Hess et surtout il faut compter le nombre de liaisons :

$$\Delta H_R = \sum v_i \Delta H_{\text{Liaisons}}(\text{Produits}) - \sum v_j \Delta H_{\text{Liaisons}}(\text{Réactifs})$$

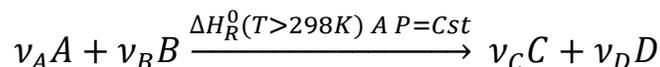
$$\Delta H_R = 6\Delta H_{(\text{C}-\text{H})}^0 + \Delta H_{(\text{C}-\text{C})}^0 - 4\Delta H_{(\text{C}-\text{H})}^0 - \Delta H_{(\text{C}=\text{C})}^0 - \Delta H_{(\text{H}-\text{H})}^0$$

Après simplification on trouve :

$$\Delta H_R = 2\Delta H_{(\text{C}-\text{H})}^0 + \Delta H_{(\text{C}-\text{C})}^0 - \Delta H_{(\text{C}=\text{C})}^0 - \Delta H_{(\text{H}-\text{H})}^0 = -43,1 \text{ KJ}$$

f. Chaleur d'une réaction chimique à une température T :

Soit la réaction chimique suivante à une T :

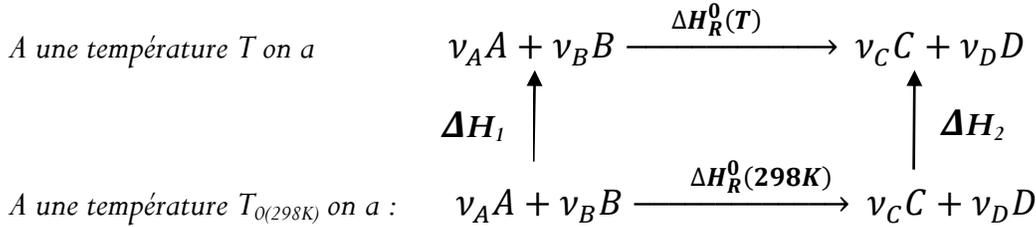


Supposons qu'on connaît la chaleur de cette réaction à une température T_0 (298 K). Pour déterminer ΔH_R de cette réaction à une température T on peut imaginer 2 processus :

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

Le processus indirect :

- ✓ On fait passer la température des réactifs de T_0 à T.
- ✓ On effectue la réaction à T_0 .
- ✓ On fait passer la température des produits de T_0 à T.



D'après ce cycle de Hess on trouve que $\Delta H_T = \Delta H_{(298K)} + \Delta H_2 - \Delta H_1$

$$\Delta H_1 = \int_{298}^T v_A C_P(A) dT + \int_{298}^T v_B C_P(B) dT$$

$$\Delta H_2 = \int_{298}^T v_C C_P(C) dT + \int_{298}^T v_D C_P(D) dT$$

$$\Delta H_{R(T)} = \Delta H_{R(298)} + \int_{298}^T [v_C C_P(C) + v_D C_P(D)] dT - \int_{298}^T [v_A C_P(A) + v_B C_P(B)] dT$$

$$\Delta H_{R(T)} = \Delta H_{R(298)} + \int_{298}^T \sum C_P(\text{Produits}) dT - \int_{298}^T \sum C_P(\text{Réactifs}) dT$$

On pose $\sum C_P(\text{Produits}) - \sum C_P(\text{Réactifs}) = \Delta n C_P$

Alors la première relation de Kirchoof elle sécris sous la forme suivante :

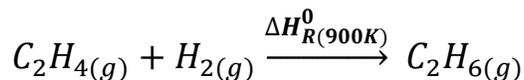
$$\Delta H_{R(T)} = \Delta H_{R(298)} + \int_{298}^T \Delta n C_P dT$$

Si la réaction elle se déroule a un volume constant alors on utilise la deuxième relation de Kirchoof qui s'ecris se la forme suivante :

$$\Delta U_{R(T)} = \Delta U_{R(298)} + \int_{298}^T \Delta n C_V dT$$

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

Exemple d'application sans changement d'état physique:



Calculer $\Delta H_R^0(900K)$ sachant que $\Delta H_R^0(298K) = -137,2 \text{ kJ}$ et les C_p sont :

$$C_p(C_2H_4) = 42,9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, C_p(C_2H_6) = 52,5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, C_p(H_2) = 28,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Pour résoudre cet exercice on voit que tous les réactifs et produits sont à l'état gazeux alors il n'y aura pas de changement de l'état physique alors on applique directement la loi de Kirchhoff qui sera :

$$\Delta H_R(900K) = \Delta H_R(298) + \int_{298}^{900} \Delta n C_p dT$$

Calcul de $\Delta n C_p$:

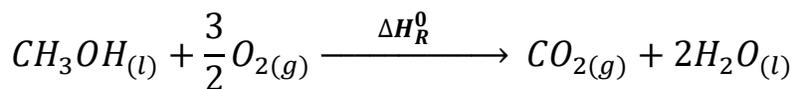
$$\Delta n C_p = \sum C_p(\text{Produits}) - \sum C_p(\text{Réactifs}) = C_p(C_2H_6) - C_p(C_2H_4) - C_p(H_2) = -19,2 \text{ JK}^{-1}$$

On remplace dans la relation de Kirchhoff et on trouve :

$$\Delta H_R(900K) = -137,2 + \int_{298}^{900} (-19,2 \cdot 10^{-3}) dT = -137,2 - (19,2 \cdot 10^{-3})(900 - 298) = -148,76 \text{ KJ}$$

Exemple de calcul de ΔH d'une réaction dans le cas de changement d'état physique

Exemple : La combustion totale d'une mole de méthanol liquide dans les conditions standards de pression et de température, libère 725,2 kJ selon la réaction suivante:



1. Calculer l'enthalpie molaire standard de formation du méthanol liquide.

On donne les enthalpies molaires standards de formations de $H_2O(l)$ et de $CO_2(g)$.

$$\Delta H_f^{\circ}, 298 (H_2O, l) = -285,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^{\circ}, 298 (CO_2, g) = -393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2. Calculer l'enthalpie de cette réaction à 60°C .
3. Calculer la chaleur de cette réaction à 127°C et à pression d'une atmosphère sachant qu'à cette pression, le méthanol bout à $64,5^\circ\text{C}$ et l'eau à 100°C et que les chaleurs de vaporisations sont :

$$\Delta H_{\text{vap}, 373}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, l) = 44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{vap}, 337,5}^{\circ}(\text{CH}_3\text{OH}, l) = 35,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

On donne les chaleurs molaires à pression constante:

$$C_p(\text{H}_2\text{O}, l) = 75,2 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$C_p(\text{H}_2\text{O}, g) = 38,2 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$C_p(\text{CH}_3\text{OH}, l) = 81,6 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$C_p(\text{CH}_3\text{OH}, g) = 53,5 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$C_p(\text{O}_2, g) = 34,7 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$C_p(\text{CO}_2, g) = 36,4 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Solution:

1. Calcul de l'enthalpie molaire standard de formation du méthanol liquide :

Pour répondre à cette question on utilise la première loi de Hess et on trouve :

$$\Delta H_{R(298)} = \sum v_i \Delta H_f(\text{Produits}) - \sum v_j \Delta H_f(\text{Réactifs})$$

$$\Delta H_{R(298)} = \Delta H_f(\text{CO}_2) + 2\Delta H_f(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f(\text{CH}_3\text{OH})_{(l)} - \frac{3}{2}\Delta H_f(\text{O}_2)$$

Comme $\Delta H_f(\text{O}_2) = 0$ (c'est élément simple) alors :

$$\Delta H_f(\text{CH}_3\text{OH})_{(l)} = 2\Delta H_f(\text{CO}_2) + 2\Delta H_f(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f(\text{CH}_3\text{OH})_{(l)} - \Delta H_{R(298)}$$

$$\Delta H_f(\text{CH}_3\text{OH})_{(l)} = -238,7 \text{ KJ}$$

2. Calcul de l'enthalpie de cette réaction à 60°C. on remarque qu'à cette température il n'y aura pas de changement de l'état physique alors on applique directement la loi de Kirchhoff pour répondre à cette question et on aura :

$$\Delta H_{R(333)} = \Delta H_{R(298)} + \int_{298}^{333} \Delta n C_p dT$$

$$\Delta n C_p = \sum C_p(\text{Produits}) - \sum C_p(\text{Réactifs})$$

$$= C_p(\text{CO}_2(g)) + 2C_p(\text{H}_2\text{O}(l)) - C_p(\text{CH}_3\text{OH}(l)) - \frac{3}{2}C_p(\text{O}_2(g)) = 54,25 \text{ J K}^{-1}$$

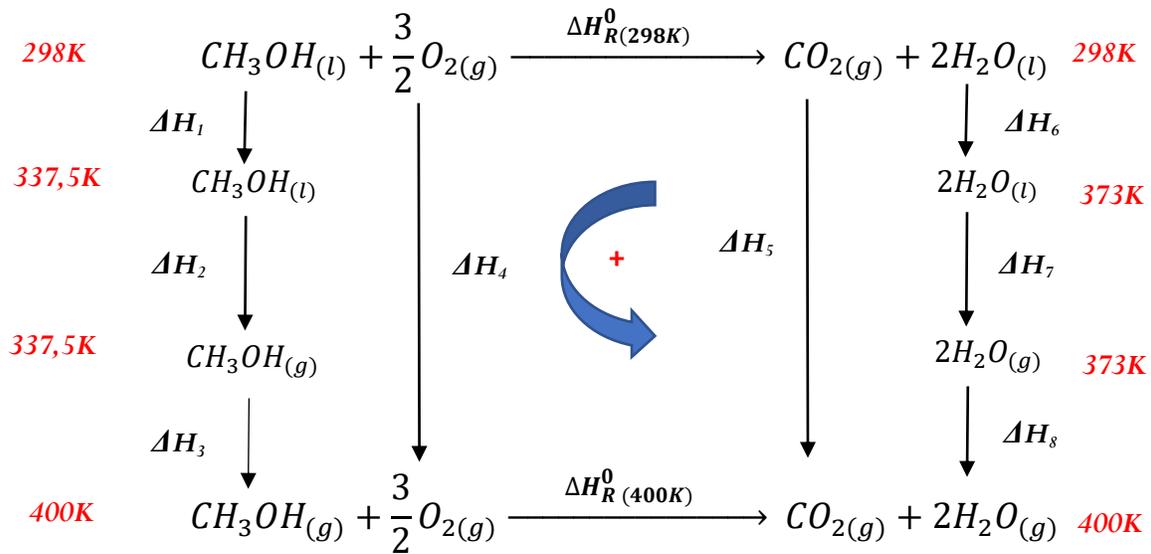
On remplace dans la relation précédente et on trouve :

$$\Delta H_{R(333K)} = -725,2 + (54,25 \cdot 10^{-3})(333 - 298) = -723,34 \text{ KJ}$$

3. Calculer la chaleur de cette réaction à 127°C, sachant qu'à cette pression, le méthanol bout à 64,5°C et l'eau à 100°C.

On remarque qu'à cette température on dépasse les températures de vaporisation de l'eau et le méthanol c'est-à-dire il y a des changements de l'état physique d'un réactif et d'un produit alors pour répondre à cette question on utilise la méthode de cycle.

La méthode du cycle de Hess elle est comme suite :



D'après ce cycle de Hess on va déduire l'enthalpie de cette réaction à la température demandée.

Remarque : les flèches qui se dirigent dans la direction qu'on a choisie ont le signe positif et les autres ont le signe négatif.

La somme des enthalpies de ce cycle est égale à zéro : $\sum \Delta H_i = 0$ Donc on aura :

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_{R(400K)} - \Delta H_5 - \Delta H_6 - \Delta H_7 - \Delta H_8 - \Delta H_{R(298K)} = 0$$

D'après cette relation on tire $\Delta H_{R(400K)}$ qui sera :

$$\Delta H_{R(400K)} = \Delta H_{R(298K)} + \Delta H_5 + \Delta H_6 + \Delta H_7 + \Delta H_8 - \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$$

Calcul des ΔH_i :

ΔH_1 Représente l'enthalpie due au réchauffement de méthanol liquide de la température standard jusqu'à la température de vaporisation (juste avec son évaporation c'est-à-dire le méthanol il est toujours à l'état liquide)

$$\Delta H_1 = \int_{298}^{337,5} C_{P(CH_3OH)(l)} dT = C_{P(CH_3OH)(l)} (337,5 - 298) = 3223,2J = 3,2KJ$$

ΔH_2 Représente l'enthalpie due au changement de phase du méthanol de l'état liquide à l'état gaz avec :

$$\Delta H_2 = n\Delta H_{vap(CH_3OH)} = 35400J = 35,4KJ$$

ΔH_3 Représente l'enthalpie due au réchauffement de méthanol gazeux de la température vaporisation (337,5K) jusqu'à la température finale (400K)

$$\Delta H_3 = \int_{337,5}^{400} C_{P(CH_3OH)(g)} dT = C_{P(CH_3OH)(g)} (400 - 337,5) = 3343,75J = 3,34KJ$$

ΔH_4 Représente l'enthalpie due au réchauffement de l'oxygène gazeux de la température standard (298K) jusqu'à la température finale (400K)

$$\Delta H_4 = \int_{298}^{400} C_{P(O_2)(g)} dT = C_{P(O_2)(g)} (400 - 298) = 5309,1J = 5,3KJ$$

ΔH_5 Représente l'enthalpie due au réchauffement de CO_2 gazeux de la température standard (298K) jusqu'à la température finale (400K).

$$\Delta H_5 = \int_{298}^{400} C_{P(CO_2)(g)} dT = C_{P(CO_2)(g)} (400 - 298) = 3712,8J = 3,71KJ$$

ΔH_6 Représente l'enthalpie due au réchauffement de l'eau liquide de la température standard (298) jusqu'à la température de vaporisation (373K) (juste avec son évaporation c'est-à-dire l'eau il est toujours à l'état liquide)

$$\Delta H_6 = \int_{298}^{373} C_{P(H_2O)(l)} dT = C_{P(H_2O)(l)} (373 - 298) = 11280J = 11,2KJ$$

ΔH_7 Représente l'enthalpie due au changement de phase de l'eau de l'état liquide à l'état gaz avec :

$$\Delta H_7 = n\Delta H_{vap(H_2O)} = 2,44 \cdot 10^3 = 88000J = 88KJ$$

ΔH_8 Représente l'enthalpie due au réchauffement d'eau gazeux de la température vaporisation (373K) jusqu'à la température finale (400K)

$$\Delta H_8 = \int_{373}^{400} C_{P(H_2O)(g)} dT = C_{P(H_2O)(g)}(400 - 373) = 2062,8J = 2,06KJ$$

On remplace dans la relation de $\Delta H_{R(400K)}$ et on trouve :

$$\Delta H_{R(400K)} = -667420,45J = \mathbf{-667,42KJ}$$

✓ Calculer la chaleur de cette réaction à $T_2 = 400K$ on utilisons la méthode de Kirchhoff :

$$\begin{aligned} \Delta H_{R(398K)} = \Delta H_{R(298)} + \int_{298}^{337} \Delta n C_P dT + \Delta H_{vap(CH_3OH)} + \int_{337}^{373} \Delta n C'_P dT + \Delta H_{vap(H_2O)} \\ + \int_{373}^{400} \Delta n C''_P dT \end{aligned}$$

Avec

$$\Delta n C_P = C_{P(CO_2)(g)} + 2C_{P(H_2O)(l)} - C_{P(CH_3OH)(l)} - \frac{3}{2}C_{P(O_2)(g)} = 53,15JK^{-1}$$

$$\Delta n C'_P = C_{P(CO_2)(g)} + 2C_{P(H_2O)(l)} - C_{P(CH_3OH)(g)} - \frac{3}{2}C_{P(O_2)(g)} = 81,25JK^{-1}$$

$$\Delta n C''_P = C_{P(CO_2)(g)} + 2C_{P(H_2O)(g)} - C_{P(CH_3OH)(g)} - \frac{3}{2}C_{P(O_2)(g)} = 7,25JK^{-1}$$

On remplace dans la relation de Kirchhoff et on trouve :

$$\begin{aligned} \Delta H_{R(398K)} = \Delta H_{R(298)} + 53,15(337,5 - 298)10^{-3} + \Delta H_{vap(CH_3OH)} \\ + 81,25(373 - 337,5)10^{-3} + 2\Delta H_{vap(H_2O)} + 7,25(400 - 373)10^{-3} \end{aligned}$$

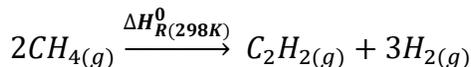
On trouve le même résultat avec celui qu'on a trouvé avec la méthode de cycle

$$\Delta H_{R(400K)} = \mathbf{-667,42KJ}$$

III.3 Exercices d'applications :

Exercice N°1 :

Actuellement, l'acétylène de formule $C_2H_2(gaz)$ est produit par pyrolyse du méthane, principal constituant du gaz naturel selon la réaction :



1. Déterminer l'enthalpie de la réaction à 298K
2. La réaction est-elle endothermique ou exothermique
3. Déterminer l'enthalpie standard de la réaction à 500 K .

Données :

	$CH_4(g)$	$C_2H_2(g)$	$H_2(g)$
$\Delta H_f^{(298K)}$ En $KJmol^{-1}$	-74,6	227,4	0
C_p ($J K^{-1} mol^{-1}$)	35,31	43,93	28,82

Solution :

1. Détermination de l'enthalpie de la réaction ΔH_R^0 à 298K

Pour répondre à cette question on utilise la première loi de Hess et on trouve :

$$\Delta H_{R(298)} = \sum v_i \Delta H_f(\text{Produits}) - \sum v_j \Delta H_f(\text{Réactifs})$$

$$\Delta H_{R(298)} = \Delta H_f(C_2H_2)_{(g)} + 3\Delta H_f(H_2) - 2\Delta H_f(CH_4)_g$$

Comme $\Delta H_f(H_2) = 0$ (c'est élément simple) alors :

$$\Delta H_{R(298)} = \Delta H_f(C_2H_2)_{(g)} - 2\Delta H_f(CH_4)_g = 227,4 + (2 \times 74,6) = \mathbf{376,6Kj}$$

2. La réaction est-elle endothermique ou exothermique :

D'après l'enthalpie de cette réaction on voit que $\Delta H_{R(298)} = 376,6Kj > 0$ alors cette réaction est endothermique.

3. Détermination de l'enthalpie standard de la réaction $\Delta H_{R(500)}$ à 500 K.

Pour répondre à cette question on voit que tous les réactifs et produits sont à l'état gazeux alors il n'y aura pas de changement de l'état physique alors on applique directement la loi de Kirchhoff qui sera :

$$\Delta H_{R(500K)} = \Delta H_{R(298)} + \int_{298}^{500} \Delta n C_p dT$$

Calcul de $\Delta n C_p$:

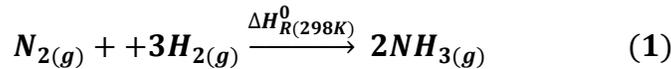
$$\Delta n C_p = \sum C_p(\text{Produits}) - \sum C_p(\text{Réactifs}) = C_{p(C_2H_2)} - 3C_{p(H_2)} - 2C_{p(CH_4)} = 59,77 \text{ JK}^{-1}$$

On remplace dans la relation de Kirchhoff et on trouve :

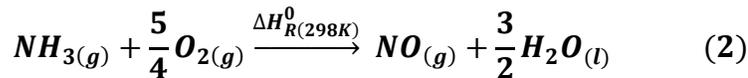
$$\Delta H_{R(900K)} = 376,6 + (59,77)(500 - 298) \times 10^{-3} = 388,67 \text{ KJ}$$

Exercice N°2 :

Soit la réaction (1) de formation de l'ammoniac gazeux $NH_3(g)$ à $T_1=25^\circ C$ et $P=\text{constante}$.



- Calculer l'enthalpie de formation de NH_3 gazeux. On donne les enthalpies de formation des liaisons : $\Delta H_{N\equiv N} = -940,5 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_{H-H} = -432,2 \text{ kJ/mol}$ et $\Delta H_{N-H} = -388,2 \text{ kJ/mol}$.
- La réaction de combustion d'une mole de NH_3 à $T=25^\circ C$ est accompagnée par un dégagement de chaleur qui est égale à $1226,4 \text{ kJ}$ suivant la réaction (2) :



- Calculer l'enthalpie de formation de $NO(g)$ à $T_1 = 25^\circ C$.
- Calculer la chaleur de combustion de la réaction (2) à $T_2 = 125^\circ C$.

Données : $C_p(NH_3)_g = 35,1 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; $C_p(NO)_g = 37,85 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$;

$C_p(H_2O)_l = 75,3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; $C_p(O_2)_g = 29,4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; $C_p(H_2O)_g = 33,6 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$;

$\Delta H_f(H_2O)_{liq} = -285,5 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f(H_2O)_{gaz} = -241,8 \text{ kJ/mol}$.

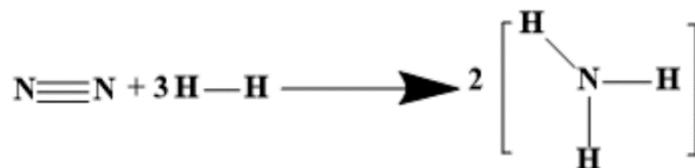
Solution :

- Calcul de l'enthalpie de formation de NH_3 gazeux.

Pour répondre à cette question on calculera d'abord l'enthalpie de cette première réaction

$\Delta H_{R(298K)}^0$ ensuite en déduit directement l'enthalpie de formation de NH_3 .

Pour calculer l'enthalpie de la réaction on utilise la loi de Hess pour les enthalpies de liaisons après avoir réécrire la réaction sous forme détaillé (c'est-à-dire de montrer l'ensemble des liaisons qui existe) comme suite :



D'après cette réaction on déduit l'enthalpie de cette réaction qui sera :

On utilise la loi de Hess et surtout il faut compter le nombre de liaisons :

$$\Delta H_{R(298)} = \sum v_i \Delta H_{\text{Liaisons}}(\text{Produits}) - \sum v_j \Delta H_{\text{Liaisons}}(\text{Réactifs})$$

$$\Delta H_{R(298)} = 6\Delta H_{(N-H)}^0 - \Delta H_{(N\equiv N)}^0 - 3\Delta H_{(H-H)}^0 = -524,3\text{KJ}$$

Déduction de L'enthalpie de formation de NH_3 , Cette fois on utilise la loi de Hess avec les enthalpies de formations :

$$\Delta H_{R(298)} = \sum v_i \Delta H_{\text{formation}}(\text{Produits}) - \sum v_j \Delta H_{\text{formation}}(\text{Réactifs})$$

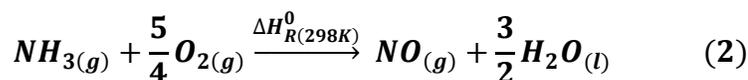
$$\Delta H_{R(298)} = 2\Delta H_f(\text{NH}_3)_{(g)} - 3\Delta H_f(\text{H}_2) - \Delta H_f(\text{N}_2)$$

Comme H_2 et N_2 sont des éléments simples alors leurs enthalpies de formations est nul alors la relation précédente devient : $\Delta H_{R(298)} = 2\Delta H_f(\text{NH}_3)_{(g)}$ on tire la valeur de $\Delta H_f(\text{NH}_3)_{(g)}$ qui sera :

$$\Delta H_f(\text{NH}_3)_{(g)} = \frac{\Delta H_{R(298)}}{2} = \frac{-524,3}{2} = -262,15\text{KJ}$$

2.

a. Calculer l'enthalpie de formation de $\text{NO}(g)$ à $T_1 = 25^\circ\text{C}$. Pour cette deuxième réaction :



On utilise la loi de Hess et on trouve :

$$\Delta H_{R(298)} = \frac{3}{2}\Delta H_f(\text{H}_2\text{O})_{(l)} + \Delta H_f(\text{NO})_{(g)} - 2\Delta H_f(\text{NH}_3)_{(g)}$$

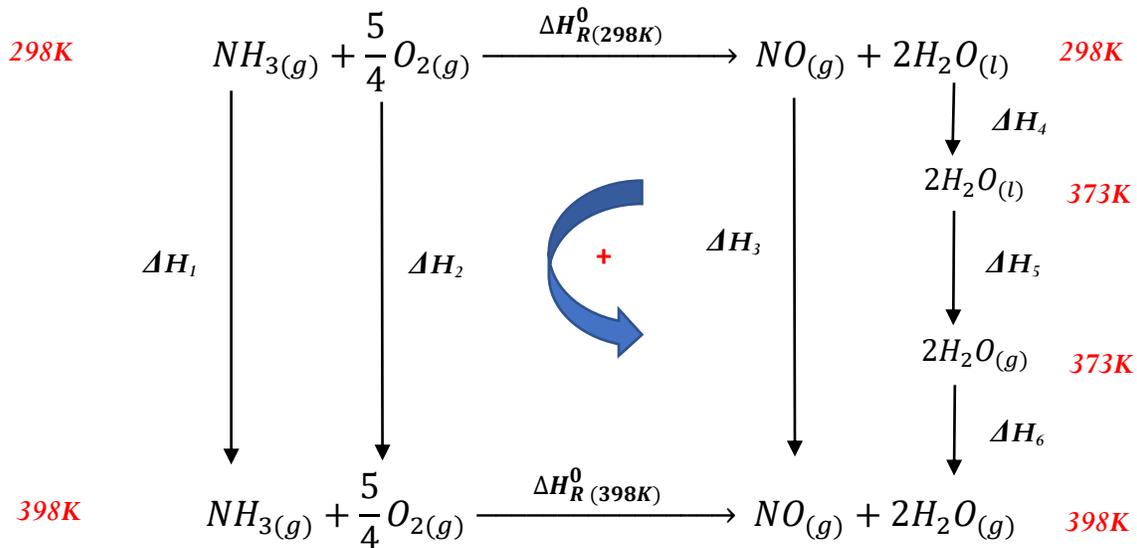
On tire $\Delta H_f(\text{NO})_{(g)}$ qui sera :

$$\Delta H_f(NO)_{(g)} = \Delta H_{R(298)} - \frac{3}{2} \Delta H_f(H_2O)_{(l)} + \Delta H_f(NH_3)_{(g)} = -1060,3KJ$$

b. Calculer la chaleur de combustion de la réaction (2) à $T_2 = 125^\circ C$:

Pour répondre à cette question on utilise la méthode de cycle.

La méthode du cycle de Hess elle est comme suite :



D'après ce cycle de Hess on va déduire l'enthalpie de cette réaction à la température demandée.

Remarque : les flèches qui se dirigent dans la direction qu'on a choisi ils vont avoir le signe positives et les autres ils vont avoir le signe négative.

La somme des enthalpies de ce cycle est égale à zéro : $\sum \Delta H_i = 0$ Donc on aura :

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_{R(400K)} - \Delta H_3 - \Delta H_4 - \Delta H_5 - \Delta H_6 - \Delta H_{R(298K)} = 0$$

$$\Delta H_{R(400K)} = \Delta H_{R(298K)} + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 - \Delta H_1 - \Delta H_2$$

ΔH_1 Représente l'enthalpie due au réchauffement de $NH_3(g)$ gazeux de la température standard (298) jusqu'à la température finale (398K)

$$\Delta H_1 = \int_{298}^{398} C_{P(NH_3)(g)} dT = C_{P(NH_3)(g)}(398 - 298) = 3510J = 3,51KJ$$

ΔH_2 Représente l'enthalpie due au réchauffement de $O_2(g)$ gazeux de la température standard (298) jusqu'à la température finale (398K)

$$\Delta H_2 = \int_{298}^{398} \frac{5}{4} C_{P(O_2)(g)} dT = \frac{5}{4} C_{P(O_2)(g)} (398 - 298) = 3675J = 3,67KJ$$

ΔH_3 Représente l'enthalpie due au réchauffement de **NO** gazeux de la température standard (298K) jusqu'à la température finale (398K).

$$\Delta H_3 = \int_{298}^{398} C_{P(NO)(g)} dT = C_{P(NO)(g)} (398 - 298) = 3785J = 3,78KJ$$

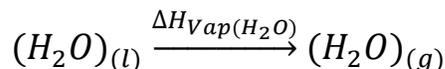
ΔH_4 Représente l'enthalpie due au réchauffement de l'eau liquide de la température standard (298) jusqu'à la température de vaporisation (373K) (juste avec son évaporation c'est-à-dire L'eau il est toujours à l'état liquide)

$$\Delta H_4 = \int_{298}^{373} 2C_{P(H_2O)(l)} dT = 2C_{P(H_2O)(l)} (373 - 298) = 11295J = 11,29KJ$$

ΔH_5 Représente l'enthalpie due au changement de phase de l'eau de l'état liquide à l'état gaz avec :

$$\Delta H_5 = n\Delta H_{vap(H_2O)}$$

Calcul de $\Delta H_{vap(H_2O)}$ on a la réaction suivante :



On utilise la loi de Hess et on trouve :

$$\Delta H_{vap(H_2O)} = \Delta H_f(H_2O)_{(g)} - \Delta H_f(H_2O)_{(l)} = 43,5KJmol^{-1}$$

On remplace dans la relation précédente est on trouve :

$$\Delta H_5 = 2\Delta H_{vap(H_2O)} = 87KJ = 87000J$$

ΔH_6 Représente l'enthalpie due au réchauffement d'eau gazeux de la température vaporisation (373K) jusqu'à la température finale (398K)

$$\Delta H_6 = \int_{373}^{398} 2C_{P(H_2O)(g)} dT = 2C_{P(H_2O)(g)} (398 - 373) = 1692,5J = 1,69KJ$$

On remplace dans la relation de l'enthalpie et on trouve :

$$\Delta H_{R(400K)} = -1226,4 + 3,78 + 11,29 + 87 + 1,69 - 3,51 - 3,67 = \mathbf{-1129,82KJ}$$

- ✓ Calculer la chaleur de combustion de la réaction (2) à $T_2 = 125^\circ\text{C}$ on utilise la méthode de Kirchhoff :

$$\Delta H_{R(398\text{K})} = \Delta H_{R(298)} + \int_{298}^{373} \Delta n C_P dT + 2\Delta H_{\text{vap}(\text{H}_2\text{O})} + \int_{373}^{398} \Delta n C'_P dT$$

Avec

$$\Delta n C_P = C_{P(\text{NO})(g)} + 2C_{P(\text{H}_2\text{O})(l)} - C_{P(\text{NH}_3)(g)} - \frac{5}{4}C_{P(\text{O}_2)(g)} = 116,6 \text{ JK}^{-1}$$

$$\Delta n C'_P = C_{P(\text{NO})(g)} + 2C_{P(\text{H}_2\text{O})(g)} - C_{P(\text{NH}_3)(g)} - \frac{5}{4}C_{P(\text{O}_2)(g)} = 33,2 \text{ JK}^{-1}$$

On remplace dans la relation de Kirchhoff et on trouve :

$$\Delta H_{R(398\text{K})} = \Delta H_{R(298)} + 116,6(373 - 298)10^{-3} + 2\Delta H_{\text{vap}(\text{H}_2\text{O})} + 33,2(398 - 373)10^{-3}$$

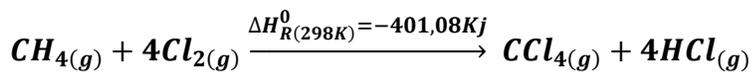
$$\Delta H_{R(398\text{K})} = -1226,4 + 116,6(373 - 298)10^{-3} + 87 + 33,2(398 - 373)10^{-3}$$

On trouve le même résultat avec celui qu'on a trouvé avec la méthode de cycle

$$\Delta H_{R(398\text{K})} = \mathbf{-1129,82 \text{ KJ}}$$

Exercice N°3:

Il est possible d'obtenir du tétrachlorure de carbone (CCl_4) à partir du méthane et du chlore selon la réaction suivante :



1. Calculer l'enthalpie standard de cette réaction à 650 K.
2. Calculer l'enthalpie standard de formation de $\text{CCl}_4(g)$
3. En déduire l'énergie de la liaison C-Cl.

On donne (à 298 K): $C_p^\circ(\text{CH}_4, g) = 35,71 \text{ J/K.mol}$; $C_p^\circ(\text{Cl}_2, g) = 33,93 \text{ J/K.mol}$; $C_p^\circ(\text{HCl}, g) = 29,12 \text{ J/K.mol}$; $C_p^\circ(\text{CCl}_4, g) = 83,51 \text{ J/K.mol}$; $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_4, g) = -74,6 \text{ KJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ(\text{HCl}, g) = -92,3 \text{ KJ/mol}$; $\Delta H_{\text{sub}}^\circ(\text{C}, s) = 716,7 \text{ KJ/mol}$; $\Delta H_{\text{diss}}^\circ(\text{Cl}_2, g) = 242,6 \text{ KJ/mol}$.

Solution :

1. Calcule de l'enthalpie standard de cette réaction ΔH_R^0 à 650 K.

Pour répondre à cette question on voit que tous les éléments sont à l'état gaz donc il n'aura pas de changement d'état physique à cette température alors on utilise la loi de Kirchhoff qui est :

$$\Delta H_R^0(T) = \Delta H_R^0(298 \text{ K}) + \int_{298}^T \Delta n C_p^0 dT$$

Avec :

$$\begin{aligned} \Delta n C_p &= \sum C_p(\text{Produits}) - \sum C_p(\text{Réactifs}) = C_p(\text{CCl}_4) + 4C_p(\text{HCl}) - C_p(\text{CH}_4) - 4C_p(\text{Cl}_2) \\ &= \mathbf{28,56 \text{ J K}^{-1}} \end{aligned}$$

On remplace dans la relation de Kirchhoff et on trouve :

$$\begin{aligned} \Delta H_R^0(650 \text{ K}) &= \Delta H_R^0(298 \text{ K}) + \int_{298}^{650} (28,56) dT = -401,08 + (28,56)(650 - 298) \cdot 10^{-3} \\ &= \mathbf{-391,03 \text{ KJ}} \end{aligned}$$

2. Calcul de l'enthalpie standard de formation de $\text{CCl}_4(g)$ ($\Delta H_f^0(\text{CCl}_4)$) :

Pour répondre à cette question on l'enthalpie de la réaction à 298K alors on utilise la loi de Hess pour déduire l'enthalpie de formation de CCl_4 on a :

$$\begin{aligned} \Delta H_{R(298)} &= \sum v_i \Delta H_{\text{formation}}(\text{Produits}) - \sum v_j \Delta H_{\text{formation}}(\text{Réactifs}) \\ \Delta H_{R(298)} &= 4\Delta H_f(\text{HCl})_{(g)} + \Delta H_f(\text{CCl}_4)_{(g)} - 4\Delta H_f(\text{Cl}_2)_{(g)} - \Delta H_f(\text{CH}_4)_{(g)} \end{aligned}$$

On tire $\Delta H_f^0(\text{CCl}_4)$ qui sera :

$$\Delta H_f(\text{CCl}_4)_{(g)} = \Delta H_{R(298)} + 4\Delta H_f(\text{Cl}_2)_{(g)} + \Delta H_f(\text{CH}_4)_{(g)} - 4\Delta H_f(\text{HCl})_{(g)}$$

Et comme Cl_2 est un élément simple donc $\Delta H_f(\text{Cl}_2)_{(g)} = 0$ alors on trouve

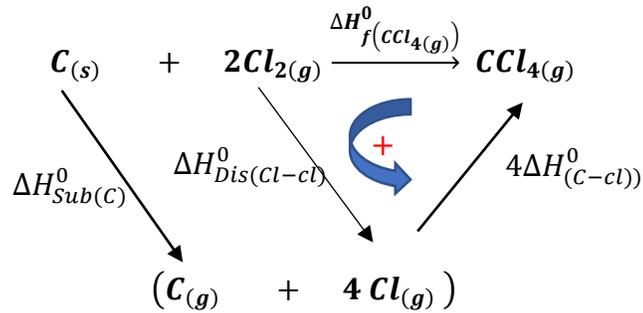
$$\Delta H_f(\text{CCl}_4)_{(g)} = -401,08 + (-74,6) - 4(-92,3) = \mathbf{-106,48 \text{ KJ mol}^{-1}}$$

3. En déduire l'enthalpie de la liaison C-Cl. ($\Delta H_{\text{C-Cl}}^0$)

Pour répondre à cette question on utilise le cycle de Hess comme suit :

D'après la définition de l'enthalpie de formation de CCl_4 qui représente la chaleur mise en jeu lors de la formation de ce composé à partir des éléments simples.

Remarque : Pour faire réagir ces deux éléments il faut que le carbone il sera à l'état gaz et il faut aussi dissocier le Cl_2 (c'est-à-dire il faut qu'il soit à l'état mono atomique non pas à l'état diatomique) comme le montre le cycle thermodynamique suivant :



D'après ce cycle de Hess on voit : pour transformer $\text{C}(s)$ en $\text{C}(g)$ il faut une enthalpie de sublimation de C ($\Delta H_{\text{Sub}(\text{C})}^0$), et pour dissocier le Cl_2 il faut une enthalpie de dissociation de la liaison $\text{Cl}-\text{Cl}$ ($\Delta H_{\text{Dis}(\text{Cl}-\text{Cl})}^0$). D'après ce cycle de Hess on a $\sum \Delta H_i = 0$ alors on aura :

$$\Delta H_{\text{Sub}(\text{C})} + \Delta H_{\text{Dis}(\text{Cl}-\text{Cl})} + \Delta H_{\text{f}(\text{CCl}_4)} + 4\Delta H_{(\text{C}-\text{Cl})} - \Delta H_{\text{f}(\text{CCl}_4)}^0 = 0$$

On a $\Delta H_{\text{Dis}(\text{Cl}-\text{Cl})} = -\Delta H_{\text{f}(\text{Cl}-\text{Cl})}$ on remplace et on simplifie la relation déduite par le cycle de Hess est on trouve :

$$\Delta H_{(\text{C}-\text{Cl})} = \frac{1}{4} \left(\Delta H_{\text{f}(\text{CCl}_4)}^0 + 2\Delta H_{\text{f}(\text{Cl}-\text{Cl})} - \Delta H_{\text{Sub}(\text{C})} \right) = -327,1 \text{KJmol}^{-1}$$

Chapitre IV : Deuxième et troisième principe de la thermodynamique.

<i>IV.1 Introduction :</i>	58
<i>IV.2 Objectifs :</i>	58
<i>IV.3 L'entropie :</i>	59
<i>IV.4 Énoncé du second Principe de la thermodynamique</i>	59
<i>IV.5 3^{ème} principe de la thermodynamique :</i>	61
<i>IV.6 Détermination d'entropie a une température T avec changement d'état physique:</i>	62
<i>IV. 7 Cycle de Carnot (moteur idéal) :</i>	66
<i>IV.8 L'enthalpie Libre</i>	68
<i>IV.9 Exercice d'applications :</i>	76

Chapitre IV : Deuxième et troisième principe de la thermodynamique.

IV.1 Introduction :

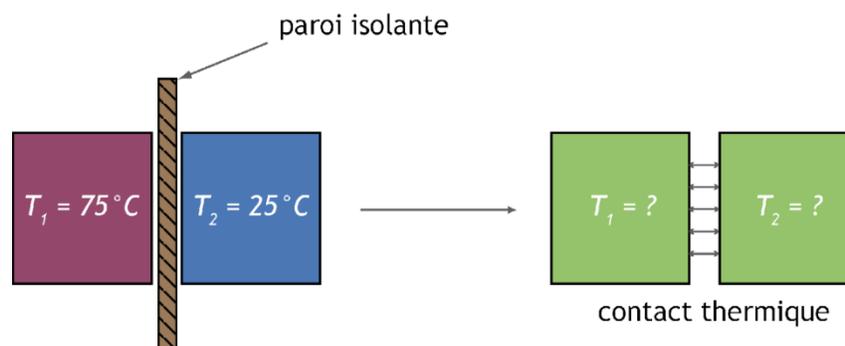
Le premier principe qui est un principe de conservation de l'énergie, permet de faire le bilan d'énergie des systèmes. Il ne donne aucune information sur le sens de l'évolution ou sur la spontanéité des transformations de ces systèmes. D'où la nécessité d'un deuxième principe, appelé principe d'évolution.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

Le premier principe énonce une loi de conservation mais il ne différencie pas une transformation ayant effectivement lieu de sa transformation inverse. Il faut adjoindre à ce principe de conservation un principe d'évolution. En d'autres termes, s'arrêter au premier principe reviendrait à se satisfaire d'une vision purement descriptive des phénomènes. Le second principe rend possible une formulation prédictive.

IV.2 Objectifs :

Prévoir le sens et la spontanéité de l'évolution d'un système dans lequel une transformation chimique peut se produire.

Pour illustrer cela, considérons deux solides (1) et (2) identiques, mais portés à des températures initiales respectives de 75°C et 25°C . On met ces deux corps en contact thermique, et on suit l'évolution des températures et de chacun des solides en fonction du temps, l'ensemble formant un système isolé.



Une fois l'équilibre est atteint, il n'y a plus d'évolution spontanée du système : on ne peut pas, sauf intervention extérieure sur chacun des deux corps, revenir à la situation initiale où les deux températures

étaient différentes. On dit qu'on a atteint un état d'équilibre, et que la transformation qui y a mené est une transformation irréversible.

Le second principe de la thermodynamique, qui a été énoncé sous des formes légèrement différentes par Carnot (1824) et Clausius (1850), rend compte de ce type de phénomènes et permet de prédire le sens d'évolution des systèmes.

Avant de donner l'énoncé précis du second principe, il est essentiel de définir de façon précise les notions d'équilibre, de réversibilité et d'irréversibilité.

Équilibre thermodynamique :

Un système S , fermé, est dit à l'équilibre thermodynamique si :

- ✓ Les vitesses des points matériels sont nulles et ses variables d'état sont constantes dans le temps.
- ✓ La température du système est homogène (dans l'espace).
- ✓ Les actions extérieures qui assurent les valeurs constantes des variables d'état sont uniques.

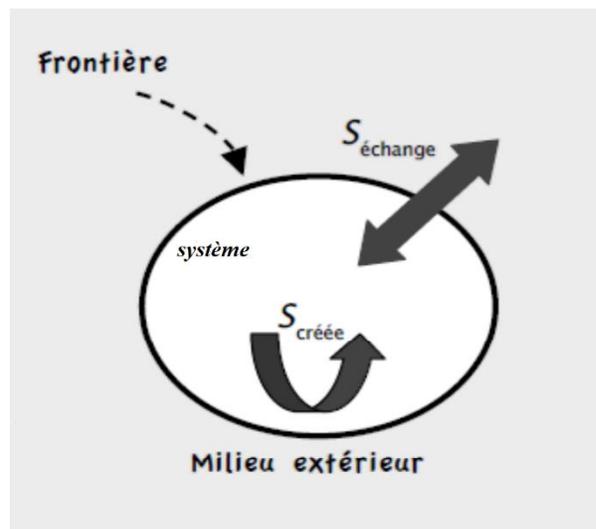
IV.3 L'entropie :

L'entropie est liée aux notions d'ordre et de désordre microscopique et plus précisément à la transition d'un état moins désordonné vers un état plus désordonné, un état étant d'autant plus désordonné qu'il peut prendre un plus grand nombre d'états microscopiques différents. L'entropie est une grandeur thermodynamique augmentant avec le nombre d'états microscopiques d'un système.

IV.4 Énoncé du second Principe de la thermodynamique :

Soit un système thermodynamique fermé comme le montre la figure suivante, on postule l'existence d'une fonction d'état extensive qui s'appelle l'entropie S telle qu'au cours d'une transformation entre deux états d'équilibre (État initial EI et État final EF) la variation d'entropie ΔS du système s'écrit :

$$\Delta S(\text{j. K}^{-1}) = S_{\text{échangée}} + S_{\text{créée}}$$



avec $S_{\text{éch}}$ c'est l'entropie échangé avec l'extérieur et $S_{\text{créé}}$ c'est l'entropie créée à l'intérieur du système lui-même.

$$S_{\text{échangé}} = \int_{EI}^{EF} \frac{dQ}{T_{\text{front}}}$$

$S_{\text{créé}}=0$ pour une transformation réversible.

$S_{\text{créé}} > 0$ pour une transformation irréversible.

Q c'est la chaleur échangée avec le milieu extérieur et T_{front} c'est la température à la frontière entre notre système et le milieu extérieur

a. L'entropie des solides et des liquides :

D'après le premier principe de la thermodynamique on a $dU = dQ + dW$

Et on $dQ = TdS$ alors $dU = TdS - PdV$

D'une autre part : $H = U + PV$ donc la dérivée de cette relation est : $dH = dU + PdV + VdP$

On remplace dU et on trouve après simplification $dH = TdS + VdP$

Pour les solides et les liquides, la pression ne varie pas, (elle n'a pas d'influence significatif sur les solides et les liquides), alors on néglige les termes PdV et VdP donc on aura : $dU = TdS$ et $dH = TdS$

Alors on déduit $dU \approx dH$ et on aura $dS = \frac{dU}{T} \approx \frac{dH}{T} = nC \frac{dT}{T}$ avec C : c'est la capacité calorifique molaire du système. Après intégration de cette relation on trouve :

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} nC \frac{dT}{T} = n \cdot C \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

Ou s'il s'agit de la capacité calorifique massique on utilise la masse

au lieu du nombre de mole donc la relation précédente deviens : $\Delta S = m \cdot C \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$

b. Expression de l'entropie pour les gaz parfaits :

Expression en fonction de T et V :

On a démontré que $dU = TdS - PdV$ on a aussi $dU = nC_v dT$ et d'après la loi des gaz parfait

on a $P = \frac{nRT}{V}$ on remplace dans la relation de l'entropie et on trouve : $dS = nC_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$

c. Expression en fonction de T et P :

D'autre part on a $dH = TdS + VdP$ on tire l'entropie qui sera : $dS = \frac{dH}{T} - \frac{V}{T} dP$

On a $dH = nC_p dT$ et $V = \frac{nRT}{P}$ alors la relation d'entropie devient

$$dS = nC_p \frac{dT}{T} + nR \frac{dP}{P}$$

d. Expression en fonction de P et V :

D'après la loi des gaz parfait ($PV = nRT$) on tire la relation suivante : $\frac{dT}{T} = \frac{dP}{P} + \frac{dV}{V}$ on remplace dans la relation de l'entropie et on trouve :

$$dS = nC_v \frac{dP}{P} + nC_p \frac{dV}{V}$$

IV.5 3^{ème} principe de la thermodynamique :

a. Énoncé du 3^{ème} principe :

Le 3^{ème} principe de la thermodynamique annonce que : Au zéro absolue (0K) l'entropie d'un cristal pur (solide de structure ordonnée) est nulle $S_{0K}=0$.

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

b. Entropie absolue d'un corps pur :

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

$\Delta S = S_T - S_{0K} = \int_0^T nC_p \frac{dT}{T}$ Ou bien on utilise la masse m à la place de n dans le cas de la capacité calorifique massique.

Alors d'après cette relation on tire la relation de l'entropie absolu qui sera :

Si la transformation s'effectue à pression constante ($P=Cst$) on aura :

$$S_T = \int_0^T nC_p \frac{dT}{T} \quad P = Cst$$

C_p est la capacité calorifique molaire du système.

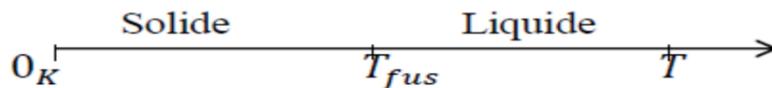
Si la transformation s'effectue à $V=cste$, on utilise C_v .

$$S_T = \int_0^T nC_v \frac{dT}{T} \quad V = \text{Cst}$$

Ces expressions sont valables uniquement si le système à la température T ne change pas d'état physique (l'état solide). Dans le cas où le système subit un changement de l'état physique, il faut prendre en considération la variation de S liée à ce changement.

IV.6 Détermination d'entropie à une température T avec changement d'état physique:

Pour calculer l'entropie d'un système entre deux températures avec changement d'état physique, solide-liquide on utilise la relation suivante :

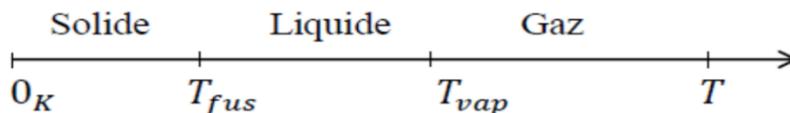


$$S_T = \int_0^{T_{fus}} nC_{p(s)} \frac{dT}{T} + n \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}} + \int_{T_{fus}}^T nC_{p(l)} \frac{dT}{T}$$

De même, cette expression est valable lorsque la transformation est effectuée à $P = \text{cste}$; si on travaille à $V = \text{cste}$:

$$S_T = \int_0^{T_{fus}} nC_{v(s)} \frac{dT}{T} + n \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}} + \int_{T_{fus}}^T nC_{v(l)} \frac{dT}{T}$$

Pour calculer l'entropie d'un système entre deux températures avec changement d'état physique, solide-liquide-vapeur on utilise la relation suivante :



$$S_T = \int_0^{T_{fus}} nC_{p(s)} \frac{dT}{T} + n \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}} + \int_{T_{fus}}^{T_{vap}} nC_{p(l)} \frac{dT}{T} + n \frac{\Delta H_{vap}}{T_{vap}} + \int_{T_{vap}}^T nC_{p(g)} \frac{dT}{T}$$

De même, cette expression est valable lorsque la transformation est effectuée à $P = \text{cste}$; si on travaille à $V = \text{cste}$, on utilise C_V à la place de C_P .

$$S_T = \int_0^{T_{fus}} nC_{v(s)} \frac{dT}{T} + n \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}} + \int_{T_{fus}}^{T_{vap}} nC_{v(l)} \frac{dT}{T} + n \frac{\Delta H_{vap}}{T_{vap}} + \int_{T_{vap}}^T nC_{v(g)} \frac{dT}{T}$$

a. L'entropie absolue a une température T :

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

$$S_T^\circ = S_{298}^\circ + \int_{298}^T nC_p \frac{dT}{T} \quad P = \text{Cst}$$

$$S_T^\circ = S_{298}^\circ + \int_{298}^T nC_v \frac{dT}{T} \quad V = \text{Cst}$$

Exemples de S_{298}°

Élément	$S_{298}^\circ (J \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	Élément	$S_{298}^\circ (J \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
C(diamant)	2,38	$C_2H_6(l)$	124,5
C(graphite)	5,74	$H_2O(g)$	188,8
Al(s)	28	$H_2(g)$	131
Cu(s)	33	C(g)	158
NaCl(s)	72,4	$O_2(g)$	205
$H_2O(l)$	69,9	$Cl_2(g)$	223
Hg(l)	76	$C_2H_6(g)$	269,2

On remarque qu'en générale l'entropie croit en passant de l'état solide, le plus ordonné, à l'état liquide puis augmente encore en passant à l'état gazeux, le moins ordonné.

Remarque : S'il s'agit de la capacité calorifique massique, on remplace le nombre de moles (n) par la masse (m) dans les expressions de l'entropie qui sera exprimée en $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$ ou $cal \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$

b. L'entropie d'une réaction chimique :

Soit une réaction chimique s'effectuant à température et pression constantes :



$$\Delta S_R = \sum \nu_i S_{\text{produits}} - \sum \nu_j S_{\text{réactifs}}$$

Pour la réaction précédente on aura $\Delta S_R = \nu_C S_{(C)} + \nu_D S_{(D)} - \nu_A S_{(A)} - \nu_B S_{(B)}$

Dans les conditions standards à $T = 298 \text{ K}$

$$\Delta S_{298}^\circ = \sum S_{i(298)}^\circ (\text{Produits}) - \sum S_{j(298)}^\circ (\text{Réactifs})$$

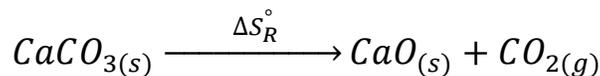
Lorsqu'il s'agit d'une réaction de formation d'un composé AB à partir de ces éléments A et B

$$\Delta S_{f,298}^\circ (AB) = S_{f,298}^\circ (AB) - S_{f,298}^\circ (A) - S_{f,298}^\circ (B)$$

Exemples de calculs de ΔS_R° :

Exemple 1 :

Calculer ΔS_R° de la réaction suivante :



D'après cette relation :

$$\Delta S_{298}^\circ = \sum S_{i(298)}^\circ (\text{Produits}) - \sum S_{j(298)}^\circ (\text{Réactifs})$$

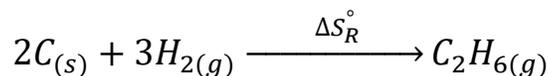
On déduit ΔS_{298}° qui sera :

$$\Delta S_{298}^\circ = S_{i(298)}^\circ (CaO) + S_{i(298)}^\circ (CO_2) - S_{i(298)}^\circ (CaCO_3) = 38,4 \text{ cal. mol}^{-1} K^{-1}$$

On remarque que $\Delta S_{298}^\circ > 0$ Alors il y aura une apparition d'une nouvelle phase.

Exemple 2 :

Soit la réaction suivante :



On utilise la même relation et on trouve :

$$\Delta S_{298}^{\circ} = S_{i(298)}^{\circ}(C_2H_6(g)) - 2S_{i(298)}^{\circ}(C(s)) - 3S_{i(298)}^{\circ}(H_2(g)) = -41,57 \text{ cal. mol}^{-1}K^{-1}$$

On remarque que $\Delta S_{298}^{\circ} < 0$ c'est-à-dire le désordre a diminué car le nombre de mol gazeux a diminué

c. Variation de l'entropie d'une réaction avec la température ΔS_R° :

Soit une réaction chimique s'effectuant à pression constante :



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

$$\Delta S_T^{\circ} = S_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta n C_p \frac{dT}{T} \quad P = \text{Cst}$$

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

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

$$\Delta S_T^{\circ} = S_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta n C_v \frac{dT}{T} \quad V = \text{Cst}$$

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

Remarque :

- ✓ Ces relations sont valables pour une variation de température sans changement de phase.
- ✓ Dans le cas où le système subit un changement de phase (l'état physique), il faut prendre en considération les entropies de changement de phase.

IV. 7 Cycle de Carnot (moteur idéal) :

On appelle cycle de Carnot un cycle diatherme réversible composé de :

Deux (02) transformations isothermes, au contact de 02 sources ;

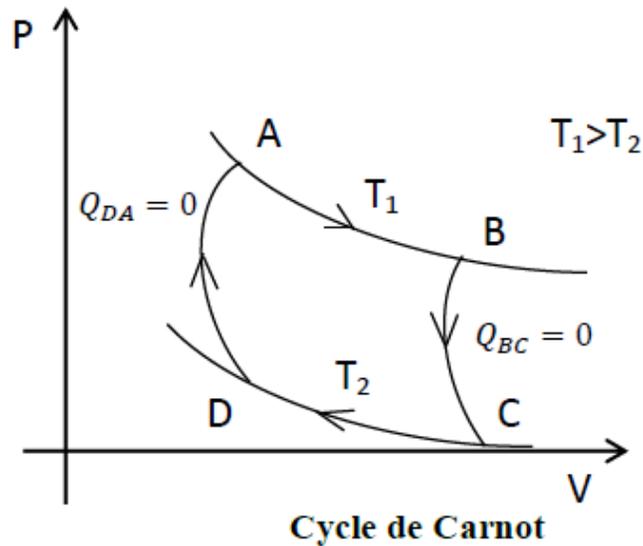
Deux transformations adiabatiques qui permettent de passer d'une source à une autre.

Transformation AB : isotherme à T_1 .

Transformation BC : adiabatique de T_1 à T_2 .

Transformation CD : isotherme à T_2 .

Transformation DA : adiabatique de T_2 à T_1 .



a. Bilan des échanges de chaleur :

AB Détente isotherme : Au cours de cette transformation la variation d'énergie interne est nulle alors :

$$Q_{\text{chaud}} = -W_{A-B} = nRT_{\text{ch}} \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$$

CD compression isotherme : la même chose pour cette transformation donc

$$Q_{\text{froid}} = -W_{C-D} = nRT_{\text{fr}} \ln \left(\frac{V_D}{V_C} \right)$$

Pour le cycle on a la variation de l'énergie interne est nulle d'après le premier principe de la thermodynamique donc le travail de cycle égale la chaleur de cycle avec un signe opposé alors :

$$W_{\text{Cycle}} = -Q_{\text{Cycle}} = -(Q_{\text{Chaud}} + Q_{\text{Froid}})$$

$$W_{\text{Cycle}} = -nRT_{\text{ch}} \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) + nRT_{\text{fr}} \ln\left(\frac{V_C}{V_D}\right)$$

Pour simplifier cette expression, il faut utiliser la propriété que V_B et V_C sont deux états d'une transformation adiabatique. (V_A et V_D aussi.)

Pour les transformations adiabatiques nous avons :

$$T_{\text{ch}} V_B^{\gamma-1} = T_{\text{fr}} V_C^{\gamma-1} = \text{Cst}$$

$$T_{\text{ch}} V_A^{\gamma-1} = T_{\text{fr}} V_D^{\gamma-1} = \text{Cst}$$

D'après ces deux relations on trouve :

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

Et du fait qu'il s'agit de deux transformations adiabatiques entre les mêmes températures on a :

$$\frac{Q_{\text{ch}}}{T_{\text{ch}}} + \frac{Q_{\text{fr}}}{T_{\text{fr}}} = 0$$

$$\frac{Q_{\text{ch}}}{T_{\text{ch}}} = -\frac{Q_{\text{fr}}}{T_{\text{fr}}}$$

C'est la relation de CLAUSIUS relative à un cycle bitherme réversible.

Le système a effectué un cycle réversible au cours duquel il a échangé une chaleur Q_{ch} avec une source de température T_{ch} , une chaleur Q_{fr} avec une source de température T_{fr} . Nous avons trouvé une expression qui peut être généraliser à un cycle réversible quelconque du gaz parfait. On aura donc :

$$\sum \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

Cette relation est l'expression différentielle du 2ème principe de la thermodynamique.

Remarque :

Le cycle est décrit dans le sens ABCD ; il est moteur, le système fourni du travail. Si le cycle est décrit dans le sens contraire, le système reçoit du travail : c'est un récepteur (machine frigorifique ou pompe à chaleur).

b. Expression des rendements

Le rendement (ou efficacité) d'un moteur thermique réversible est donné par :

$$\eta_{\text{cycl}} = \frac{\text{Énergie produite}}{\text{Énergie consommée}} = \frac{W_{\text{Cycle}}}{Q_{\text{Reçu}}} = 1 - \frac{T_{\text{fr}}}{T_{\text{ch}}}$$

En conclusion : le rendement d'un moteur thermique réversible dépend uniquement de T_{fr} et T_{ch} et non pas de la nature du fluide.

Cette inégalité obtenue correspond à l'efficacité thermique maximale théorique qu'on appelle également « efficacité de Carnot ». L'efficacité des moteurs irréversibles (réels) est inférieure à celle des moteurs réversibles. Ce résultat est connu comme le théorème de Carnot.

Alors pour un moteur diatherme irréversible :

$$\eta_{\text{irrév}} < 1 - \frac{T_{\text{fr}}}{T_{\text{ch}}}$$

IV.8 L'enthalpie Libre

a. Introduction

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

Par définition le terme ΔG : est appelé « enthalpie libre » ou « fonction de GIBBS »

Elle est associée au deuxième principe de la thermodynamique, principe d'évolution des systèmes physico-chimiques.

Le deuxième principe de la thermodynamique énonce que toute transformation réelle s'effectue avec création d'entropie, c'est-à-dire que le bilan entropique, correspondant à la somme des variations d'entropie du système (créé) et du milieu extérieur (échangé), est positif.

Dans le cas de l'entropie, il faut étudier en plus du système, l'évolution de l'entropie du milieu extérieur c'est-à-dire celui échangé avec le milieu extérieur.

L'enthalpie libre ΔG se comporte en effet comme une fonction potentielle et intègre le comportement du milieu extérieur. De plus, elle est la fonction d'état la plus appropriée pour étudier les équilibres chimiques réalisés à température T et à pression P constantes.

b. Calcul de la variation d'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ T$ associée à une réaction chimique :

Le calcul de $\Delta \mathbf{G}_R$ à une température T quelconque peut s'effectuer de plusieurs façons :

la plus évidente consiste à exploiter la relation de définition de G , appliquée à la transformation soit :

$$\Delta G_R^\circ(T) = \Delta H_R^\circ(T) - T \Delta S_R^\circ(T)$$

dans laquelle $\Delta H_R^\circ(T)$ peut être obtenu à partir de $\Delta H_R^\circ(298)$ et de l'application de la loi de Kirchhoff et $\Delta S_R^\circ(T)$ se déduit de $\Delta S_R^\circ(298)$ et de l'intégration de la loi de variation de l'entropie en fonction de T .

Ainsi, nous pourrions calculer :

$$\Delta H_R^\circ(T) = \Delta H_R^\circ(298^\circ) + \int_{298}^T \Delta n C_p dT$$

Avec

$$\Delta H_R^\circ(298^\circ) = \sum \nu_i \Delta H_{f(i)}^\circ(298^\circ)$$

et

$$\Delta S_R^\circ(T) = \Delta S_R^\circ(298^\circ) + \int_{298}^T \Delta n C_p \frac{dT}{T}$$

Avec

$$\Delta S_R^\circ(298^\circ) = \sum \nu_i S_i^\circ(298^\circ)$$

$$\Delta n C_p = \sum \nu_i C_{p(i)}$$

où ν_i représente le coefficient stœchiométrique associé au composé i dans la réaction, (ν_i étant positif pour les produits formés et négatif pour les réactifs) et $C_{p(i)}$ la capacité calorifique molaire à pression constante du composé i .

$\Delta H_{f(i)}^{\circ}(298^{\circ})$ est l'enthalpie standard de formation du composé i à 298 K et $S_i^{\circ}(298^{\circ})$ est l'entropie standard du composé i à 298 K. Toutes ces grandeurs se trouvent assez facilement dans les tables de thermodynamique.

c. Critère de transformation

Considérons une transformation irréversible effectuée à la température et à volume constant.

Le sens de l'évolution spontanée est le sens qui correspond à une diminution de l'enthalpie libre

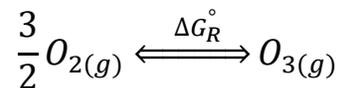
$$\Delta G < 0.$$

C'est-à-dire si on a une réaction qui peuvent se dérouler dans les deux sens, alors il se fait de déterminer la variation de ΔG

- ✓ si $\Delta G < 0$: la réaction est spontanée (sens direct : réactifs \rightarrow produits)
- ✓ si $\Delta G > 0$: la réaction est non-spontanée (la réaction est spontanée dans le sens opposé) (sens inverse : réactifs \leftarrow produits)
- ✓ si $\Delta G = 0$: le système est en équilibre (réaction est arrêtée)

Exemples :

Exemple 1 : l'ozone se forme dans les hautes couches de l'atmosphère terrestre à partir de l'oxygène sous l'action du rayonnement ultraviolet :

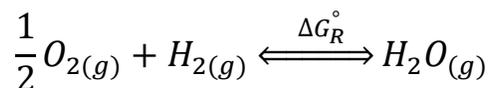


à pression atmosphérique et 298°K, c'est à dire dans les conditions standard, à partir de la relation :

$$\Delta G_R^{\circ} = \Delta H_R^{\circ} - 298. \Delta S_R^{\circ} = 164 \text{ KJ}$$

On remarque que $\Delta G_R^{\circ} > 0$ Cela signifie que la réaction de formation de l'ozone n'est pas spontanée et qu'elle nécessite de l'énergie venant de l'extérieur. Alors la spontanéité de la réaction est dans le sens (2).

Exemple 2 : l'eau se forme à partir d'hydrogène et d'oxygène gazeux selon la réaction suivante :



Dans les conditions standard on trouve : $\Delta G_R^{\circ} = \Delta H_R^{\circ} - 298. \Delta S_R^{\circ} = -229 \text{ KJ}$

On voit clairement que $\Delta G_R^\circ < 0$ ce qui signifie que cette réaction peut se produire spontanément sans apport d'énergie de l'extérieur.

Exemple 3 : Considérons la réaction chimique suivante :



La variation d'enthalpie libre standard est donnée par : $\Delta G_R^\circ = \Delta H_R^\circ - 298 \cdot \Delta S_R^\circ = -49,9 \text{ KJ}$

On remarque que $\Delta G_R^\circ < 0$ Alors la spontanéité de cette réaction, de la gauche vers la droite, c'est dire dans le sens (1)

d. Enthalpie libre standard de formation.

L'enthalpie libre standard de formation d'un composé est définie comme étant la variation d'enthalpie libre accompagnant la réaction de formation de ce composé à partir de ses éléments, les produits et les réactifs étant pris dans l'état standard (1 atm et 298 K), physiquement séparés. Pour n'importe quelle réaction, on a :

$$\Delta G_R^\circ = \sum v_i \Delta G_{f(i)}^\circ$$

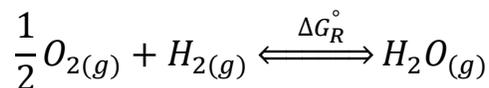
où v_i représente le coefficient stœchiométrique associé au composé i dans la réaction, (v_i étant positif pour les produits formés et négatif pour les réactifs). On peut écrire, d'après la définition de l'enthalpie libre :

$$\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - T\Delta S_f^\circ$$

D'après cette définition, on déduit que l'enthalpie libre standard de formation des éléments pris sous leur forme la plus stable est nulle.

Exemple 1 :

L'enthalpie libre standard de formation de l'eau liquide correspond à la variation d'enthalpie libre standard de la réaction suivante :



Les tables de données thermodynamiques donnent : $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -286 \text{ kJ/mol}$,

$S_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 70 \text{ J/mol.K}$, $S_f^\circ(\text{H}_2) = 130 \text{ J/mol.K}$, $S_f^\circ(\text{O}_2) = 205 \text{ J/mol.K}$.

D'après la loi de l'enthalpie suivante $\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - T\Delta S_f^\circ$

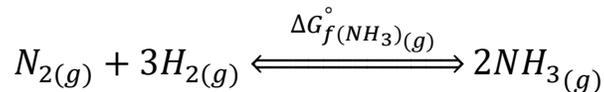
On déduit ΔH_f et ΔS_f , on utilise la loi de Hess et on trouve :

$$\Delta G_f^\circ = \Delta H_f(H_2O) - 298(S_f^\circ(H_2O) - S_f^\circ(H_2) - S_f^\circ(O_2))$$

$$\Delta G_f^\circ = -237,6 \text{ KJ}$$

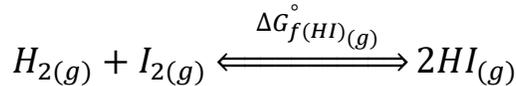
ΔG_f° d'un composé est une mesure de sa stabilité par rapport aux corps simples: $\Delta G_f^\circ < 0$, à T donnée, les corps simples forment spontanément le composé à cette température.

Exemple 2 :



$\Delta G_f^\circ(NH_3) = -16,5 \text{ KJ} < 0$ Alors cette réaction est spontanée dans le sens (1), à cette température.

Exemple 3 :



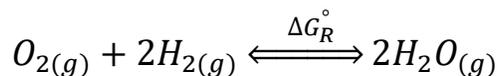
Avec $\Delta G_f^\circ(NH_3) = 1,69 \text{ KJ} > 0$ Il est impossible de préparer HI à partir de H_2 et de I_2 à cette température dans les conditions standard. Dans ces conditions la réaction est favorisée dans le sens (2) (la réaction est spontanée dans ce sens)

Remarque :

La valeur de ΔG correspond à l'énergie disponible ("libre") pour faire un travail, c'est-à-dire, si une réaction a une valeur pour ΔG de -100 kJ, on peut faire un maximum de 100 kJ de travail.

Exemple :

Considère la combustion de l'hydrogène à une pression de 1 atm et 298 K.



L'enthalpie de cette réaction est de : $\Delta H = -571.6 \text{ kJ}$, l'entropie est de $\Delta S = -327.2 \text{ J/K}$ la valeur déduite de ΔG à la température standard est de $\Delta G = -474.2 \text{ kJ}$. Cela veut dire que cette réaction libère

571.6 kJ de chaleur (énergie) lors de la combustion à pression constante mais la limite théorique pour la conversion de cette chaleur en travail est seulement 474.2 kJ. C'est-à-dire de ΔG il représente l'énergie maximale qui peuvent être transformé.

e. La variation de l'enthalpie libre molaire :

1. Influence de la Température

Considérons une transformation physique d'un corps pur. Le signe de l'enthalpie libre qui lui correspond dépend de ΔH , ΔS ainsi de la température comme le montre le tableau suivant :

Tableau IV.1 : L'évolution des systèmes thermodynamiques en fonction de leurs ΔH et ΔS .

$\Delta H < 0$ $\Delta S > 0$	La transformation est exothermique avec une augmentation de l'entropie $\Delta G < 0$ quelque soit la température T (la transformation est spontanée)
$\Delta H > 0$ $\Delta S < 0$	La transformation est endothermique avec une diminution de l'entropie $\Delta G > 0$ quelque soit la température T (la transformation n'est pas spontanée)
$\Delta H < 0$ $\Delta S < 0$	La transformation est exothermique avec une diminution de l'entropie : Le signe de ΔG dépend de la température : $\Delta G < 0$ si $T < \frac{\Delta H}{\Delta S} = T_{\text{Critique}}$
$\Delta H > 0$ $\Delta S > 0$	La transformation est endothermique avec une augmentation de l'entropie : Le signe de ΔG dépend de la température : $\Delta G < 0$ si $T > \frac{\Delta H}{\Delta S} = T_{\text{Critique}}$

2. Influence de la pression

La pression influence les gaz (c'est-à-dire l'augmentation de la pression n'a pas d'influence sur les solides et les liquide et on s'intéresse en plus particulières au gaz):

$$G = H - TS = U + PV - TS$$

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

$$dU = TdS - PdV$$

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

$$dG = VdP - SdT$$

A $T = \text{cste}$ on aura: $dG = VdP$ d'où pour une variation de pression de P_1 à P_2 :

$$\Delta G = \int_{P_1}^{P_2} VdP$$

Alors $\Delta G = G_T^{P_2} - G_T^{P_1} = \int_{P_1}^{P_2} VdP$

Pour un gaz parfait, d'après la loi des gaz parfait on a $V = \frac{nRT}{P}$ on remplace dans la relation de ΔG et on trouve :

$$\Delta G = G_T^{P_2} - G_T^{P_1} = nRT \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

$$G_T^{P_2} = G_T^{P_1} + nRT \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

Dans les conditions standards, on définit l'enthalpie libre molaire standard à la température T noté G_T^0 et l'enthalpie libre molaire du gaz à la température T et à la pression P est donnée par l'expression :

$$G_T^{P_2} = G_T^0 + nRT \ln\left(\frac{P_2}{P_{atm}}\right)$$

Avec $P_{atm}=1$ donc

$$G_T^P = G_T^0 + nRT \ln P$$

Dans le cas d'un mélange gazeux supposé parfait : l'enthalpie libre molaire de chaque constituant i sous sa pression partielle P_i à la température T est donné par :

$$G_T^P(i) = G_T^0(i) + n_i RT \ln P_i$$

L'enthalpie libre total du mélange $G_T^P(\text{tot})$ est donné par :

$$G_T^P(\text{tot}) = \sum n_i G_T^P(i)$$

f. Expression de l'enthalpie libre dans le cas général (en fonction de l'activité) :

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

$$G_T^P(i) = G_T^0(i) + n_i RT \ln \frac{a_i}{a_0}$$

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

Avec :

γ_i Le coefficient d'activité, il est égal à 1 pour les systèmes parfaits ($\gamma_i = \mathbf{1}$).

x_i Dépend de l'état physique du constituant :

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

$x_i =$ pression partielle pour les gaz ($x_i = P_i$).

$x_i =$ concentration molaire pour les solutions ioniques ($x_i = C_i$).

L'activité chimique dans les conditions standards est toujours égale à 1 quel que soit la phase ($a_i^0 = \mathbf{1}$). Donc, l'enthalpie libre molaire du constituant i sera donné par l'expression :

$$G_T^P(i) = G_T^0(i) + n_i RT \ln(a_i)$$

Pour les systèmes parfaits on prend $a_i \approx x_i$ c'est-à-dire $\gamma_i = \mathbf{1}$

Pour les solides : $x_i = \mathbf{1}$ et $\gamma_i = \mathbf{1}$ d'où: $G_T^P(i) = G_T^0(i)$ (La pression n'a pas d'influence sur les solides).

Pour les liquides $a_i = x_i$: d'où :

$$G_T^P(i) = G_T^0(i) + n_i RT \ln(x_i)$$

Pour les solutions ioniques $a_i = C_i$: d'où :

$$G_T^P(i) = G_T^0(i) + n_i RT \ln(C_i)$$

Pour les gaz $a_i = P_i$:

$$G_T^P(i) = G_T^0(i) + n_i RT \ln(P_i)$$

Pour le mélange :

$$G_T^P(\text{tot}) = \sum n_i G_T^P(i)$$

IV.9 Exercice d'applications :**Exercice N°1 :**

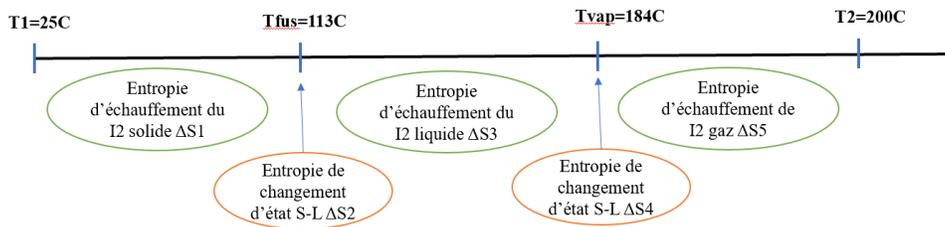
Calculer la variation d'entropie lorsqu'une mole d'iode solide à la température $T_1 = 25^\circ\text{C}$, se vaporise à la température $T_2 = 200^\circ\text{C}$ sous une pression de 1 atm.

Données: $C_p(I_2)_s = 54,6 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; $C_p(I_2)_l = 81,5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; $C_p(I_2)_g = 93,2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; $\Delta H_{fus} = 15,633 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_{vap} = 25,498 \text{ kJ/mol}$; Température de fusion de I_2 (solide) est $T_{fus} = 113,6^\circ\text{C}$; température de vaporisation de I_2 (liquide) est $T_{vap} = 184^\circ\text{C}$.

Solution :

D'après l'énoncé de cet exercice on voit clairement que le I_2 passe de l'état solide à 25°C ensuite il passe à l'état liquide à la température $113,6^\circ\text{C}$ puis il passe à l'état gaz à la température de 184°C .

Pour mieux comprendre ces changements on trace l'échelle des températures comme suit :



D'après ce diagramme on constate qu'il y a 5 États, Alors :

$$S_T = \int_{T_1}^{T_{fus}} n C_{p(s)} \frac{dT}{T} + n \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}} + \int_{T_{fus}}^{T_{vap}} n C_{p(l)} \frac{dT}{T} + n \frac{\Delta H_{vap}}{T_{vap}} + \int_{T_{vap}}^{T_2} n C_{p(g)} \frac{dT}{T}$$

Après cette intégration de cette relation on trouve :

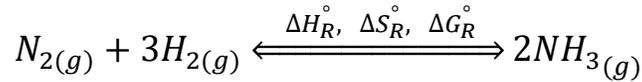
$$S_T = C_{p(I_2)(s)} \ln\left(\frac{T_{fus}}{T_1}\right) + n \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}} + C_{p(I_2)(l)} \ln\left(\frac{T_{vap}}{T_{fus}}\right) + n \frac{\Delta H_{vap}}{T_{vap}} + C_{p(I_2)(g)} \ln\left(\frac{T_2}{T_{vap}}\right)$$

$$S_T = 54,6 \cdot \ln\left(\frac{113}{25}\right) + \frac{15633}{113} + 81,5 \ln\left(\frac{184}{113}\right) + \frac{25498}{184} + 93,2 \ln\left(\frac{200}{184}\right)$$

$$S_T = 406,79 \text{ JK}^{-1}$$

Exercice N°2:

On considère la réaction de synthèse de l'ammoniac, se déroulant en phase gazeuse ;



1. Calculer l'enthalpie standard de la réaction ΔH_R° à 298 K.
2. Calculer l'énergie de la liaison N-H à 298 K.
3. Calculer l'enthalpie standard de la réaction ΔH_R° à 500 K.
4. Calculer l'entropie standard de la réaction ΔS_R° à 298 K.
5. Calculer l'enthalpie libre de la réaction ΔG_R° à 298 K.
6. Faites une conclusion sur les valeurs obtenues à $T_0 = 298$ K de $\Delta H_R^\circ, \Delta S_R^\circ$ et ΔG_R°

Données

	$N_2(g)$	$H_2(g)$	$NH_3(g)$
$\Delta H_{f,298}^\circ (KJ mol^{-1})$	0	0	-46,21
$S_{f,298}^\circ (KJ mol^{-1} K^{-1})$	191,58	130,64	192,59
$C_p^\circ (J mol^{-1} K^{-1})$	29,13	28,84	35,66

$$\Delta H_{298}^\circ(N \equiv N) = -945 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298}^\circ(H-H) = -335 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Solution :

1. Calcul de l'enthalpie standard de la réaction ΔH_R° à 298 K :

Pour la détermination de ΔH_R° , on voit d'après les données de cet exercice on a les ΔH_f° Alors on utilise directement la première loi de Hess qui sera comme suit :

$$\Delta H_{R(298)}^\circ = \sum v_i \Delta H_{f(298)}^\circ (\text{Produits}) - \sum v_j \Delta H_{f(298)}^\circ (\text{Réactifs})$$

$$\Delta H_{R(298)}^\circ = 3\Delta H_{f(NH_3)}^\circ - 3\Delta H_{f(H_2)}^\circ - \Delta H_{f(N_2)}^\circ$$

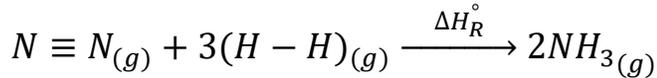
Et comme $\Delta H_{f(H_2)}^\circ = \Delta H_{f(N_2)}^\circ = 0$ alors

$$\Delta H_{R(298)}^\circ = 3\Delta H_{f(NH_3)}^\circ = 2.(-46,21) = -92,42 \text{ KJ}$$

2. Calculer l'énergie de la liaison N-H à 298 K.

Pour la détermination de $\Delta H_{(N-H)}^\circ$, on utilise directement la première loi de Hess pour les enthalpies de liaisons qui sera comme suit :

$$\Delta H_{R(298)}^\circ = \sum v_i \Delta H_{\text{Liaisons}(298)}^\circ (\text{Produits}) - \sum v_j \Delta H_{\text{liaisons}(298)}^\circ (\text{Réactifs})$$



D'après cette réaction on tire l'enthalpie de la réaction en fonction des enthalpies de liaisons qui sera :

$$\Delta H_{R(298)}^\circ = 6\Delta H_{(N-H)}^\circ - 3\Delta H_{(H-H)}^\circ - \Delta H_{(N\equiv N)}^\circ$$

On tire $\Delta H_{(N-H)}^\circ$ qui sera :

$$\Delta H_{(N-H)}^\circ = \frac{1}{6}(\Delta H_{R(298)}^\circ + 3\Delta H_{(H-H)}^\circ + \Delta H_{(N\equiv N)}^\circ) = -340,4\text{KJ}$$

3. Calcul de l'enthalpie standard de la réaction ΔH_R° à 500 K.

Pour la détermination de $\Delta H_{R(500K)}^\circ$, on voit d'après la réaction chimique que tous les réactifs ainsi que les produits sont à l'état gazeux alors on utilise directement la Kirchhoff qui sera comme suit :

$$\Delta H_R^\circ(T) = \Delta H_R^\circ(298^\circ) + \int_{298}^T \Delta n C_p dT$$

$$\Delta n C_p = \sum n_i C_p(\text{produits}) - \sum n_j C_p(\text{réactifs})$$

$$\Delta n C_p = 2C_{P(NH_3)} - 3C_{P(H_2)} - C_{P(N_2)} = -44,33\text{JK}^{-1}$$

$$\Delta H_R^\circ(500K) = -92,42 - (44,33)(500 - 298) \cdot 10^{-3} = -101,37\text{KJ}$$

4. Calcul de l'entropie standard de la réaction $\Delta S_{R(298)}^\circ$ à 298 K.

Pour la détermination de $\Delta S_{R(298)}^\circ$, on voit d'après les données de cet exercice on a les ΔH_f° Alors on utilise directement la première loi de Hess qui sera comme suit :

$$\Delta S_{R(298)}^\circ = \sum v_i S_{i(298)}^\circ (\text{Produits}) - \sum v_j S_{j(298)}^\circ (\text{Réactifs})$$

$$\Delta S_{R(298)}^\circ = 2S_{(NH_3)}^\circ - 3S_{(H_2)}^\circ - S_{(N_2)}^\circ = -198,32\text{J}$$

5. Calculer l'enthalpie libre de la réaction ΔG_R° à 298 K.

$$\Delta G_{R(298K)}^{\circ} = \Delta H_{R(298K)}^{\circ} - T\Delta S_{R(298K)}^{\circ}$$

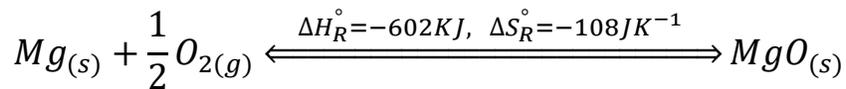
On déduit on remplace $\Delta H_{R(298K)}^{\circ}$ et $\Delta S_{R(298K)}^{\circ}$ avec leurs valeurs et on trouve :

$$\Delta G_{R(298K)}^{\circ} = -92,42 - 298(-198,32) \cdot 10^{-3} = -33,32KJ$$

6. Des conclusions sur les valeurs obtenues à $T_0 = 298 K$ de ΔH_R° , ΔS_R° et ΔG_R°
- Pour l'enthalpie on a trouvé $\Delta H_{R(298)}^{\circ} = -92,42KJ < 0$ alors la réaction est exothermique.
 - Pour l'entropie on a trouvé $\Delta S_{R(298)}^{\circ} = -198,32J < 0$ Alors cette réaction à une entropie négative. Elle est exothermique, mais elle conduit à plus d'ordre dans les dispositions des atomes.
 - Pour l'enthalpie libre de cette réaction on a trouvé $\Delta G_{R(298K)}^{\circ} = -33,32KJ < 0$ Donc on conclure que cette réaction est une réaction exothermique avec une diminution de l'entropie, elle est spontanée dans le sens direct c'est-à-dire dans le sens 1.

Exercice N°3 :

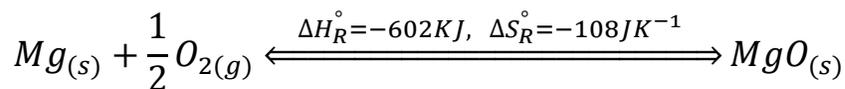
Considérons la formation d'une mole de MgO (solide) :



(On suppose que ΔH_R° et ΔS_R° sont indépendantes de la température).

- Calculer ΔG_R° pour la formation de $MgO(s)$ à $0^{\circ}C$ ($273K$). La réaction est-elle spontanée ou non spontanée à $0^{\circ}C$?
- Y'a-t-il une température à laquelle la formation de MgO passe de spontanée à non spontanée ou vice versa ? Si non, expliquez brièvement pourquoi pas. Si oui, calculer la température (T^*) à laquelle la spontanéité de la réaction change.

Solution :



- Calcul de l'enthalpie libre ΔG_R° pour la formation de $MgO(s)$ à $0^{\circ}C$ ($273K$) selon la réaction :

Comme on a ΔH_R° et ΔS_R° alors on déduit directement le ΔG_R° directement à partir de la loi de l'enthalpie libre suivante :

$$\Delta G_R^\circ = \Delta H_R^\circ - T\Delta S_R^\circ$$

$$\Delta G_{R(273K)}^\circ = -602 - 273(-108) \cdot 10^{-3} = -572,51 \text{KJ}$$

D'après ce résultat on voit que l'enthalpie libre est de $\Delta G_{R(298K)}^\circ = -33,32 \text{KJ} < 0$ Donc on conclure, qu'à cette température (273K), cette réaction est une réaction exothermique avec une diminution de l'entropie, elle est spontanée dans le sens direct c'est-à-dire dans le sens 1.

3. A. Comme la réaction est exothermique ($\Delta H_R^\circ < 0$) avec une diminution d'entropie ($\Delta S_R^\circ < 0$) et D'après la relation de l'enthalpie libre :

$$\Delta G_R^\circ = \Delta H_R^\circ - T\Delta S_R^\circ$$

Alors on déduit qu'il existe une température à laquelle la formation de MgO passe de spontanée à non spontanée ou vice versa et cette dernière elle s'appelle température critique.

- B. Calcul de la température (T_{critique}) à laquelle la spontanéité de la réaction change.

A l'équilibre on a : $\Delta H_R^\circ - T\Delta S_R^\circ = 0$ on tire la température qui sera :

$$T_{\text{critique}} = \frac{\Delta H_R^\circ}{\Delta S_R^\circ} = \frac{602}{0,108} = 5574 \text{K}$$

Si la température $T > T_{\text{critique}}$ on trouve $\Delta G_{R(298K)}^\circ > 0$ alors la réaction est spontanée dans le sens contraire c'est-à-dire dans le sens 2.

Si la température $T < T_{\text{critique}}$ alors $\Delta G_{R(298K)}^\circ < 0$ la réaction sera spontanée dans le sens 1.

CHAPITRE V : Les équilibres chimiques

V.1 Objectifs.....	81
V.2 Introduction.....	81
V.3 Définitions :.....	82
V.3 Perturbation de l'état d'équilibre	89
V.4 Principe de Le Chatelier (1850-1936) :	89
V.5 Évolutions des équilibres chimiques.....	90
a. Influence de la Température :.....	90
b. Influence de la pression (à température constante ($T=Cst$)) :	92
c. Influence du volume (à température constante ($T=Cst$)) :	92
d. Influence de la composition.....	92
Exercice d'application :	96

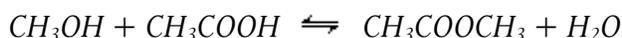
CHAPITRE V : Les équilibres chimiques

V.1 Objectifs

Après avoir bien compris les propriétés des principales fonctions thermodynamiques et leurs applications aux corps purs, on peut maintenant envisager l'application de ces fonctions aux réactions chimiques. Comment peut relier la variation de l'énergie libre (enthalpie libre) et les concentrations des réactifs et des produits dans un mélange réactionnelle? Quelles sont les lois qui gouvernent les réactions ?

V.2 Introduction

Soit le mélange de méthanol et d'acide acétique. Laissez à lui-même, il réagit et se transforme partiellement à la température normale en acétate de méthyle et en eau. Si l'on mélange au contraire de l'acétate de méthyle et de l'eau, le système va évoluer vers la formation de méthanol et d'acide acétique. Si, en outre, on a pris soin dans chacun des deux cas de réaliser des mélanges équimoléculaires, on obtient le même mélange final.



Les deux systèmes précédents évoluent l'un vers l'autre et atteindront un état d'équilibre dynamique. Loin d'être figés, les réactifs continuent de réagir. Il y a donc réactions directe (de gauche à droite) et indirecte (de droite à gauche) de façon ininterrompue. On dit aussi qu'il y a équilibre entre deux réactions. Les vitesses des deux réactions étant identiques, on obtient en apparence un état de non réaction.

Dans un équilibre chimique, les réactions en avant et en arrière se produisent à des rythmes identiques, et les concentrations de produits et de réactifs restent constantes. Si nous effectuons une réaction dans un système fermé de sorte que les produits ne peuvent pas s'échapper, nous constatons souvent que la réaction ne donne pas un rendement de 100 % des produits. Au lieu de cela, certains réactifs restent après que les concentrations ont cessé de changer. À ce stade, lorsque les concentrations des réactifs et des produits ne changent plus, nous disons que la réaction est à l'équilibre. Un mélange de réactifs et de produits se trouve à l'équilibre.

V.3 Définitions :

On appelle *mélange* tout système constitué d'au moins deux corps purs. Cette définition ne présume pas que les corps purs se dissolvent ou non mutuellement l'un dans l'autre. Par exemple, si la mixtion de l'eau et du pentane forme un mélange, il en est de même du chlorure de sodium, NaCl, immergé et donc dissout dans de l'eau.

On appelle *équilibre homogène* tout mélange qui résulte en la formation d'une seule phase solide, liquide ou gazeuse. Cette phase est homogène : ses propriétés sont identiques quel que soit le lieu considéré à l'intérieur de cette phase. Le mélange de nitrate de potassium et de chlorure de sodium en solution aqueuse conduit à un équilibre chimique : $\text{NaCl} + \text{KNO}_3 \rightleftharpoons \text{KCl} + \text{NaNO}_3$.

On appelle *équilibre hétérogène* tout mélange qui conduit à la formation d'un équilibre chimique faisant intervenir au moins deux phases homogènes. La dissolution d'iode dans le mélange eau - tétrachlorure de carbone conduit à une distribution d'iode entre les deux solvants. Il y a équilibre physique. Par contre, le mélange carbone graphite + dioxyde de carbone gazeux forme l'équilibre chimique hétérogène suivant : $\text{C} (\text{graphite}) + \text{CO}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{CO} (\text{g})$

a. Réaction complète et réaction incomplète

- ✓ **Réaction est complète** : quand le système évolue jusqu'à disparition d'au moins un des réactifs.

Exemple : (les réactions de combustion) $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

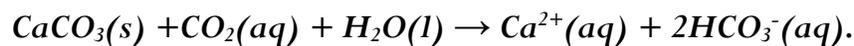
- ✓ **Réaction incomplète** : dans ce cas, à la fin de l'évolution, les composés de départ (les réactifs) sont encore présents avec de nouveaux composés formés (les produits), cette réaction elle peut se produire dans le sens direct autant que dans le sens inverse. Au même endroit et au même moment, les réactifs se transforment en produits alors que les produits se transforment en réactifs.

Exemple : estérification à 250C

État initial : (acide organique + alcool) \rightarrow État final (acide organique + alcool + ester + eau)

b. Étude d'une réaction incomplète et la mise en œuvre d'un équilibre chimique :

Le carbonate de calcium est présent sous forme de calcaire $\text{CaCO}_3(\text{s})$ dans tous les dépôts souterrains, héritage des océans disparus. Sous l'action de l'eau infiltrée contenant du dioxyde de carbone, le calcaire se dissout en produisant des ions Ca^{2+} et HCO_3^- :



Lorsque cette eau infiltrée riche en minéraux dissous débouche dans une grotte, la réaction inverse se produit, le dioxyde de carbone CO_2 se dégage et le carbonate de calcium précipite selon la réaction suivante :



Que ce serait-il passé si la solution initiale d'ions Ca^{2+} et 2HCO_3^- avait été placée dans un récipient fermé plutôt que laissée à l'air libre ?

- ✓ Au début, les ions (Ca^{2+} et 2HCO_3^-) réagissent et donnent les produits (CaCO_3 et CO_2) à une certaine vitesse. Les concentrations des réactifs diminuent avec le temps et la réaction devient plus lente. Cependant, en même temps, les produits H_2O , CO_2 et CaCO_3 commencent à se combiner pour redonner Ca^{2+} et HCO_3^- à un rythme qui s'accroît sous l'effet de l'augmentation de leurs concentrations.
- ✓ Il arrive un moment où la vitesse de la réaction directe (avec la formation de $\text{CaCO}_3(\text{s})$) et celle de la réaction inverse (avec la dissolution de $\text{CaCO}_3(\text{s})$) deviennent égales et il ne se passe plus rien à l'échelle macroscopique. Le système a alors atteint l'équilibre chimique, un état dans lequel les deux réactions directes et inverse ont toujours lieu, mais à la même vitesse, si bien qu'aucun changement net n'est visible, **on parle d'équilibre dynamique**. Cet équilibre est représenté par le symbole « \rightleftharpoons »:



D'après cet exemple dit qu'un système chimique est en état d'équilibre lorsqu'il est le siège d'une réaction inversible c'est-à-dire une réaction qui n'est pas totale. 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.

a. Loi d'action de masse :

Considérons une réaction chimique en solution, $\nu_A A + \nu_B B \rightleftharpoons \nu_C C + \nu_D D$, A l'équilibre, les concentrations des constituants vérifient la relation :

$$K_C = \frac{[C]^{\nu_C} \times [D]^{\nu_D}}{[A]^{\nu_A} \times [B]^{\nu_B}}$$

K_C est la constante d'équilibre relative aux concentrations. $[A]$ est la concentration molaire du constituant A. Dans le cas où les constituants sont à l'état gazeux, on utilise la constante d'équilibre relative aux pressions partielles.

$$K_P = \left(\frac{P_D^{\nu_D} \times P_C^{\nu_C}}{P_A^{\nu_A} \times P_B^{\nu_B}} \right)$$

L'équation qui traduit la loi d'action de masse peut être généralisée aux systèmes hétérogènes en utilisant les activités :

$$K = \left(\frac{a_D^{\nu_D} \times a_C^{\nu_C}}{a_A^{\nu_A} \times a_B^{\nu_B}} \right)$$

Cette relation représente la « loi d'équilibre » qu'on appelle également « loi d'action de masse » ou encore « loi de Guldberg et Waage ». Elle s'applique uniquement pour les systèmes fermés.

Activité

- ✓ $a(\text{gaz } A) = P_A$: pression partielle de A. $P_A = x_A \cdot P_T$
- ✓ $a(\text{solide}) = 1$
- ✓ $a(\text{liquide pur}) = 1$
- ✓ $a(\text{soluté } A \text{ en solution diluée}) = \text{concentration molaire } [A]$
- ✓ $a(\text{solvant}) = 1$ (Il est majoritaire, donc pratiquement pur)

1. Relation entre K_p et K_c :

D'après la loi des gaz parfait on $PV = nRT$ alors $P = \frac{n}{V} RT$ avec $\frac{n}{V} = C$ on remplace dans la

relation de K_p et on trouve :
$$K_p = \frac{[C]^{\nu_C} (RT)^{\nu_C} \times [D]^{\nu_D} (RT)^{\nu_D}}{[A]^{\nu_A} (RT)^{\nu_A} \times [B]^{\nu_B} (RT)^{\nu_B}} = K_c \frac{(RT)^{c+d}}{(RT)^{a+b}}$$

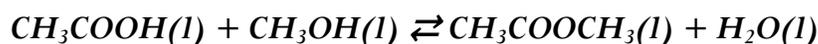
$$K_p = K_c(RT)^{(v_C+v_D)-(v_A+v_B)}$$

On pose $\Delta v = (v_C + v_D) - (v_A + v_B)$ donc on trouve $K_p = K_c(RT)^{\Delta v}$

2. Application: Loi d'action de masse (L.A.M.) -Systèmes homogènes et hétérogènes :

Cas d'un équilibre homogène :

$2O_3(g) \rightleftharpoons 3O_2(g)$ la constante d'équilibre de cette réaction est K_p : $K_p = \frac{P_{O_2}^3}{P_{O_3}^2}$



Dans cette réaction est homogène en phase liquide alors on utilise la constante K_c qui sera :

$$K_c = \frac{[CH_3COOCH_3]}{[CH_3COOH][CH_3OH]} \quad \text{Dans le cas où la solution est aqueuse, c.-à-d. } H_2O \text{ joue le rôle}$$

de solvant, son activité sera prise égale à 1.

Cas d'un équilibre hétérogène

$3Fe(s) + 4H_2O(g) \rightleftharpoons Fe_3O_4(s) + 4H_2(g)$ dans ce cas on prend que les éléments qui sont à l'état gazeux car les autres qui sont à l'état solides ils ont une activité égal à 1 alors la constante

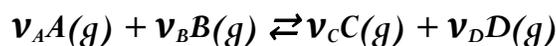
d'équilibre est K_p qui sera : $K_p = \frac{P_{H_2}^4}{P_{H_2O}^4}$

$2AgI(l) + 2H_2(g) \rightleftharpoons 2Ag(s) + 2HI(g)$ la même chose pour cette réaction on utilise que les

composés qui sont à l'état gazeux : $K_p = \frac{P_{HI}^2}{P_{H_2}^2}$

3. Relation entre la constante d'équilibre et la variation d'enthalpie libre standard:

Considérons une réaction chimique se produisant entre gaz parfaits :



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

$$\Delta G_R = v_C G_{(C)} + v_D G_{(D)} - v_A G_{(A)} - v_B G_{(B)}$$

$$\Delta G_R = c G_{(C)} + d G_{(D)} - a G_{(A)} - b G_{(B)}$$

Or, l'enthalpie molaire de chaque constituant est donnée par:

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

On remplace dans la relation précédente est on trouve :

$$\begin{aligned} \Delta G_R &= \nu_C(G^\circ(C) + RT \ln(a_C)) + \nu_D(G^\circ(D) + RT \ln(a_D)) - \nu_A(G^\circ(A) \\ &\quad + RT \ln(a_A)) - \nu_B(G^\circ(B) + RT \ln(a_B)) \\ \Delta G_R &= [\nu_C G^\circ(C) + \nu_D G^\circ(D) - \nu_A G^\circ(A) - \nu_B G^\circ(B)] + RT [\ln(a_C^{\nu_C}) + \ln(a_D^{\nu_D}) \\ &\quad - \ln(a_A^{\nu_A}) - \ln(a_B^{\nu_B})] \end{aligned}$$

Après simplification cette relation devient :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln\left(\frac{a_D^{\nu_D} a_C^{\nu_C}}{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B}}\right) \quad \text{Ou} \quad \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln\left(\frac{P_D^{\nu_D} P_C^{\nu_C}}{P_A^{\nu_A} P_B^{\nu_B}}\right)$$

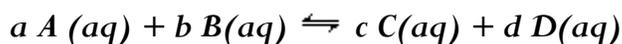
b. Le quotient de réaction :

Le terme Q_R est le quotient réactionnel, exprimé en fonction des activités ou des pressions partielles des constituants.

$$Q_R = \frac{a_D^{\nu_D} a_C^{\nu_C}}{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B}}$$

Le quotient de réaction est une grandeur sans unité qui nous renseigne sur l'évolution d'une réaction chimique

✓ Étudions la réaction suivante en solution aqueuse:



Le quotient de réaction, noté Q_R , pour cette réaction dans un état donné du système est :

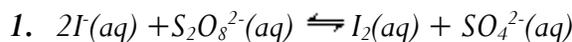
$$Q_R = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b}$$

Remarque :

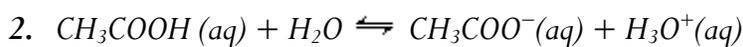
- ✓ La valeur du coefficient de réaction s'exprime par un nombre sans unité.
- ✓ Par convention, l'eau, solvant, n'intervient pas dans l'écriture de l'expression de Q (même s'il intervient dans l'équation de la réaction).
- ✓ Les espèces chimiques solides n'apparaissent pas dans l'expression du quotient des réactions.

Exemple :

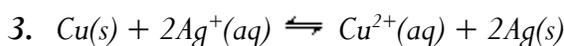
On considère les réactions suivantes :



$$Q_R = \frac{[I_2][SO_4^{2-}]}{[I^-]^2 \times [S_2O_8^{2-}]}$$



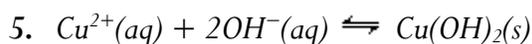
$$Q_R = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$



$$Q_R = \frac{[Cu^{2+}]}{[2Ag^+]}$$



$$Q_R = [Ca^{2+}][Cl^-]^2$$



$$Q_R = \frac{1}{[Cu^{2+}] \times [OH^-]^2}$$

1. Valeur du quotient de réaction à l'équilibre :

- ✓ *Le quotient de la réaction dépend des concentrations des réactifs et des produits. Ces concentrations évoluent au cours de la réaction : le quotient de réaction Q_R dépend donc de l'avancement de la réaction.*
- ✓ *A un moment donné, la réaction cesse d'évoluer (du moins au niveau macroscopique); la réaction a atteint alors son état d'équilibre.*

Le quotient de réaction Q_R lorsque la réaction a atteint son état d'équilibre est donnée par la relation suivante :

$$Q_R = K = K_c = \frac{[C]_{eq}^c \times [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a \times [B]_{eq}^b}$$

Donc le quotient de réaction à l'équilibre égale à la constante d'équilibre K ($Q_R=K$).

La valeur de la constante d'équilibre d'une réaction est indépendante de la composition initiale du système, elle ne dépend que de la température.

Alors pour une réaction qui se déroule à l'état gaz on a la constante d'équilibre K est donnée par la relation suivante :

$$K_P = \left(\frac{P_D^{\nu_D} \times P_C^{\nu_C}}{P_A^{\nu_A} \times P_B^{\nu_B}} \right)$$

P_i sont les pressions partielles à l'équilibre.

À l'équilibre on a $\Delta G_R = 0$ on remplace dans la relation de l'enthalpie libre et on trouve :

$\Delta G^\circ + RT \ln(K) = 0$ Alors $\Delta G^\circ = -RT \ln(K)$ d'après cette relation on tire la relation de

K qui sera :

$$K = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}}$$

2. Prévoir le sens d'évolution d'un système chimique

Si à l'instant initial les espèces A , B , C et D sont présentes dans le milieu réactionnel, comment peut-on prévoir dans quel sens la réaction va se dérouler spontanément ?

On calcule le quotient de réaction initial Q_i

(1) lorsque $Q_i < K$

Le système évolue de façon à obtenir $Q = K$ Pour cela, Q doit augmenter : les concentrations des produits doivent alors augmenter et les concentrations des réactifs doivent diminuer.

Ceci implique la consommation des réactifs au profit de la fabrication des produits, donc la réaction évolue dans le sens direct 1.

(2) lorsque $Q_i = K$

L'état d'équilibre est atteint. Macroscopiquement, le système n'évolue plus.

(3) lorsque $Q_i > K$

Le système doit évoluer dans le sens 2, sens de la consommation des espèces C et D afin de diminuer les concentrations $[C]$ et $[D]$ et d'augmenter les concentrations $[A]$ et $[B]$, correspondant à la diminution de Q .

Exemple :

On donne pour l'équilibre suivant réalisé à $P = 1 \text{ bar}$: $K_p(403\text{K}) = 0,147$

	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	\rightleftharpoons	$2\text{NO}_2(\text{g})$	n_{tot}
A t_0	1 mol		2 mol	3
A t_1	1 mol		0 mol	1
A t_2	0 mol		1 mol	1
A t_3	10 mol		1 mol	11

Pour déduire le sens de la réaction on calcul le quotient de la réaction pour chaque état ensuite on le compare avec la constante d'équilibre comme suite :

$$Q_0 = 4/3 > K_p \rightarrow \text{sens 2}$$

$$Q_1 = 0 < K_p \rightarrow \text{sens 1}$$

$$Q_3 > K_p \rightarrow \text{sens 2}$$

$$Q_4 < K_p \rightarrow \text{sens 1}$$

V.4 Perturbation de l'état d'équilibre

Supposons que la réaction précédente ait atteint son état d'équilibre, Que se passe-t-il si on perturbe l'équilibre en faisant varier la concentration (la température ou la pression), des substances ?

L'équilibre sera momentanément rompu, l'une des deux réactions va d'abord dominer au détriment de l'autre. Puis, selon une loi valable pour la plupart des phénomènes naturels, le système va trouver un nouvel état d'équilibre...

V.5 Principe de Le Chatelier (1850-1936) :

« Si un système à l'équilibre est soumis à une perturbation (modification de l'un des facteurs d'équilibre), l'équilibre se déplace dans le sens diminuant l'effet de la perturbation c'est-à-dire il réagit de façon à s'opposer à cette perturbation. La réaction capable de diminuer la perturbation est favorisée »

Un équilibre cherche toujours à s'opposer aux variations qu'on veut lui imposer. C'est la loi de modération. (Facteurs d'équilibre : variables intensives définissant l'état d'un système en équilibre).

On va étudier l'effet d'une perturbation du système en équilibre par modification d'un facteur d'équilibre à savoir l'effet de la température (T), effet de la pression (P) et l'effet de la composition (x_i ou P_i) à (T et V constantes à T et P constantes), sur le sens de l'évolution de cette équilibre.

V.6 Évolutions des équilibres chimiques

a. Influence de la Température :

Variation de K_p avec T : - Loi de Vant'Hoff

$$\Delta G_R^0 = \Delta H_R^0 - T\Delta S_R^0 = -RT \ln(K_P) \text{ Alors on tire } \ln(K_P) \text{ qui sera :}$$

$$\ln(K_P) = -\frac{\Delta H_R^0}{RT} + \frac{\Delta S_R^0}{R} \text{ Si l'on porte } \ln(K_P) \text{ en fonction de } 1/T \text{ on obtient directement les valeurs de}$$

ΔH_R^0 et ΔS_R^0 Alors on peut écrire cette relation sous la forme différentielle suivante :

$$\frac{d(\ln K_P)}{dT} = \frac{\Delta H_R^0}{RT^2} \text{ C'est la loi de Vant'Hoff pour une réaction à pression constante.}$$

$$d(\ln(K_P)) = -\left(\frac{\Delta H_R^0}{RT^2}\right)dT \text{ Après intégration de cette loi on trouve}$$

$$\ln(K_{P2}) - \ln(K_{P1}) = -\frac{\Delta H_R^0}{RT_2} + \frac{\Delta H_R^0}{RT_1}$$

Après simplification de cette équation on trouve :

$$\ln \frac{K_{P2}}{K_{P1}} = -\frac{\Delta H_R^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Cette relation permet de prévoir facilement l'influence de la température T sur le sens d'un équilibre. Le terme (RT^2) est obligatoirement positif alors d'après la loi de Vant'Hoff on constate que le sens d'évolution de la réaction dépendra de ΔH_R^0 et il sera :

- ✓ Si $\Delta H_R^0 < 0$ (Réaction exothermique) : ce type de réaction dégage de l'énergie lorsqu'elle se produit. Si on augmente la température, c'est-à-dire que l'on apporte de l'énergie, on ne facilite en rien la réaction, et, au contraire, on s'oppose à son déroulement
- ✓ Si $\Delta H_R^0 > 0$ (Réaction endothermique) : dans ce cas la réaction consomme de l'énergie pour se produire. Si on augmente la température, c'est-à-dire que l'on apporte de l'énergie, la réaction la consomme et la réaction est facilitée.

Alors d'une manière générale, Une élévation de température favorise donc le sens correspondant à la réaction endothermique. Inversement, un abaissement de température favorise le sens correspondant à la réaction exothermique. Tout se passe donc comme si l'équilibre cherchait à s'opposer à la variation de T c'est le principe de Le Chatelier.

Remarque :

- ✓ A l'aide de cette équation de vant'Hoff une fois qu'on connaît ΔH_R^0 (à partir de l'équation de Van't Hoff) et ΔG_R^0 (à partir de $\Delta H_R^0 = -nRT \ln K$), on peut calculer ΔS_R^0 (où T est la température qui correspond à la valeur de ΔG_R^0 qu'on utilise) à partir de la relation suivante :

$\Delta G_R^0 = \Delta H_R^0 - T\Delta S_R^0$ On tire ΔS_R^0 qui sera :

$$\Delta S_R^0 = \frac{\Delta H_R^0 - \Delta G_R^0}{T}$$

- ✓ Pour une réaction qui se déroule à volume constante et d'après les équations suivantes :

$\frac{d(\ln K_P)}{dT} = \frac{\Delta H_R^0}{RT^2}$ Et $K_P = K_C(RT)^{\Delta v}$ On a aussi $\Delta H_R^0 = \Delta U_R^0 + \Delta v_{(g)}RT$ On tire déduit la relation entre K_C et ΔU qui sera :

$$\frac{d(\ln K_C)}{dT} = \frac{\Delta U_R^0}{RT^2}$$

loi Van'tHoff pour une réaction a volume constante.

- ✓ La détermination de la constante d'équilibre à une température $T > T_0$: La valeur de K à la température T se déduit de la relation : $\Delta G^0(T) = -RT \ln(K)$ Il est donc facile d'obtenir K à partir des valeurs de $\Delta G_R^0(T)$ Mais assez long de calculer $\Delta G_R^0(T)$. Il est souvent aussi possible de calculer $K(T)$ à partir de $K(298)$ en intégrant la loi de Van'tHoff suivante :

$$\frac{d(\ln K_P)}{dT} = \frac{\Delta H_R^0}{RT^2}$$

L'intégration de cette dernière relation entre 298 K et une température quelconque T conduit à :

$$\ln K_{(T)} = \ln K_{(298)} + \frac{1}{R} \int_{298}^T \frac{\Delta H_R^0}{T^2} dT$$

$\Delta H_R^0(T)$ Étant obtenu par intégration de la loi de Kirchhoff et $K_{(298)}$ à partir de :

$$\Delta G_{R(298)}^0 = \Delta H_{R(298)}^0 - T\Delta S_{R(298)}^0 = -R \cdot 298 \cdot \ln(K_{298}) \text{ Alors}$$

$$\ln(K_{298}) = \frac{\Delta H_{R(298)}^0 - (298 \cdot \Delta S_{R(298)}^0)}{(R \cdot 298)}$$

Avec $\Delta H_R^0(T)$ est déduite à partir de la loi de Kirchhoff.

b. Influence de la pression (à température constante (T=Cst)) :

D'après la relation de la constante d'équilibre K_P :

$$K_P = \left(\frac{P_D^{v_D} \times P_C^{v_C}}{P_A^{v_A} \times P_B^{v_B}} \right) \text{ on } P_i^{v_i} = (x_i)^{v_i} P_{Tot}^{v_i} \text{ on remplace dans la relation de } K_P \text{ et on trouve :}$$

$$K_P = \left(\frac{x_D^{v_D} \times x_C^{v_C}}{x_A^{v_A} \times x_B^{v_B}} \right) P_{Tot}^{\Delta v(g)} \text{ On pose : } K_x = \left(\frac{x_D^{v_D} \times x_C^{v_C}}{x_A^{v_A} \times x_B^{v_B}} \right) \text{ alors } K_P = K_x P_{Tot}^{\Delta v(g)}$$

- ✓ Si P augmente l'équilibre cherche à la faire diminuer en se déplaçant dans le sens de diminution du nombre de moles gazeuses.
- ✓ Si P diminue l'équilibre cherche à la faire augmenter en se déplaçant dans le sens de l'augmentation du nombre de moles gazeuses.
- ✓ Si au cours de la réaction le nombre de moles gazeuses ne varie pas, la pression est sans influence sur l'équilibre ; dans ce cas P n'est pas un facteur d'équilibre.

c. Influence du volume (à température constante (T=Cst)) :

Si on augmente le volume du système à l'équilibre, sa pression diminue, le système devenu hors d'équilibre, va évoluer dans le sens d'augmentation du nombre de moles gazeuses \rightarrow Effet inverse de la pression.

$$K_P = K_n \left(\frac{RT}{V} \right)^{\Delta v(g)}$$

d. Influence de la composition

1. Taux d'avancement de réaction, taux de conversion par rapport à un réactif :

Une réaction incomplète est une réaction qui ne peut pas être totale, comme par exemple la réaction de l'acide éthanoïque (acide faible) avec l'eau : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ à laquelle est associée une constante d'équilibre. Ce peut être aussi une réaction totale dont l'évolution n'a pas encore

eu le temps de se terminer. La valeur de l'avancement de réaction peut alors, lorsque la réaction est incomplète, être inférieure à la valeur maximale de l'avancement de réaction ξ_{\max} .

On peut donc, pour mesurer l'évolution de la réaction par rapport à l'évolution maximale, définir un taux d'avancement de réaction que l'on notera x , x étant une grandeur sans dimension, qui représentera la fraction de réactifs ayant réagi par rapport à celle qui aurait disparu si la réaction était totale.

Le taux ou degré d'avancement de réaction x s'écrit : $x = \frac{\xi}{\xi_{\max}}$

Lorsque la réaction est totale, c'est à dire lorsqu'elle consomme la totalité d'au moins un des réactifs, le taux d'avancement de réaction vaut 1 (ou encore 100%). Si ce n'est pas le cas, le taux d'avancement de réaction est compris entre 0 et 1 (ou entre 0 et 100%).

Ce taux d'avancement peut être différent du taux de conversion relatif lui à chacun des réactifs.

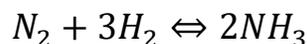
Le taux de conversion du réactif A est égal au rapport du nombre de moles de A restant sur le nombre de moles de A initialement présentes. On écrira donc :

$$\tau_A = \frac{n_A^0 - n_A}{n_A^0} \quad \text{Et} \quad \tau_B = \frac{n_B^0 - n_B}{n_B^0}$$

Si les proportions initiales de A et de B sont différentes (des proportions stœchiométriques), seul le taux de conversion du réactif minoritaire sera égal au taux d'avancement de réaction.

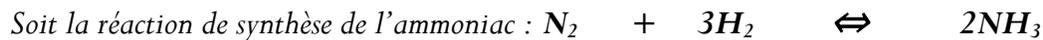
Exemple (Réaction incomplète de synthèse de l'ammoniac) :

Soit un réacteur fermé contenant initialement une mole de diazote N_2 et une mole de dihydrogène H_2 . Dans ce réacteur peut se produire la réaction suivante :



A un instant donné, le contenu du réacteur est de : 0,8 mol de N_2 , 0,4 mol de H_2 et 0,4 mol de NH_3 .

Quels sont à cet instant les valeurs de l'avancement de réaction, du taux d'avancement de réaction et des taux de conversion par rapport à N_2 et H_2 ?

Solution :

A l'état initial on a en mol : $1 \quad 1 \quad 0$

A l'instant t on a en mol $0,8 \quad 0,4 \quad 0,4$

A l'instant t en fonction de ξ : $1-\xi \quad 1-3\xi \quad 2\xi$

Pour calculer ξ il suffit d'égaliser les expressions sur les deux lignes c'est-à-dire $1-\xi=0,8$ alors $\xi=0,2$.

(Ou bien $1-3\xi=0,4$ alors on déduit $\xi=0,2$)

Calcule de l'avancement maximale ξ_{max} qui représente la plus petite valeur de ξ qui annule la quantité de matière de l'un des deux réactifs. Donc $1-\xi_{max}=0$ alors $\xi_{max}=1$ ou bien $1-3\xi_{max}=0$ c'est dire

$$\xi_{max} = \frac{1}{3} \text{ Et puisque le nombre de mol d'un réactif ne peut pas être négatif alors } \xi_{max} = \frac{1}{3} = 0,333$$

On calcule le taux d'avancement de la réaction qui sera : $x = \frac{\xi}{\xi_{max}} = \frac{0,2}{0,333} = 0,6$ alors l'avancement de cette réaction est de 60%.

Pour les taux de conversion du N_2 et H_2 sont respectivement :

$$\tau_{N_2} = \frac{n_{N_2}^0 - n_{N_2}}{n_{N_2}^0} = \frac{1-0,8}{1} = 0,2 \text{ Soit } 20\% \text{ et pour le } H_2 \text{ est :}$$

$$\tau_{H_2} = \frac{n_{H_2}^0 - n_{H_2}}{n_{H_2}^0} = \frac{1-0,4}{1} = 0,6 = x \text{ Soit } 60\%. \text{ Le taux de conversion minoritaire est égal à } x.$$

2. Relation liant la constante d'équilibre K_p au coefficient de dissociation α et la pression totale P :

Le coefficient de dissociation α est le rapport entre la quantité dissociée sur la quantité initiale

$$\text{c'est-à-dire } \alpha = \frac{\text{le nombre de mole dissociée}}{\text{le nombre de mole initiale}} = \frac{x}{n_0}.$$

Pour déterminer la constante d'équilibre d'une réaction en fonction du coefficient de dissociation on suit l'exemple suivant :



$$\begin{array}{cccccc} A t_0 & n_0 & 0 & 0 & n_{tot} = n_0 \end{array}$$

$$\begin{array}{cccccc} A t_{eq} & n_0(1-\alpha) & n_0\alpha & n_0\alpha/2 & n_{tot} = n_0(1+\alpha/2) \end{array}$$

$K_P = \frac{P_{CO} P_{O_2}^{1/2}}{P_{CO_2}}$ On remplace les valeurs des pressions partiels en fonction de α et on trouve :

$$K_P = \frac{\left[\left(\frac{\alpha}{2+\alpha}\right)P\right]^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2\alpha}{2+\alpha}\right)P}{\frac{2(1-\alpha)}{(2+\alpha)}P} \text{ Après simplification on trouve : } K_P = \frac{P^{1/2} \alpha^{3/2}}{(1-\alpha)(2+\alpha)^{1/2}}$$

3. Le sens d'évolution des équilibres avec le changement de compositions :

Ajout d'un constituant actif (intervenant dans l'équilibre : réactif ou produit) : Si l'on varie la quantité d'un constituant actif gazeux à T et V constants :

- ✓ Si la concentration d'un des constituants augmente, le système évolue dans le sens de sa disparition.
- ✓ Réciproquement si la concentration d'un des constituants diminue, le système évolue dans le sens de sa formation.

Ajout d'un constituant inactif gazeux (inerte) A T constante,

L'introduction d'un gaz inerte à pression constante peut modifier l'état d'équilibre car elle fait diminuer les pressions partielles et si $\Delta\nu(g) \neq 0$, l'équilibre se déplace dans le sens où le nombre de moles gazeuses augmente.

- ✓ Si $\Delta\nu(g) = 0$, lorsqu'on ajoute un gaz inerte, le rapport (P/nT) $\Delta\nu(g) = 1$ et il n'y a pas d'effet sur la réaction.
- ✓ Si $\Delta r\nu(g) > 0$, quand n_T augmente, l'équilibre déplace dans le sens 1 (sens direct) et donc le sens d'une augmentation de la quantité de matière des produits.
- ✓ Si $\Delta r\nu(g) < 0$, quand n_T augmente, l'équilibre déplace dans le sens 2 (sens inverse).

Dans les deux cas l'équilibre se déplace dans le sens d'une augmentation du nombre de moles gazeuses.

V.7 Exercice d'application :**Exercice N°1 :**

Soit l'équilibre suivant sous $P=1 \text{ atm}$. Et $T=298\text{K}$:



1. Suivant quel sens (1 ou 2) évoluera la réaction si on augmente la température. Justifiez votre réponse ?
2. Suivant quel sens (1 ou 2) évoluera la réaction si on augmente la pression. Justifiez votre réponse?
3. Donnez l'expression de la constante d'équilibre K_p .

Donnée: $\Delta H_f^0(\text{CO}(g)) = -26,4 \text{ Kcal/mol}$, $\Delta H_f^0(\text{CO}_2(g)) = -94,5 \text{ Kcal/mol}$.

Solution:

La première des choses à faire c'est de calculer le ΔH_R de la réaction :

On utilise la loi de Hess et on trouve : $\Delta H_{R(298)}^0 = \Delta H_f^0(\text{CO}_2) - 2\Delta H_f^0(\text{CO}) = -41,25 \text{ KJ}$

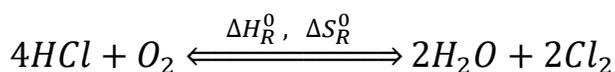
$\Delta H_{R(298)}^0 < 0$ Alors la réaction est exothermique dans le sens directe (1) et endothermique dans le sens indirecte (2).

1. L'augmentation de la température déplace l'équilibre dans le sens endothermique c'est-à-dire dans notre cas l'équilibre déplace dans le sens (2).
2. Une augmentation de pression déplace l'équilibre dans le sens de diminution du nombre de moles des constituants gazeux c'est-à-dire dans notre cas on a $\Delta \nu(g) = -1$, alors l'augmentation de la pression déplace l'équilibre dans le sens direct (1).
3. L'expression de la constante d'équilibre K_p

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}^2}$$

Exercice N°2 :

On considère la réaction en phase gazeuse homogène :



On donne les grandeurs molaires de référence pour les quatre gaz supposés parfaits à la température 298K:

Constituant	HCl	O ₂	H ₂ O	Cl ₂
ΔH_f^0 (Kj/mol)	-92,3	0	-241,8	0
S^0 (Kj/(mol.K))	186,9	205,2	188,8	223,1
C_p^0 (j/(mol.K))	29,1	29,4	33,6	33,9

1. Calculer l'enthalpie standard $\Delta H_{R(298)}^0$ et l'entropie standard $\Delta S_{R(298)}^0$ de la réaction à 298 K.
2. Trouver pour l'équilibre considéré, la valeur numérique à 298 K, de la constante d'équilibre K_p .
3. Préciser l'influence de la température et de la pression sur cet équilibre.
4. Calculer l'enthalpie standard ΔH_R^0 de la réaction à $T = 923$ C
5. On chauffe à 650°C, sous la pression totale P constante, un mélange formé au départ de 4 moles de HCl et de 1 mole de O₂
 - a. Déterminer la pression totale P du système nécessaire pour obtenir un avancement de la réaction à l'équilibre $\% = 0,70$ mole. On prendra: $K_p = 0,30$
 - b. En déduire les pressions partielles des constituants à l'équilibre.

Solution:

On a l'équilibre suivant: $4HCl + O_2 \xrightleftharpoons{\Delta H_R^0, \Delta S_R^0} 2H_2O + 2Cl_2$

1. Calcul de l'enthalpie standard $\Delta H_{R(298)}^0$ de la réaction à 298 K. On utilise la loi de Hess qui donne: $\Delta H_{R(298)}^0 = 2\Delta H_f^0(H_2O) - 4\Delta H_f^0(HCl) = -114,4$ Kj.

Pour la détermination de $\Delta S_{R(298)}^0$ de la réaction à la température standard (298 K) on utilise la loi de Hess et on trouve :

$$\Delta S_{R(298)}^0 = 2S_{(H_2O)}^0 + 2S_{(Cl_2)}^0 - 4S_{(HCl)}^0 - S_{(O_2)}^0 = -129 \text{ jK}^{-1}$$

2. Calcul de la constante d'équilibre K_p pour cet équilibre à 298 K. La loi d'action de masse s'écrit : $\Delta G_R^0 = \Delta H_R^0 - T\Delta S_R^0 = -RT \ln(K_p)$ D'après les résultats qu'on a trouvés pour ΔH_R^0 et ΔS_R^0 alors on déduit facilement la valeur de ΔG_R^0 qui sera : $\Delta G_R^0 = \Delta H_R^0 - T\Delta S_R^0 = -75,958$ KJ
D'après la relation précédente on tire la valeur la constante d'équilibre

$$\Delta G_R^0 = -RT \ln(K_P) \text{ Alors on tire } K_P \text{ qui sera : } K_P = e^{\frac{-\Delta G}{RT}} = 2,06 \cdot 10^{13}$$

3. Influence des paramètres température et pression :

A. Influence de la température : d'après les résultats qu'on a trouvés on voit clairement que le $\Delta H_{R(298)}^0 = -114,4 \text{ KJ} < 0$ donc la réaction est exothermique (par conséquence la réaction inverse sens 2 est endothermique), l'augmentation de la température déplace l'équilibre dans le sens endothermique c'est-à-dire dans le sens 2.

B. Influence de la pression : L'augmentation de la pression déplace l'équilibre dans le sens qui diminue le nombre de moles gazeuses. Comme: $\Delta \nu = -1 < 0$ Donc, si La pression P augmente l'équilibre se déplace dans le sens 1.

4. Calcul de l'enthalpie standard ΔH_R^0 de la réaction à $T = 923 \text{ C}$: pour répondre a cette question on utilise le relation de Kirchhoff :

$$\Delta H_{R(T)}^0 = \Delta H_{R(298)}^0 + \int_{298}^T \Delta C_P^0 dT$$

On calcul d'abord ΔC_P^0 qui sera :

$$\Delta C_P^0 = 2C_{P(H_2O)}^0 + 2C_{P(Cl_2)}^0 - 4C_{P(HCl)}^0 - C_{P(O_2)}^0 = -10,08 \text{ JK}^{-1}$$

On remplace dans la relation précédente et on trouve :

$$\Delta H_{R(T)}^0 = \Delta H_{R(298)}^0 + \Delta C_P^0(T - 298) = -121,15 \text{ KJ}$$

5. On chauffe à 650°C , sous la pression totale P constante :

A. Détermination de la pression totale P du système nécessaire pour obtenir l'avancement de la réaction à l'équilibre $\% = 0,70$ mole. On prendra: $K_P = 0,30$

On a pour cet équilibre : $4HCl + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O + 2Cl_2$

Constituant	HCl	O ₂	H ₂ O	Cl ₂	n _{tot}
A t ₀ (instant initial)	4	1	0	0	5
A L'équilibre	4(1-ξ)	1(1-ξ)	2ξ	2ξ	5-ξ

On a la constante d'équilibre K_P est donnée par la relation suivante :

$$K_P = \frac{P_{H_2O}^2 \cdot P_{Cl_2}^2}{P_{HCl}^4 \cdot P_{O_2}}$$

On remplace les pressions partielles avec leurs valeurs en fonction de la pression totale et la fraction molaires de chaque constituant et on déduit la nouvelle relation de K_P elle sera :

$$K_P = \frac{\xi^4(5 - \xi)}{16(1 - \xi)^5 P_{tot}}$$

À partir de cette relation on tire la valeur de la Pression totale qui sera :

$$P_{Tot} = \frac{\xi^4(5 - \xi)}{16(1 - \xi)^5 K_P} = 88,51 \text{ bar}$$

B. Dédution des pressions partielles des constituants à l'équilibre.

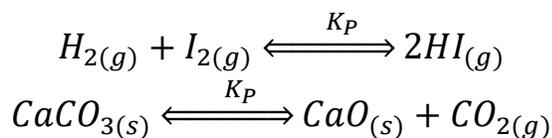
On a la pression partielle est donnée par la relation suivante $P_i = x_i P_{Tot}$ avec x_i c'est la fraction molaire du constituant i à l'équilibre. Après les calculs on trouve les valeurs suivantes :

Tableau V.1 : Les pressions partielles pour chaque constituant :

Constituant	HCl	O ₂	H ₂ O	Cl ₂
Pression partielle	24,77	6,17	28,81	28,81

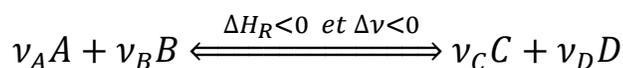
Exercice N°3 :

1. Soit les équilibres chimiques suivants :



Donner pour chaque équilibre chimique, les expressions de K_C et K_P .

2. Soit l'équilibre chimique homogène gazeux suivant :



Dans quel sens (1) ou (2) évoluera cet équilibre (en justifiant votre réponse) si :

- (a) On ajoute un des réactifs. (b) On ajoute un des produits.
 (c) On augmente la température. (d) On augmente la pression.

Solution :

1. Les expressions de K_C et K_P pour chaque équilibre :

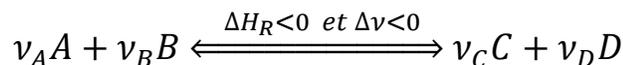
a. Le premier équilibre on a tous les constituants sont à l'état gaz alors :

$$K_P = \frac{P_{HI}^2}{P_{H_2} \cdot P_{I_2}} \text{ Et pour le } K_C \text{ on le déduit directement à partir de la relation suivante :}$$

$$K_P = K_C(RT)^{\Delta\nu} \text{ Alors } K_C = K_P(RT)^{-\Delta\nu} \text{ dans notre cas } \Delta\nu = 0 \text{ alors on déduit que } K_P = K_C$$

b. Pour le deuxième équilibre on a les constituants sont à l'état solide et à l'état gaz alors on tient compte que des constituants qui sont à l'état gaz alors : $K_P = P_{CO_2}$ et pour la constante K_C on aura $K_C = K_P(RT)^{-1}$.

2. Pour l'équilibre suivant :



- a. Lorsque on rajoute l'un des réactifs à cet équilibre, d'après le principe de Chatelier, l'équilibre va se déplacer dans le sens de la disparition de l'élément ajouter à l'équilibre. Dans notre cas on rajoute l'un des réactifs alors l'équilibre va se déplacer dans le sens de leur disparition c'est-à-dire dans le sens 1.
- b. Lorsque on rajoute l'un des produit, l'équilibre va se déplacer dans le sens de leur disparition alors cette fois l'équilibre va se déplacer dans le sens 2.
- c. Une augmentation de température : d'après l'énoncé de cet exercice on voit que cette réaction est exothermique dans le sens direct (sens 1) car $\Delta H < 0$, par conséquent la réaction dans le sens indirect sens 2 est endothermique. Une élévation de température favorise donc le sens correspondant à la réaction endothermique dans notre cas le sens 2.
- d. Une augmentation de la pression : on voit que $\Delta\nu < 0$ (d'après l'énoncé de cet exercice), l'augmentation de la pression P déplace l'équilibre dans le sens de diminution de nombre de mole, c'est-à-dire dans notre cas comme $\Delta\nu < 0$ alors l'équilibre déplace dans le sens 1.

Références bibliographiques

Jean-Noël Foussard, Edmond Julien, Stéphane Mathé, Hubert De Bellefontaine, *Les bases de la thermodynamique cours et exercices corrigés*, 3^{ème} édition Dunod, 2005, 2010, 2015, 5 rue La Romiguières, 75005 Paris, www.dunod.com, ISBN 978-2-10-072131-3.

Elisabeth le Masne de Chermont, Arnaud le Masne de Chermont. *Chimie physique, Atomistique-cinétique-Thermodynamique-chimie des solutions- PCEM*. Éditions Heure de France, 1998, France.

Maurice Griffé, *Chimie*. Presses universitaires de NAMUR, 1998, Belgique.

M. Elamine Djeghla, *Thermodynamique générale*, école nationale polytechnique, Alegria (2011).

Ouahes R., Devallez B, *Chimie générale*, 2^{ème} édition, SNED, Alger, 1981.

Christos Comnenellis, Claude K.W. Friedli, Araksi Sahil Migirdicyan, *Exercices de chimie generale*, Presse Polytechnique et Universitaire Romande, 2010 Lausanne, Suisse.

P. Perrot, *Thermodynamique chimique*, université des sciences et technologies de Lille (1998).

A. Gruger, C. Quivoron, *Thermodynamique et équilibres chimiques*, université Paris (1997)

R. Annequin et J. Boutigny, *Thermodynamique*, 4^{ème} Edition, Librairie Vuibert, Paris (1972)

J. P. Pérez, *Thermodynamique : Fondements et applications*. 2^{ème} édition, MASSON, Paris, 1997.