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

Thermodynamique Chimique

Cours

À l'usage des étudiants de première année ST

Proposé par :

Dr BRINIS Naima - CHILLA

Année universitaire

2024/2025

Avant-propos

Ce polycopié de cours est destiné aux étudiants de 1^{ere} année Licence, Sciences Techniques (ST), qui est conforme au programme officiel du module thermodynamique chimique. C'est le fruit d'un travail de plusieurs années d'expérience pédagogique au sein du département de Technologie à l'Université de Bejaia. Il a pour objectif de présenter de façon aussi simple et concrète que possible les grands principes de la thermodynamique et ses applications à l'étude des réactions chimiques.

Ce manuscrit est réparti en cinq chapitres :

Chapitre I : Généralités sur la thermodynamique,

Chapitre II : Premier principe de la thermodynamique,

Chapitre III : Application du 1er principe à la chimie, Thermochimie,

Chapitre IV : Deuxième et troisième principe de la thermodynamique,

Chapitre V : Energie et enthalpie libres – Critères d'évolution d'un système.

Chapitre I

Généralités sur la thermodynamique

Chapitre II

Premier principe de la thermodynamique

Chapitre III

Application du 1er principe à la chimie
- Thermochimie -

Chapitre IV

Deuxième et troisième principe de la thermodynamique

Chapitre V

Energie et enthalpie libres – Critères d'évolution d'un système

Chapitre I

Généralités sur la thermodynamique

Introduction

Le terme « thermodynamique » vient de deux mots grecs : ***thermo*** qui signifie la chaleur (température) et ***dynamique*** qui signifie mouvement (puissance). La thermodynamique est la science qui étudie les échanges d'énergie entre le système et le milieu extérieur, elle intervient dans de nombreux domaines : chimique, physique, génie chimique, biologie, etc.

La thermodynamique est une branche de la physique qui traite des échanges entre les diverses formes d'énergie (chimique, nucléaire, mécanique, calorifique et en particulier chaleur en travail), des états et des propriétés de la matière, des transformations d'état et des phénomènes de transport.

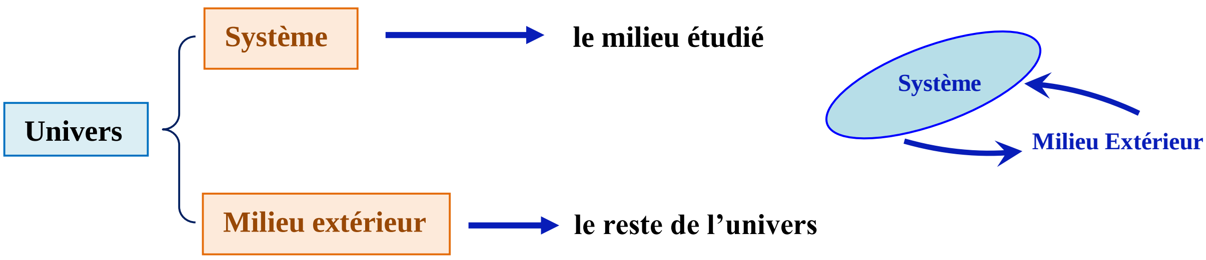
Elle permet de :

- Déterminer la quantité de chaleur échangée durant un processus physico-chimique,
- Préciser le sens et la possibilité du déroulement spontané d'un processus,
- Etablir les conditions nécessaires pour rendre un processus possible et avoir un rendement maximum dans le cas d'une réaction chimique,
- Etudier la conversion des différentes formes d'énergie.

I. Notions préliminaires

I.1. Système et milieu extérieur

Un système physique est une partie de l'univers, constitué d'un grand nombre de particules. Il est séparé du reste de l'univers (milieu extérieur) par une surface (paroi) réelle ou fictive, à travers de laquelle s'effectue des échanges d'énergie et de matière avec le milieu extérieur.



➢ **Nature des échanges entre le système et le milieu extérieur**

- **Échanges mécaniques :** dus à des forces de pression (W) ou à d'autres forces comme les forces électromagnétiques,
- **Échanges thermiques :** dus à des transferts de chaleur (variation de température),
- **Échanges chimiques :** dus à des transferts de matière (variation de la masse m, du nombre de moles n ou du potentiel chimique μ).

I.2. Les différents types de système

On trouve deux types de classification des systèmes :

I.2.1. Selon les échanges entre le système et le milieu extérieur

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

→ ***Système ouvert* :** le système peut échanger de l'énergie et de la matière avec le milieu extérieur ou avec un autre système,

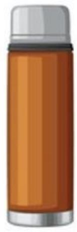
→ ***Système fermé :*** le système peut échanger seulement de l'énergie avec le milieu extérieur, pas d’échange de matière,

→ ***Système isolé :*** le système n’échange ni énergie, ni matière avec l’extérieur.

Exemple

Système ouvert
échange de chaleur
échange de masse

Système ferme
échange de chaleur
pas d’échange de masse



Système isolé
pas d’échange de chaleur
pas d’échange de masse

L’énergie échangée entre le système et le milieu extérieur peut se manifester sous différentes formes, à savoir : sous forme calorifique (Q), sous forme mécanique (W) et sous forme électrique (rayonnement).

I.2.2. Selon la composition du système

On distingue deux systèmes : ***homogène*** et ***hétérogène***

Un système est constitué d’une seule phase s’il ne comporte qu’un gaz, qu’un liquide ou qu’un solide.

Exemple : $N_{2(gaz)}$, $H_2O_{(liquide)}$, $Fe_{(solide)}$

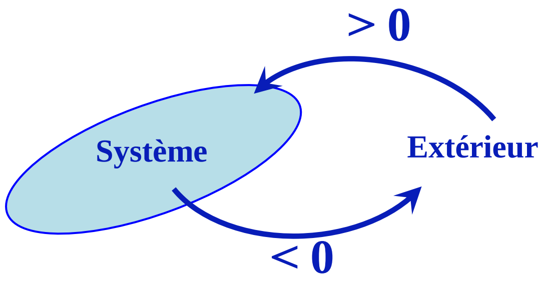
Un système est ***homogène*** si les propriétés physiques sont les mêmes en chacun de ses points.

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

Exemple : eau – huile, eau – glace

Convention de signe

Par convention, toute énergie (travail ou chaleur) reçue par le système depuis l'environnement est comptée positivement (+). A l'inverse, toute énergie dépensée par le système est comptée négativement (-).



I.3. Description d'un système thermodynamique

I.3.1. Variables d'état : l'état d'un système est défini par un nombre minimal de paramètres macroscopiques appelées ***variables thermodynamiques*** ou ***variables d'état***.

Exemple : Pression P, volume V, température T, composition du système (fraction molaire)

On distingue deux sortes de variables d'état :

- ***Variables extensives* :** elles sont proportionnelles à la quantité de matière du système. Ceux sont des variables additives.

Exemple : la masse, le volume, le nombre de moles

- ***Variables intensives* :** elles sont indépendantes de la quantité de matière du système. Ces variables sont non additives.

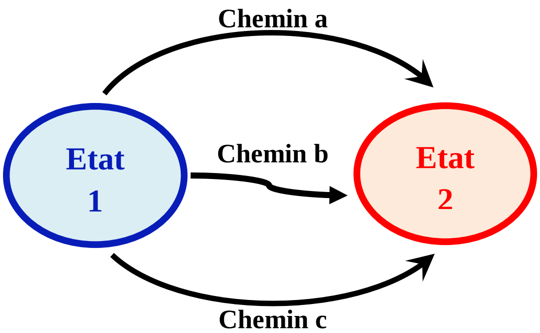
Exemple : température, pression, fraction molaire

On notera que le quotient de deux grandeurs extensives est une grandeur intensive :

$$\textbf{Intensive} = \frac{extensive}{extensive}$$ comme la masse volumique $\rho = \frac{\mathrm{m}}{\mathrm{V}}$ est une grandeur intensive

I.3.2. Fonction d'état : la fonction d'état (F) est une fonction de variables d'état (*P*, *V*, *T*,..) qui s'écrit : F = F (*P*, *V*, *T*,..) dont la valeur pour un état du système dépend seulement des variables d'état mais pas des transformations subit par le système.

Au cours d'une transformation, la fonction F ne dépend que des états initial et final et non du chemin suivi.



$\Delta F = F_2 - F_1$ quel que soit le chemin suivi : a, b ou c.

ΔF est indépendant de la manière dont la transformation est effectuée (réversible ou irréversible).

Exemple : Pour une mole d'un gaz parfait dans un récipient clos : $PV = RT$

Un système est décrit à l'aide des variables d'état indépendantes. Parmi les grandeurs d'état mesurables, il y a *P*, *V* et *T*.

On a donc le choix entre 3 exemples de variables d'état :

Variables d'état	*Fonction d'état*
P, *T*	$V = V(P, T)$
P, *V*	$T = T(P, V)$
T, *V*	$P = P(T, V)$

II. Propriétés Mathématiques d'une fonction d'état

Soit x et y deux variables d'état indépendantes. Si on les fait varier d'une quantité infiniment petite, on aura alors dx et dy. La fonction d'état f(x,y) varie d'une quantité df :

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy$$

$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y$ et $\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x$ sont des dérivées partielles par apport à x et y respectivement.

f est une fonction d'état si sa ***différentielle est totale exacte*** (D.T.E), c.à.d si les dérivées secondes croisées sont égales :

$$\left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y\right]_x = \left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\right]_y$$

Exemple : Pour une mole d'un gaz parfait $PV = RT$

$$\Rightarrow V = \frac{RT}{P}$$

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

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

On remarque que : (1) = (2), donc la différentielle du volume V est totale et exacte, d'où, le volume est une *fonction d'état*.

III. Etat d'équilibre, transformation d'un système

III.1. Etat d'équilibre : Un système est en équilibre thermodynamique si toutes les variables d'état conservent une valeur constante au cours du temps en tout point du système. Il existe un équilibre thermique, mécanique et chimique lorsque, respectivement, la température, la pression et la composition sont constantes au cours du temps.

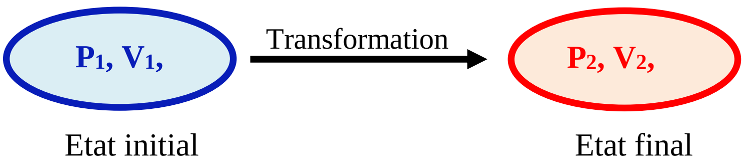
L'équilibre est :

- **Stable :** si l'application momentanée d'une petite perturbation est suivie d'un retour au même état d'équilibre,
- **Instable :** si l'application d'une perturbation amène le système à adopter un nouvel état d'équilibre (généralement stable).

Etat standard

Pour un corps pur, l'état standard correspond à l'état physique le plus stable, sous une pression de ***1 atmosphère*** et à la température T de l'expérience. (Par exemple : à 298K, l'état de l'eau est le liquide ; pour le carbone c'est le graphite).

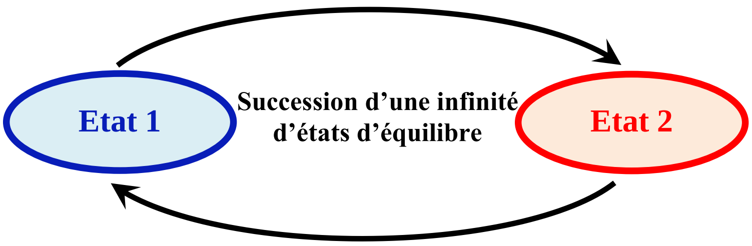
III.2. Transformation d'un système : un système subit une transformation lorsqu'il évolue d'un état ***d'équilibre initial*** à un autre état ***d'équilibre final***.



On distingue :

- ***Transformation isochore :*** **V = constante** ; $\Delta V = 0$, transformations à volume constant tout au long du chemin suivi,
- ***Transformation isobare :*** **P = constante** ; $\Delta P = 0$, transformations à pression constante,
- ***Transformation isotherme :*** **T = constante** ; $\Delta T = 0$, transformations à température constante,
- ***Transformation adiabatique :*** **Q = 0**. Transformations au cours de laquelle il n'y a pas d'échange de chaleur avec le milieu extérieur,

- ***Transformation réversible :*** une transformation réversible est une transformation théorique, constituée d'une suite continue d'états d'équilibre infiniment voisins. C'est un modèle idéal de transformation qui est susceptible d'être inversée à la suite d'une modification progressive des contraintes extérieures, en permettant au système de repasser par les mêmes états d'équilibre que dans le sens direct : c'est une transformation modèle, idéale, lente et imaginaire. Exemple : chauffage progressif ou refroidissement progressif d'un système par mise en contact avec une infinité de source de chaleur ($T \rightarrow T+dT,\ldots$). De même pour la compression progressive d'un gaz et détente ($P \rightarrow P+dP,\ldots$),



La transformation se produit d'une manière lente

- ***Transformation irréversible :*** une transformation irréversible est une transformation non réversible, appelée transformation naturelle, spontanée, brutale, brusque ou rapide. Elle ne passe pas par une suite d'états d'équilibre. Exemple : réaction d'explosion, détente de joule,
- ***Transformation ouverte :*** le système décrit une transformation ouverte quand l'état d'équilibre final est différent de l'état d'équilibre initial,
- ***Cycle thermodynamique :*** lorsque le système subit une série de transformations qui le ramène à son état initial (l'état initial est identique à l'état final).

Représentations graphiques des évolutions du système

On peut représenter les variations d'état d'un système dans divers diagrammes permettant ainsi de suivre son évolution, on utilise : le diagramme de Clapeyron (*P*,*V*) ou le diagramme d'Amagat (*PV*, *P*), les diagrammes isentropiques (*T*, *S*), le diagramme (*H*,*S*) et de Mollier (*P*, *H*). En général, le diagramme le plus utilisé est celui de Clapeyron et d'Amagat :

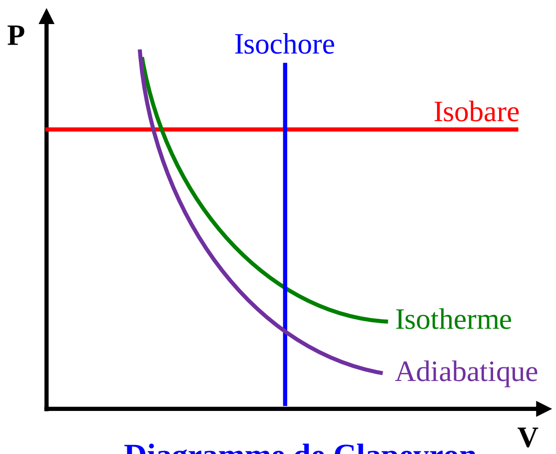


Diagramme de Clapeyron

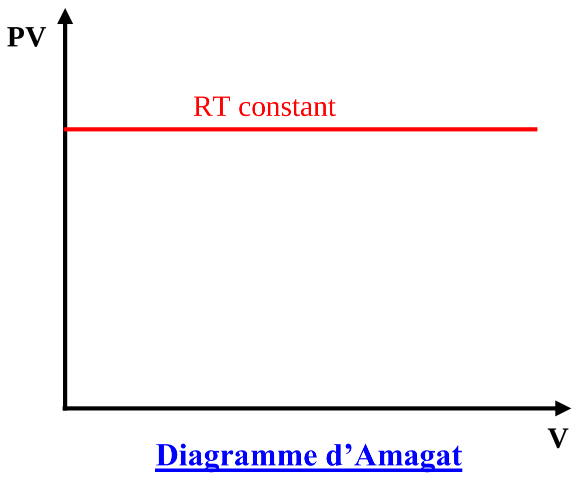


Diagramme d'Amagat

IV. Température et pression

IV.1. Température : Elle caractérise l'état d'un corps, c'est un paramètre très important en thermodynamique. Elle est une grandeur macroscopique qui mesure le degré de chaleur d'un system.

Du point de vu microscopique, elle représente l'agitation (mouvement) des molécules et des atomes dans le système considéré.

Les unités de la température les plus connues sont : le Kelvin (°K), le degré Celsius (°C) et le degré Fahrenheit (°F).

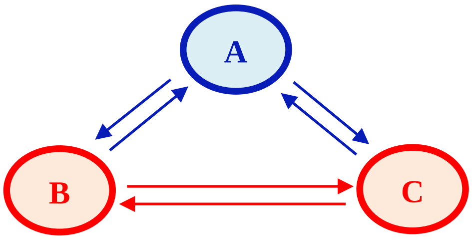
$$T\,(°K) = T(^{o}C) + 273,15$$

$$T(°F) = 1,8\,.T(^{o}C) + 32$$

La température est mesurée au moyen d'un thermomètre selon une échelle prédéfinie. A la température 0°*K* (Zéro absolu à -273,15 °*C*), les atomes et les molécules qui constituent la matière sont figées.

Principe zéro de la thermodynamique : si deux systèmes sont en équilibre thermique avec un troisième système, ils sont également en équilibre entre eux.

Si A est en équilibre avec B et A est également en équilibre thermique avec un troisième corps C, on peut conclure que B est en équilibre thermique avec C.



IV.2. Notion de pression

Définition de la pression atmosphérique : c'est la pression hydrostatique que l'air de l'atmosphère exerce sur les objets, les liquides et les gaz présents dans l'atmosphère terrestre. Elle existe car l'air est sous l'influence de la gravité terrestre et a donc un poids ; elle fonctionne dans toutes les directions.

La pression est due aux nombreux chocs des atomes ou molécules de la matière sur les parois d'un récipient.

Exemple : Dans l'enceinte, il y a N molécules de gaz O_2 en agitation permanente.

L'unité de la pression dans le système international SI est : Pascal (*Pa*) qui correspond à N/m^2.

1atm = 1,0135 10^5 Pa = 1,0135 bar = 760 mmHg = 760 Torr

V. Gaz Parfait

Un gaz parfait est un gaz dont ***les molécules n'interagissent pas entre elles*** en dehors des chocs et dont ***la taille est négligeable*** par rapport à la distance intermoléculaire moyenne. L'énergie du gaz parfait est la somme de l'énergie cinétique du centre de masse des molécules et de l'énergie interne de chaque molécule (rotation, oscillation), lorsque ces deux énergies sont proportionnelles, on a le gaz parfait de Laplace.

➢ Équation d'état d'un gaz parfait

Comme pour tout gaz, l'état d'équilibre thermodynamique d'un gaz parfait est fixé, pour n moles de molécules, par deux paramètres macroscopiques au choix. Les autres paramètres peuvent se calculer à partir des deux paramètres choisis par l'équation d'état.

L'équation la plus couramment utilisée est l'équation des gaz parfaits :

$$PV = n\,R\,T$$

Avec :

- ***P*** : la pression du gaz en Pascal (pa)
- ***V*** : le volume occupé par le gaz en mètre cube (m^3)
- ***n*** : la quantité de matière en mole (mol)
- ***T*** : la température absolue en Kelvin (°*K*)
- ***R*** : la constante universelle des gaz parfaits :

$$R = 8{,}314 \text{ J/mol.K}$$

$$R = 0{,}082 \text{ L.atm/mol.K}$$

$$R = 2 \text{ cal/mol.K}$$

On peut écrire cette équation différemment, dans une approche plus microscopique, où l'on considère le nombre de molécules contenu dans une unité de volume :

$$PV = \mathcal{N}\, k_B\, T$$

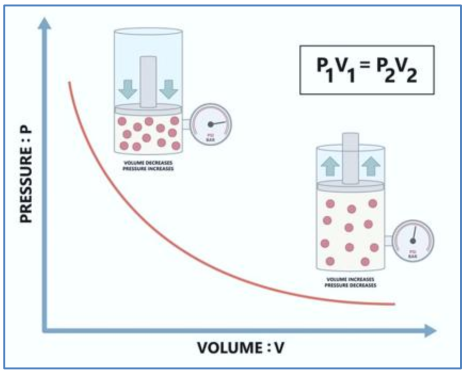
Avec $R = \mathcal{N}\, k_B$ où $\mathcal{N}$ est le nombre d'Avogadro ($6{,}022 \times 10^{23}$ mol^{-1}) et k_B est la constante de Boltzmann ($1{,}38 \times 10^{-23}$ J/K) ;

Sur le plan macroscopique, on appelle gaz parfait tout gaz vérifiant simultanément les quatre lois suivantes :

1) Loi de Boyle-Mariotte

A ***température constante***, le produit PV d'une quantité fixée de gaz est constant pour de nombreux gaz. Toute augmentation de P produit une diminution de V, tel que PV reste inchangé.

PV = constante à n et T constante $\Longrightarrow$ $\boldsymbol{P_1 V_1 = P_2 V_2}$



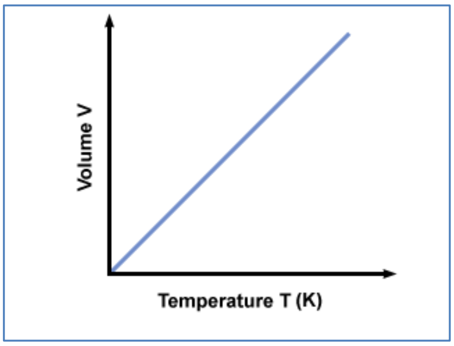
$P_{initiale} < P_{finale}$ et $V_{initial} > V_{final}$: c'est une **compression isotherme**

$P_{initiale} > P_{finale}$ et $V_{initial} < V_{final}$: c'est une **détente isotherme**

2) Loi de Gay Lussac et Charles

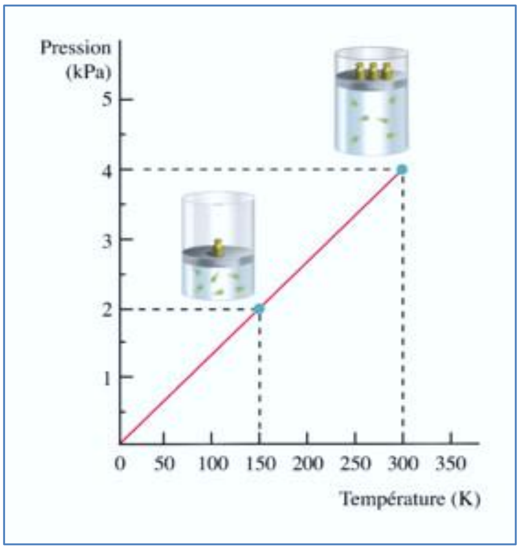
A ***pression constante***, le volume d'une quantité constante de gaz augmente proportionnellement avec la température.

$\frac{V}{T}$ = constante, ce qui donne : $\boldsymbol{\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}}$



A ***volume constant***, la pression d'une quantité constante de gaz augmente proportionnellement avec la température.

$\frac{P}{T}$ = constante, ce qui donne : $\boldsymbol{\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}}$



Exemple

- Une masse d'un gaz parfait subit une transformation isotherme de l'état initial définit par : P_1 = 1atm, V_1 = 2l et T_1 = 25°C à l'état final défini par : P_2 = 12 atm
  - Calculer du volume V_2

Transformation à T = cst $\Longrightarrow P_1\, V_1 = P_2\, V_2 \Longrightarrow V_2 = \frac{P_1V_1}{P_2} = \frac{1*2}{12} = 0{,}16l$

- Cette masse subit une transformation isobare de son état initial jusqu'à T_3 = 267°C,
  - Calcul du volume V_3

Transformation à P = cst $\Longrightarrow \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_3}{T_3} \Longrightarrow V_3 = \frac{T_3V_1}{T_1} = \frac{540*2}{298} = 3{,}6l$

- On introduit cette masse dans un cylindre en acier fermé à 27°C et 2 atm
  - Calcul de la pression P_4 si on chauffe le gaz jusqu'à 130°C

Transformation à V = cst $\Longrightarrow \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_4}{T_4} \Longrightarrow P_4 = \frac{T_4V_1}{T_1} = \frac{403*2}{300} = 2{,}68l$

3) Loi d'Avogadro

Elle énonce qu'il y a toujours le même nombre de molécules dans des volumes égaux de gaz parfaits différents, à condition que ceux-ci soient pris dans les mêmes conditions de température et de pression. En d'autres mots, à pression et à température donnée, tous les gaz parfaits ont le même **volume molaire V_m**. Ainsi, dans les conditions normales de température et de pression **CNTP** : soit **une atmosphère** et **0 °C**, une mole d'un gaz parfait occupe invariablement **22,4 litres.**

Dans les conditions dites habituelles (standard) de température et de pression **CSTP** : soit **une atmosphère** et **25 °C**, elle occupe **24,4 litres**.

Exemple : Calculer le volume d'une mole d'un gaz parfait à 0°C et à pression de 1 atm

T = 0°C = 273,15°K

P = 1 atm = 101350 pa

n = 1 mol

R = 8,314 J/mol.°K

On sait que :

$$PV = n\,RT$$

Donc : $V = \frac{nRT}{P} = \frac{1 \times 8{,}314 \times 273{,}15}{101350} = 0{,}0224\ m^3 = 22{,}4\ l$

Par conséquent, à 0°C et à une pression de 1 atmosphère, un gaz parfait occupe un volume de 22,4 litres.

Exemple

→ Calcul de la constante des gaz parfaits (R) dans les CNTP en L.atm/mol.K

Dans les conditions normales CNTP (P = 1atm, T = 273K), une mole d'un gaz parfait occupe un volume de 22,4 l

Donc : $R = \frac{PV}{nT} = \frac{1*22{,}4}{1*273} = 0{,}082\ \mathrm{L.atm/mol.K}$

4) Loi de Dalton, mélange de gaz et pression partielle

Soit un mélange de plusieurs gaz, contenu dans un volume V, placé à une température T et soumis à une pression P. On note n_i le nombre de moles du gaz i.

Par définition, la ***pression partielle P_i*** du constituant i du mélange, est la pression qu'exercerait le gaz i s'il était seul dans le récipient.

Dans le cas de gaz parfaits, la pression totale exercée par un mélange est égale à la somme des pressions partielles des constituants. C'est la loi de Dalton, qui est une conséquence de l'équation de gaz parfaits, pour laquelle l'état d'un gaz ne dépend que du nombre de molécules, et non de leur nature chimique.

Considérons deux gaz parfaits : oxygène et azote de nombre de moles n_1 et n_2 respectivement.

Dans le récipient 1 : $P_1 = \frac{n_1 RT}{V}$

Dans le récipient 2 : $P_2 = \frac{n_2 RT}{V}$

Dans le récipient 3, mélange de gaz : $P_{totale} = \frac{n_{total} RT}{V}$

Avec :

P_{totale} : Pression totale dans le mélange

n_{total} : nombre de mole total de gaz dans le mélange

Or : $n_{total} = \sum_{i=1}^{N} n_i$

N étant le nombre de constituants.

Donc :

$$P_{totale} = \frac{(n_1 + n_2)RT}{V} = \frac{n_1 RT}{V} + \frac{n_2 RT}{V} = P_1 + P_2$$

Dans le cas d'un mélange de plus de deux gaz parfaits où $\boldsymbol{x_i}$ est la fraction molaire du constituant i du mélange :

$$\boldsymbol{P_i = \frac{n_i RT}{V}} \qquad \boldsymbol{P_{totale} = \sum_i P_i = \sum_i \frac{n_i RT}{V} = \frac{RT}{V} n_{total}} \quad \text{et}$$

Or, le mélange est idéal, donc :

$$\boldsymbol{\frac{n_i}{n_{total}} = \frac{P_i}{P_{totale}} = x_i}$$

D'où :

$$\boldsymbol{P_i = x_i\, P_{totale}} \quad \text{et} \quad \boldsymbol{\sum_{i=1}^{n} x_i = 1}$$

Exemple : Un mélange de gaz est constitué de 0,2g de H_2, 0,21g de N_2 et 0,51g de NH_3 sous la pression d'une atmosphère et à une température de 27°C.

→Calcul des fractions molaires :

$$x_i = \frac{n_i}{n_{total}} \quad \text{avec} \quad n_i = \frac{m_i}{M_i} \quad \text{et} \quad n_{total} = \sum_{i=1}^{N} n_i$$

$$n_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{M_{H_2}} = \frac{0{,}2}{2} = 0{,}1\ mol$$

$$n_{N_2} = \frac{m_{N_2}}{M_{N_2}} = \frac{0{,}21}{28} = 0{,}0075\ mol$$

$$n_{NH_3} = \frac{m_{NH_3}}{M_{NH_3}} = \frac{0{,}51}{17} = 0{,}03\ mol$$

Donc : $n_{total} = 0{,}1 + 0{,}0075 + 0{,}03 = 0{,}1375\ mol$

$$x_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_{total}} = \frac{0{,}1}{0{,}1375} = 0{,}727$$

$$x_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_{total}} = \frac{0{,}0075}{0{,}1375} = 0{,}055$$

$$x_{NH_3} = \frac{n_{NH_3}}{n_{total}} = \frac{0{,}03}{0{,}1375} = 0{,}218$$

→ Calcul des pressions partielles :

$P_i = x_i\, P_t$ avec $P_t = \sum P_i = 1\ atm$

$P_{H_2} = x_{H_2}\, P_t = (0{,}727)(1) = 0{,}727\ atm$

$P_{N_2} = x_{N_2}\, P_t = (0{,}055)(1) = 0{,}055\ atm$

$P_{NH_3} = x_{NH_3}\, P_t = (0{,}218)(1) = 0{,}218\ atm$

→ Calcul du volume total :

En supposant le mélange comme gaz parfait, on a $P_t V_t = n_{total}\, RT$

$V_t = n_{total}\, RT / P_t$ = (0,1375)(0,082)(300,15)/1 = 3,384 litres

Exemple : Un ballon à gaz de 0,5 L se trouvant à une température de l'ordre de 0°C et contenant un mélange de gaz : H_2, He, O_2 et N_2 avec les quantités suivantes : 0,9, 0,5, 0,03 et 0,05 mol, respectivement.

→ Calcul de la fraction molaire pour chaque gaz dans le mélange

$x_i = \frac{n_i}{n_{total}}$ avec $n_{total} = \sum_{i=1}^{N} n_i$

n_{total} = 0,9 + 0,5 + 0,03 + 0,05 = 1,48 mol

$$x_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_{total}} = \frac{0{,}9}{1{,}48} = 0{,}6081$$

$$x_{He} = \frac{n_{He}}{n_{total}} = \frac{0{,}5}{1{,}48} = 0{,}3378$$

$$x_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_{total}} = \frac{0{,}03}{1{,}48} = 0{,}0202$$

$$x_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_{total}} = \frac{0{,}05}{1{,}48} = 0{,}0337$$

$x_{totale} = 0{,}6081 + 0{,}3378 + 0{,}0202 + 0{,}0337 = 0{,}9998 \sim 1$

→ Calcul de la pression totale dans le mélange

$$\mathrm{P_t} = \frac{\mathrm{n_{tot}RT}}{\mathrm{V}_{tot}} = \frac{1{,}48 * 0{,}082 * 273}{0{,}5} = 66{,}26\ atm$$

→ Calcul la pression partielle de chaque gaz dans le mélange

$P_i = x_i\, P_t$ avec $P_t = 66{,}26$

$P_{H_2} = (0{,}6081)(66{,}26) = 40{,}29\ atm$

$P_{He} = (0{,}3378)(66{,}26) = 22{,}38\ atm$

$P_{O_2} = (0{,}0202)(66{,}26) = 1{,}34\ atm$

$P_{N_2} = (0{,}0337)(66{,}26) = 2{,}23\ atm$

VI. Gaz réel

Un gaz réel est un gaz présent dans la nature ou synthétisé, par opposition à un gaz parfait, idéal et théorique. Contrairement à un gaz parfait, les molécules d'un gaz réel ont un ***volume non nul*** et ***interagissent*** par les forces de van der Waals. Aux basses pressions ou aux hautes températures, le comportement des gaz réels tend vers celui des gaz parfaits.

Le tableau suivant résume les différences qui existent entre les gaz parfaits et les gaz réels :

Gaz parfait	**Gaz réel**
Suivre la loi du gaz parfait à toutes les températures et pressions	Suivre la loi des gaz parfaits uniquement à des températures élevées et à des pressions faibles
Les particules sont de taille ponctuelle et n'occupent pas d'espace	Les particules ont un volume et occupent de l'espace
Aucune interaction intermoléculaire, quelles que soient les conditions de température et de pression	Les forces intermoléculaires sont présentes. Négligeables à haute température et basse pression, mais non négligeables à basse température et pression
Ne peut pas être liquéfié	Peut être liquéfié
La taille des particules est négligeable par rapport à la distance qui les sépare	La taille des particules ne peut être négligée dans des conditions de basses températures et de hautes pressions

Cependant les gaz parfaits et les gaz réels ont des *similitudes*, qu'on peut résumer en ces quelques points :

-Les particules ont une énergie cinétique,

-Les particules ont un mouvement aléatoire,

-La distance entre les particules est beaucoup plus grande que leur taille,

-La collision des particules est parfaitement élastique, c'est-à-dire que la quantité de mouvement et l'énergie cinétique des particules se conservent.

Une meilleure approximation est obtenue vis-à-vis des gaz réels avec l'équation de Van Der Waals qui tient compte du volume des molécules et introduit un terme d'interaction simple en introduisant des coefficients empiriques **a** et **b**.

→ ***Covolume* :** Les molécules sont considérées comme des sphères impénétrables de rayon r. l'équation d'état de Van Der Waals est établie telle que le volume disponible est celui de l'enceinte moins celui des molécules d'où le terme $(V - nb)$, le coefficient ***b*** est appelé covolume et il est lié au rayon des molécules.

L'équation d'état de Van Der Waals est donnée par :

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

Où :

n est le nombre de mole du gaz,

a et ***b*** sont des constantes empiriques caractéristiques du gaz.

VII. Echange d'énergie entre le système et le milieu extérieur

L'énergie échangée entre un système et le milieu extérieur peut être sous différentes forme : mécanique, thermique ou électrique. Dans notre cas, on ne va s'intéresser que pour l'énergie mécanique ou travail (W) et l'énergie thermique ou chaleur (Q).

1. Energie thermique ou quantité de chaleur (Q)

La chaleur Q est l'énergie transférée entre deux corps ou systèmes qui n'ont pas la même température, elle est exprimée en Joules [J] ou en [kcal]. A l'échelle microscopique, c'est une énergie échangée sous forme désordonnée par agitation moléculaire (chocs entre les molécules en mouvement). Elle se transfert toujours d'une source chaude vers une source froide.

$\boldsymbol{Q > 0}$ => reçue par le système

$\boldsymbol{Q < 0}$ => cédée par le système

a) Expression de *Q*

La chaleur reçue par un système peut provoquer une variation de sa température.

→ **Relation de proportionnalité entre la chaleur reçue δQ et la variation de température dT:**

Pour **1 mole** : $\delta Q = C\,dT$

Pour **n mole** : $\delta Q = n\,C\,dT$

C : capacité calorifique molaire d'une substance qui est égale à la quantité de chaleur qu'il faut fournir à **1 mole** d'une substance pour élever sa température de **1 degré**. Elle s'exprime en J/mol.K

D'où : $\boxed{C = \frac{\partial Q}{\partial T}}$ Capacité calorifique molaire

$$\underbrace{C_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P}_{\text{à } P \text{ constante}} \qquad \underbrace{C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V}_{\text{à } V \text{ constant}}$$

à *P* constante : $Q_P = \int_{T_1}^{T_2} nC_P dT$

$Q_P = \int_{T_1}^{T_2} mC'_P dT$ est la quantité de chaleur nécessaire pour faire varier de T_1 à T_2 la température de **n moles** ou **m masse** de substance.

à *V* constant : $Q_V = \int_{T_1}^{T_2} nC_V dT$

$Q_V = \int_{T_1}^{T_2} mC'_V dT$

C_P et C_V sont : la chaleur molaire à pression et à volume constant respectivement (J/mol.K ou cal/mol.K)

C'_P et C'_V sont : la chaleur massique à pression et à volume constant respectivement (J/Kg.K ou cal/Kg.K)

Si la capacité calorifique est constante dans l'intervalle de température [T_1, T_2] :

à *P* constante : $Q_P = nC_P(T_2 - T_1)$

$$Q_P = mC'_P(T_2 - T_1)$$

à *V* constante : $Q_V = nC_V(T_2 - T_1)$

$$Q_V = nC'_V(T_2 - T_1)$$

- **Capacité calorifique thermique pour les gaz parfaits**

- Gaz parfait monoatomique (He, Ne, Ar, Xe) :

$$C_V = \frac{3}{2}R$$

$$C_P = \frac{5}{2}R$$

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} = \frac{5}{3} = 1,66$$

γ : appelé coefficient de Laplace d'un gaz parfait.

- Gaz parfait diatomique (H_2, O_2, N_2, CO) :

$$C_V = \frac{5}{2}R$$

$$C_P = \frac{7}{2}R$$

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} = \frac{7}{5} = 1,4$$

- Gaz parfait polyatomique :

$$C_V(C_4H_{10}O) = 15,4\,R$$

La relation de ***Mayer*** relie entre elles les capacités calorifiques molaires à pression constante C_P et à volume constant C_V :

$$C_P - C_V = R$$

b) Variation de chaleur liée aux changements d'état physique

La ***chaleur latente*** de changement d'état physique d'une masse ou d'une quantité de matière est la quantité d'énergie qu'il faut lui communiquer pour qu'elle passe de l'état initial (solide, liquide ou gazeux) à un autre état, elle se déroule à *P* et *T* constantes.

Elle s'exprime par :

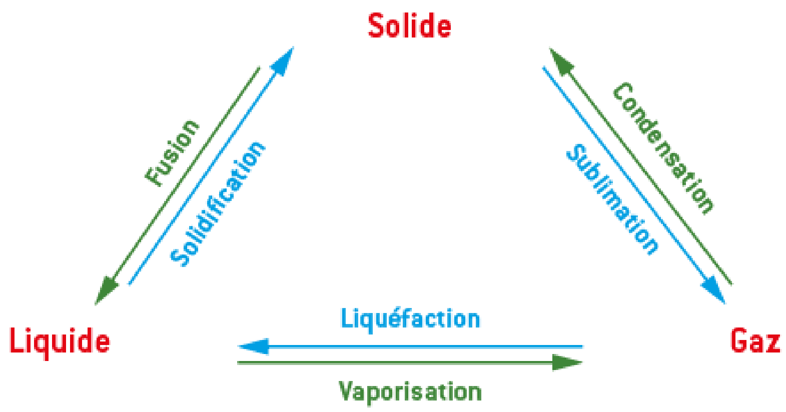
- Unité de masse d'un corps : L (J/Kg) : $Q = m L$
- Ou une mole d'un corps : L (J/mol) : $Q = n L$

Il existe trois types de chaleurs latentes liées aux six changements d'état physiques de la matière :

L_{sub} **:** est la chaleur massique ou molaire associée à une sublimation,

L_{vap} **:** est la chaleur massique ou molaire associée à une vaporisation,

L_{fus} **:** est la chaleur massique ou molaire associée à une fusion.



Différents types de transformations d'états physiques de la matière

Avec : $L_{Sub} = L_{Cond}$ (L_{Cond} : est la chaleur latente de condensation),

$L_{Vap} = L_{liq}$ (L_{liq} : est la chaleur latente de liquéfaction),

$L_{Fus} = L_{Sol}$ (L_{Sol} : est la chaleur latente de solidification).

Exemple : Calcul de la quantité de chaleur nécessaire pour transformer une masse m de H_2O de la température initiale T_i = -20°C à la température finale T_f = 130°C sous une pression de 1 atm.

$$H_2O_{solide} \xrightarrow{Q1} H_2O_{solide} \xrightarrow{Q2} H_2O_{liquide} \xrightarrow{Q3} H_2O_{liquide} \xrightarrow{Q4} H_2O_{vapeur} \xrightarrow{Q5} H_2O_{vapeur}$$

T_i= -20°C T_1= 0°C T_2= 0°C T_3= 100°C T_4= 100°C T_f= 130°C

Donc la quantité de chaleur nécessaire est Q_{totale} avec :

$Q_{totale} = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5$

Et :

Q_1 = m $Cp_{eau\ solide}\ (T_1 - T_i)$

Q_2 = m L_{fusion}

Q_3 = m $Cp_{eau\ liquide}\ (T_3 - T_2)$

Q_4 = m $L_{vaporisation}$

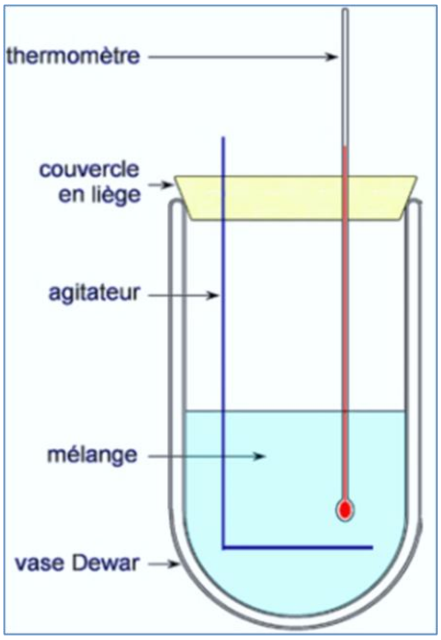
Q_5 = m $Cp_{eau\ vapeur}\ (T_f - T_4)$

c) Calorimétrie

La calorimétrie est une technique qui consiste à réaliser une transformation dans un système adiabatique et à mesurer les variations de température qui accompagnent cette transformation.

Un calorimètre est un système **isolé** qui n'échange aucune énergie avec le milieu extérieur (ni travail, ni chaleur) et à l'intérieur duquel les transformations effectuées s'accompagnent d'un bilan thermique nul. Il permet de déterminer les chaleurs spécifiques, les chaleurs latentes et les pouvoirs calorifiques.

$$\left.\begin{array}{l}\text{Chaleur reçu ou gagnée : } \boldsymbol{Q_1 > 0} \\ \text{Chaleur cédée ou perdue : } \boldsymbol{Q_2 < 0}\end{array}\right\} \Rightarrow \boldsymbol{Q_1 + Q_2 = 0}$$



Calorimètre de type Dewar

→ Valeur en eau du calorimètre (ou masse en eau) « µ »

C'est la masse d'eau qui prélève la même quantité de chaleur que le calorimètre et ses accessoires (thermomètre, agitateur…) quand elle subit la même variation de température.

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

C_{cal} : capacité calorifique du calorimètre

C_{eau} : chaleur massique de l'eau

C_{eau} = 4,18 J/g.K = 1 cal/g.K

Exemple : On sort un bloc de plomb de masse m_1 = 280g d'une étuve à la température T_1 = 98°C et on le plonge dans un calorimètre de capacité thermique C = 209 J/K contenante une masse m_2 = 350g d'eau. L'ensemble est à la température initiale T_2 = 16°C. On mesure la température d'équilibre thermique Te = 17,7°C.

→ Calcul de la chaleur massique du plomb C_{Pb}

Système ***chaud*** : bloc de plomb avec T_1 = 98 °C ; m_1 = 280g. Température finale Te = 17,7°C.

Soit Q_1 la quantité de chaleur cédée par le bloc de plomb : $Q_1 = m_1 C_{Pb} (T_e - T_1)$ et $Q_1 < 0$

Système ***froid*** : calorimètre + eau froide avec T_2 = 16 °C ; m_2 = 350g. Température finale Te = 17,7°C. Soit Q_2 la quantité de chaleur captée par l'eau froide et le calorimètre :

$Q_2 = (m_2 C_{eau} + C_{cal}) (Te - T_2)$ et $Q_2 > 0$

Le système (eau + calorimètre + plomb) est isolé : $Q_{cédée} + Q_{reçue} = Q_1 + Q_2 = 0$

$m_1 C_{Pb} (T_e - T_1) + (m_2 C_{eau} + C_{cal}) (Te - T_2) = 0$

Donc : $C_{Pb} (T_e - T_1) = - (m_2 C_{eau} + C_{cal}) (Te - T_2)$

$C_{Pb} = ((m_2 C_{eau} + C_{cal}) (Te - T_2))/(m_1(T_1 - T_e))$

C_{Pb} = 126,5 J/Kg.K

Exemple : Dans un calorimètre de capacité calorifique négligeable contenant 10 litres d'alcool à 15°C, on ajoute 8 litres d'eau à 50°C

→ Calcul de la température d'équilibre sachant que $C_{P(alcool)}$=2,5 J/g.K et ρ_{alcool}=0,79 g/cm^3

On a : $Q_{cédée} + Q_{reçue} = Q_{eau} + Q_{alcool} = Q_1 + Q_2 = 0$

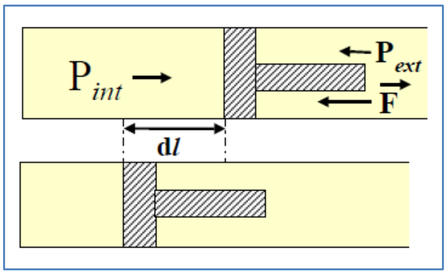
$m_1 C_{p(alcool)} (T_e - T_1) + m_2 C_{p(eau)} (Te - T_2) = 0$

La masse des 10 litres d'alcool : $\rho = \frac{m}{V} \Longrightarrow m = \rho\, V = 0{,}79 * 10^4 = 7900g$

$$Te = \frac{m_1 C_{p(alcool)}\ T_1 + m_2 C_{p(eau)}\ T_2}{m_1 C_{p(alcool)} + m_2 C_{p(eau)}} = 310K$$

2. Travail des forces de pression (*W*)

Le travail d'une force est l'énergie fournie par cette force lorsque son point d'application se déplace (l'objet subissant la force se déplace ou se déforme). En d'autre terme, c'est l'énergie produite par le déplacement d'un objet soumis à une force.



Pour un déplacement élémentaire *dl* du piston, le travail de la force extérieur $\vec{F}$ sera élémentaire:

$$|\delta W| = |F \cdot dl| = |P_{ext} \cdot S \cdot dl|$$

et $$dV = S \cdot dl$$

dV est la variation infinitésimale du volume du système.

Si $dV < 0$ (compression), le système gagne ou reçoit de l'énergie mécanique : $\delta W > 0$

Si $dV > 0$ (dilatation ou détente), le système perd de l'énergie mécanique : $\delta W < 0$

- **Calcul du travail pour différentes transformations :** Le travail est exprimé pour chaque type de transformation, on distingue :

a) Travail d'une transformation réversible

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

Lors d'une transformation réversible, on a : $P_{ext} = P_{int} = P = \frac{nRT}{V}$

Donc : $W_{1\to2} = -\int_{V1}^{V2} P_{ext} \cdot dV = -\int_{V1}^{V2} P \cdot dV$

➢ **Transformation isobare (*P constante*)**

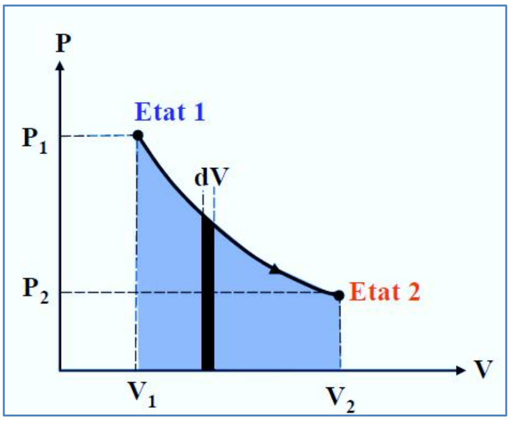
$$W_{1\to2} = -\int_{V1}^{V2} P\, dV = -P\int_{V1}^{V2} dV$$

$$W_{1\to2} = -P(V_2 - V_1) = -nR(T_2 - T_1)$$

➢ **Transformation isotherme (*T constante*)**

$$W_{1\to2} = -\int_{V1}^{V2} P\, dV$$

D'autre part, on a : $P = \frac{nRT}{V}$



La valeur absolue du travail correspond à l'aire sous la courbe

$$W_{1\to2} = -\int_{V1}^{V2} \frac{nRT}{V} \cdot dV$$

D'où :

$$W_{1\to2} = -\int_{V1}^{V2} nRT\,\frac{dV}{V} = -nRT\int_{V1}^{V2} \frac{dV}{V}$$

Donc : $\boldsymbol{W_{1\to2} = nRTln\frac{V_1}{V_2} = nRTln\frac{P_2}{P_1}}$

➢ **Transformation isochore (*V constante*)**

$$W_{1\to2} = -\int_{V1}^{V2} P\,dV$$

Dans ce cas, on a : *dV = 0* et par conséquent : $\boldsymbol{W_{1\to2} = 0}$

➢ **Transformation adiabatique (*Q = 0*)**

$dW = -PdV$

Avec : $\boldsymbol{PV^{\gamma} = constante}$

Alors, on peut écrire : $dW = -PV^{\gamma}\frac{dV}{V^{\gamma}}$

Lors d'une transformation adiabatique, P et V varient ensemble, mais $PV^{\gamma} = constante$, le produit reste constant et peut être sorti de l'intégrale.

Donc : $W_{1\to 2} = -PV^{\gamma} \int_{V1}^{V2} \frac{dV}{V^{\gamma}}$

Ce qui donne :

$$W_{1\to 2} = -PV^{\gamma} \left.\frac{V^{-\gamma+1}}{-\gamma+1}\right|_{V_1}^{V_2} = \left.\frac{PV}{\gamma-1}\right|_{V_1}^{V_2}$$

D'où :

$$\boldsymbol{W_{1\to 2} = \frac{P_2V_2 - P_1V_1}{\gamma - 1}}$$

Ce même travail, peut être exprimé en fonction de température :

$P_1V_1 = n\,R\,T_1$

$P_2V_2 = n\,R\,T_2$

En remplaçant dans l'expression du travail W, on obtient :

$$\boldsymbol{W_{1\to 2} = \frac{nR(T_2 - T_1)}{\gamma - 1}}$$

Remarque

Pour une détente : $\boldsymbol{T_2 < T_1}$, donc $W<0$ (travail fourni)

Pour une compression : $\boldsymbol{T_2 > T_1}$, donc $W>0$ (travail reçu).

b) Travail d'une transformation irréversible (spontanée)

Dans le cas d'une transformation irréversible $\boldsymbol{P_{extérieure} \neq P_{interieure}}$, sachant que la pression extérieure est constante et égale à $\boldsymbol{P_{finale}}$.

Donc, $W_{1\to 2} = -\int_{V1}^{V2} P_{ext}\,dV = -P_{final} \int_{V_1}^{V_2} dV$

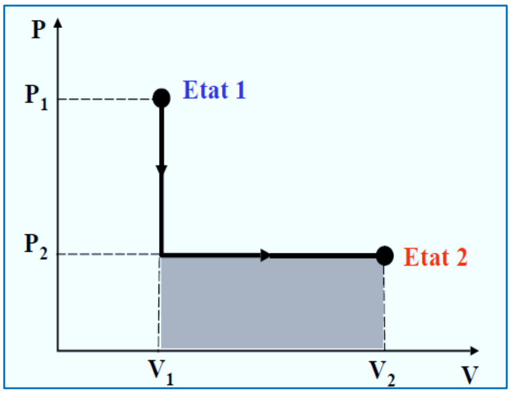
$$\boldsymbol{W_{1\to 2} = -P_{finale}(V_2 - V_1)}$$

Pour un gaz parfait et à température constante, on aura :

$$W_{1\to 2} = -P_{finale}\left(\frac{1}{P_2} - \frac{1}{P_1}\right) nRT,$$

avec $\boldsymbol{P_{finale} = P_2}$

$$\boldsymbol{W_{1\to 2} = -nRT(1 - \frac{P_2}{P_1})}$$



Exemple

I- Déterminer le travail (réversible et irreversible) mis en jeu par 2 litres de gaz parfait maintenus à 25° sous la pression de 5 atmosphères (état 1) qui se détend de façon isotherme pour occuper un volume de 10 litres (état 2)

→ Travail mis en jeu pour la détente réversible isotherme

$P_{ext} = P_{int} = P_{gaz}$ à chaque instant (transformation très lente)

$$W_{rév(1\to 2)} = -\int_{V_1}^{V_2} P_{int}\, dV = -\int_{V_1}^{V_2} P_{gaz}\, dV = -nRT\int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{V} = -nRT\, ln\frac{V_2}{V_1}$$

$$W_{rév(1\to 2)} = -P_1V_1 ln\frac{V_2}{V_1} = -(5 * 1{,}013 * 10^5) * (2 * 10^{-3}) * \ ln\frac{10}{2} = -1630J$$

→ Travail mis en jeu pour la détente irréversible isotherme

$P_{ext} = P_{finale}$ = constante (transformation rapide) = 1 atm

$$W_{irr(1\to 2)} = -P_2(V_2 - V_1) = -1 * 1{,}013 * 10^5(10 - 2) * 10^{-3} = -810{,}4\, J$$

II- A la même température le gaz est ramené de l'état 2 à l'état 1, déterminer le travail mis en jeu lorsque la compression s'effectue de facon réversible et irreversible

→ Travail mis en jeu pour la compression réversible isotherme

$$W_{rév(2\to1)} = -\int_{V_2}^{V_1} P_{int}\, dV = -\int_{V_2}^{V_1} P_{gaz}\, dV = -nRT\int_{V_2}^{V_1} \frac{dV}{V} = -nRT\, ln\frac{V_1}{V_2}$$

$$W_{rév(2\to1)} = -P_1V_1 ln\frac{V_1}{V_2} = -(5 * 1{,}013 * 10^5) * (2 * 10^{-3}) * \ ln\frac{2}{10} = 1630\, J$$

→ Travail mis en jeu pour la compression irréversible isotherme

$$W_{irr(2\to1)} = -P_1(V_1 - V_2) = -5 * 1{,}013 * 10^5(2 - 10) * 10^{-3} = 4052\, J$$

Remarques : En comparant les travaux réversible et irréversible échangés, on constate que :

- Le travail *W* dépend du chemin suivi,
- On récupère moins de travail quand le gaz se détend d'une manière irreversible,
- La compression irréversible demande beaucoup plus de travail.

Chapitre II

Premier principe de la thermodynamique

I. Energie interne d'un système U

Toute matière contient une énergie associée appelée ***énergie interne U*** liée à l'état du système. C'est l'énergie que possède le système du fait de sa masse, sa température, sa composition chimique, etc. Autrement dit, c'est l'énergie ***stockée*** dans la matière.

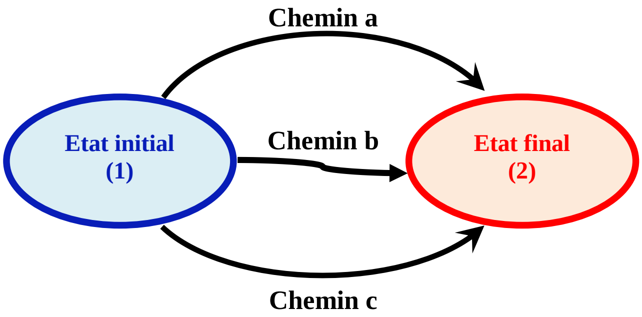
La valeur de l'énergie U pour un système n'est pas connue, seuls les variables dU et ΔU de l'énergie interne d'un système peuvent être déterminées.

II. Enoncé du premier principe de la thermodynamique

Soit un système thermodynamique subissant une transformation le faisant passer d'un état (1) à un état (2), en échangeant avec le milieu extérieur de la chaleur Q et du travail W sous diverses formes (mécanique, électrique, chimique, etc.), le premier principe de la thermodynamique exprime la conservation de l'énergie du système. Son énoncé indique que la somme $(Q + W)$ ne dépend que des états (1) et (2) et ne dépend pas du chemin suivi pour passer de l'état initial à l'état final (principe de l'état initial et de l'état final).

II.1. Expression mathématique du premier principe

U est une fonction d'état, elle ne dépend que de l'état initial et de l'état final de la transformation.



$\Delta U = U_{\text{état final}} - U_{\text{état initial}} = U_2 - U_1 = Q_A + W_A = Q_B + W_B = Q_C + W_C$

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

Q et W sont des fonctions de passage entre les états 1 et 2, soient : $Q_{1\to 2}$ et $W_{1\to 2}$

Convention de signe

Si $\Delta U_{1\to 2} > 0$: le système reçoit (gagne) de l'énergie

Si $\Delta U_{1\to 2} < 0$: le système cède (perd) de l'énergie

Unité de ΔU, Q et W : Joule ou Calorie

Remarques

- Si la transformation est définie : $\Delta U_{1\to 2} = U_2 - U_1 = Q_{1\to 2} + W_{1\to 2}$
- Si la transformation est élémentaire : $dU = \delta W + \delta Q$, est l'expression différentielle du premier principe de la thermodynamique.

II.2. Expression différentielle du premier principe

Pour une transformation infinitésimale : $dU = \delta Q + \delta W$

dU est une différentielle totale exacte alors que δQ et δW ne le sont pas en général.

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

Cas particuliers

- ***Transformation cyclique :*** le système subit une série de transformations qui le ramène à son état initial :

  $U_{final} = U_{initial} \Rightarrow \Delta U_{cycle} = U_{final} - U_{initial} = 0 \Rightarrow Q_{cycle} + W_{cycle} = 0$

  $\boldsymbol{W_{cycle} = -Q_{cycle}}$: est le principe de l'équivalence

- ***Système isolé :*** le système n'échange pas de travail et chaleur avec le milieu extérieur $Q = 0$ et $W = 0$.

  En conséquence : $\boldsymbol{\Delta U = W + Q = 0}$

  L'énergie interne d'un système isolé est constante (principe de conservation).

II.3. Application du premier principe aux réactions chimiques

1er cas : Réaction à volume constant

D'après le premier principe : $dU = \delta Q + \delta W$

δW représente l'expression différentielle de tous les travaux élémentaires :

$$\delta W = \delta W_{mécanique} + \delta W_{électrique} + \delta W_{chimique}$$

- Si le travail échangé par le système avec le milieu extérieur résulte uniquement des forces de pression, alors :

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

P_{ext} : la pression extérieure

- Si de plus la transformation est réversible, on a, à tout moment : $P_{ext} = P_{int} = P$

P_{int} : la pression intérieure qui est celle du gaz

Donc : $\delta W = -P\,dV$

Dans le cas d'une transformation isochore : V = constante, $dV = 0$

$$\boldsymbol{\delta W = -P\,dV = 0}$$

Et donc : $\boldsymbol{dU = \delta Q_V}$

Lors d'une transformation d'un état 1 à un état 2, la variation de l'énergie interne du système est :

$$\boldsymbol{\Delta U = U_2 + U_1 = Q_V}$$

Q_V est une fonction d'état, elle ne dépend que de l'état initial et de l'état final de la transformation.

Convention de signe

$Q_V > 0$: réaction endothermique (le système absorbe de la chaleur)

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

$Q_V = 0$: réaction athermique (le système ne dégage et n'absorbe de la chaleur)

2eme cas : Réaction à pression constante

Pour une transformation isobare ($dP = 0$), d'un état 1 à un état 2, le travail total s'exprime par :

$$\boldsymbol{W_{1\to2} = -\int_{V1}^{V2} P\,dV = -P(V_2 - V_1)}$$

Et : $\Delta U_{1\to2} = U_2 + U_1 = W_{1\to2} + Q_P = -P(V_2 - V_1) + Q_P$

Donc : $Q_P = \Delta U_{1\to2} + P(V_2 - V_1) = (U_2 + U_1) + P(V_2 - V_1) = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$

Dans ce cas, Q_P ne dépend que de l'état initial et de l'état final de la transformation. On introduit une nouvelle fonction appelée « **Enthalpie** » : $\boldsymbol{H}$

$\boldsymbol{H = U + PV}$ et $\boldsymbol{\Delta H = H_2 + H_1}$

Donc : $Q_P = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = H_2 + H_1 = \Delta H$

$$\boldsymbol{Q_P = \Delta H}$$

Convention de signe

$\boldsymbol{Q_P > 0}$: réaction endothermique

$\boldsymbol{Q_P < 0}$: réaction exothermique

$\boldsymbol{Q_P = 0}$: réaction athermique

- **Relation entre Q_P et Q_V**

Considérons une réaction chimique entre gaz parfaits, supposée totale, effectuée à température constante T :

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \longrightarrow \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4$$

Où : A_1, A_2, A_3 et A_4 sont les constituants gazeux et ν_1, ν_2, ν_3 et ν_4 sont les coefficients stœchiométriques.

- Réaction à volume constant : $\Delta U = Q_V$

- Réaction à pression constante : $\Delta U = - P\Delta V + Q_P$ ou bien $Q_P = \Delta H$

D'après la loi de Joule ; l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température et par conséquent :

$$Q_V = \Delta U = - P\ \Delta V + Q_P$$

Et pour un gaz parfait : $PV = nRT$

Avec : $\Delta n = \sum_i \upsilon_{i_{produits}} - \sum_i \upsilon_{i_{réactifs}}$

Donc : $P\, \Delta V = \Delta n\, TR$

soit : $\boldsymbol{Q_V = Q_P - RT\Delta n}$

Remarque : dans le cas où les constituants sont à l'état liquides ou solides, $\Delta n = \Delta \nu_{gaz}$

$$\boldsymbol{\Delta n = \sum_i \upsilon_{i_{(produits)\ gaz}} - \sum_i \upsilon_{i_{(réactifs)\ gaz}}}$$

Exemple : La combustion du propane dégage une quantité de chaleur de 2052 KJ/mol à volume constant et à température de 25°C. Déduire l'enthalpie de la réaction ΔH à pression constante ($Q_P = \Delta H$).

Soit la réaction : $C_3H_{6(g)} + 9/2\ O_{2(g)} \rightarrow 3CO_{2(g)} + 3\ H_2O_{\ (l)}$

$$\Delta n_{gaz} = \sum_i \upsilon_{i_{(produits)\ gaz}} - \sum_i \upsilon_{i_{(réactifs)\ gaz}}$$

$\Delta n_{gaz} = 3 - (1 + 9/2) = -5/2$

$Q_V = Q_P - RT\Delta n_{gaz} \quad \Rightarrow \quad Q_P = Q_V + RT\Delta n_{gaz}$

$Q_V = -2052.10^3$ J/mol (chaleur dégagée)

$Q_P = -2052.10^3 + (8{,}314)\ (298)\ (-5/2) = -\ 2058{,}2$ KJ

$Q_P < 0$: la réaction de combustion du propane est une réaction exothermique.

III. Application du premier principe aux gaz parfait

Considérons n moles de gaz parfait :

- Son équation d'état est : $PV = nRT$
- Son énergie ne dépend que de la température : $\boldsymbol{dU = nC_V dT}$ (Première loi de Joule), si C_V ne dépend pas de la température ⇒ $\boldsymbol{\Delta U = nC_V \Delta T}$

- Son enthalpie $\boldsymbol{H = U + PV = U + nRT}$ ne dépend que de la température :

  $\boldsymbol{dH = nC_P dT}$ (Deuxième loi de Joule),

  si C_P ne dépend pas de la température ⇒ $\boldsymbol{\Delta H = nC_P \Delta T}$

- Relation de Mayer : $\boldsymbol{C_P - C_V = R}$ et $\boldsymbol{\gamma = \frac{C_P}{C_V}}$

1. Transformation isochore réversible (*V*= constante)

$$\text{état initial} \xrightarrow{transformation} \text{état final}$$

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

$V_1 = V_2$ et $PV = nRT$ donc : $\boldsymbol{\frac{T_1}{P_1} = \frac{T_2}{P_2}}$

- **Calcul de $W_{1\to2}$**

$$V = Cst \Rightarrow V_1 = V_2 \Rightarrow dV = 0 \Rightarrow W_{1\to2} = -\int_{V1}^{V2} P_{ext} dV = 0$$

$$\boldsymbol{W_{1\to2} = 0}$$

- **Calcul de $\Delta U_{1\to2}$**

D'après le 1er principe de la thermodynamique : $\Delta U_{1\to2} = Q_{1\to2} + W_{1\to2}$

Avec : $W_{1\to2} = 0$ et $Q_{1\to2} = Q_V$

Donc : $\boldsymbol{\Delta U_{1\to2} = Q_{1\to2} = Q_V = nC_V \Delta T = nC_V (T_2 - T_1)}$

- **Calcul de $\Delta H_{1\to2}$**

$\Delta H_{1\to2} = nC_P \Delta T = nC_P (T_2 - T_1)$

Et : $\begin{cases} C_V = \frac{R}{\gamma - 1} \\ C_P = \frac{\gamma R}{\gamma - 1} = \gamma C_V \end{cases}$

Donc : $\Delta H_{1\to2} = n\gamma C_V \Delta T = \gamma\, nC_V (T_2 - T_1) = \gamma\, \Delta U_{1\to2} \quad \Rightarrow \quad \boldsymbol{\Delta H_{1\to2} = \gamma\, \Delta U_{1\to2}}$

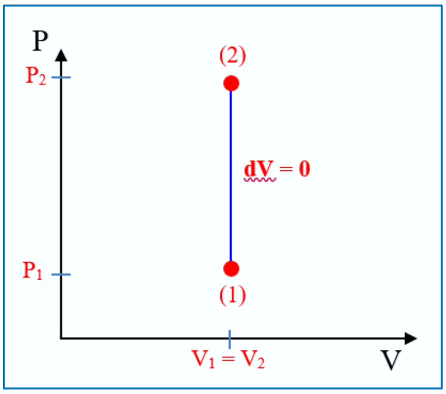


Diagramme de Clapeyron

2. Transformation isobare réversible (P = constante)

$$\text{état initial} \xrightarrow{transformation} \text{état final}$$

(P_1,V_1,T_1) (P_2,V_2,T_2)

$P_1 = P_2$ et $PV = nRT$ donc : $\frac{T_1}{V_1} = \frac{T_2}{V_2}$

- **Calcul de $W_{1\to2}$**

$W_{1\to2} = -\int_{V1}^{V2} P_{ext} dV$ et $P_{ext} = P_{int} = P_1 = P_2 = P$

$$W_{1\to2} = -\int_{V1}^{V2} PdV = -P(V_2 - V_1)$$

$$\boldsymbol{W_{1\to2} = -P(V_2 - V_1)}$$

- **Calcul de $Q_{1\to2}$**

$$\boldsymbol{Q_{1\to2} = Q_P = nC_P(T_2 - T_1)}$$

- **Calcul de $\Delta U_{1\to2}$**

$$\boldsymbol{\Delta U_{1\to2} = nC_V\Delta T = nC_V(T_2 - T_1)}$$

- **Calcul de $\Delta H_{1\to2}$**

$$\boldsymbol{\Delta H_{1\to2} = Q_{1\to2} = Q_P = \gamma\, \Delta U_{1\to2}}$$

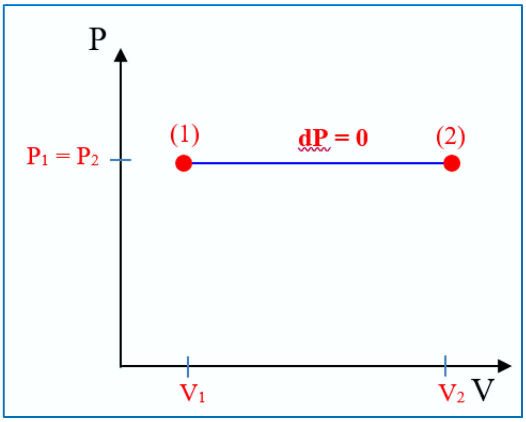


Diagramme de Clapeyron

3. Transformation isotherme réversible (T = constante)

$$\text{état initial} \xrightarrow{transformation} \text{état final}$$

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

$T_1 = T_2 \quad \Rightarrow \quad \boldsymbol{P_1V_1 = P_2V_2}$

- **Calcul de $W_{1\to2}$**

$W_{1\to2} = -\int_{V1}^{V2} P_{ext}dV$ et $\begin{cases} P_{ext} = P = \frac{nRT}{V} \\ T_1 = T_2 = T \end{cases}$

$$W_{1\to2} = -\int_{V1}^{V2} nRT\frac{dV}{V} = -nRT\ ln\frac{V_2}{V_1} = -nRT\ ln\frac{P_1}{P_2}$$

Or : $P_1V_1 = nRT_1$

Donc :

$$\boldsymbol{W_{1\to2} = -P_1V_1\ ln\frac{V_2}{V_1} = -P_1V_1\ ln\frac{P_1}{P_2}}$$

- **Calcul de $\Delta U_{1\to2}$**

$\Delta U_{1\to2} = nC_V\Delta T = nC_V(T_2 - T_1) = 0 \Rightarrow \boldsymbol{\Delta U_{1\to2} = 0}$

- **Calcul de $Q_{1\to2}$**

D'après le 1er principe de la thermodynamique : $\Delta U_{1\to2} = Q_{1\to2} + W_{1\to2}$ et $\Delta U_{1\to2} = 0$

Donc : $Q_{1\to2} + W_{1\to2} = 0$

$$\boldsymbol{Q_{1\to2} = -W_{1\to2} = nRT\, ln\frac{V_2}{V_1}}$$

- **Calcul de $\Delta H_{1\to2}$**

$\boldsymbol{\Delta H_{1\to2} = nC_P\Delta T = 0}$

Cas d'une compression :

$V_2 < V_1$ et $P_2 > P_1$

$PV = nRT$

$P = \frac{constante}{V}$ (hyperbole)

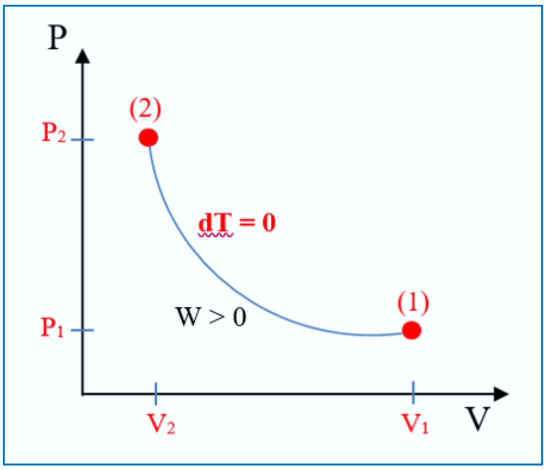


Diagramme de Clapeyron

4. Transformation réversible adiabatique (Q = 0)

$$\text{état initial} \xrightarrow{transformation} \text{état final}$$

(P_1,V_1,T_1) (P_2,V_2,T_2)

- **Calcul de $W_{1\to2}$**

Loi de Laplace

Si on considère : $dU = dW \Rightarrow nC_V dT = -PdV$

Et sachant que : $P = \frac{nRT}{V}$

On aura : $nC_V dT = -nRT\frac{dV}{V}$

Pour une mole de gaz : $C_V\frac{dT}{T} = -R\frac{dV}{V} \quad \Rightarrow \quad \frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_V}\frac{dV}{V}$

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

Donc : $\frac{R}{C_V} = \frac{C_P - C_V}{C_V} = \frac{C_P}{C_V} - 1 = \gamma - 1$

On remplacant l'expression de $\frac{R}{C_V}$, on aura:

$$\frac{dT}{T} = -(\gamma - 1)\frac{dV}{V}$$

$$\Rightarrow \int_{T1}^{T2}\frac{dT}{T} = (1-\gamma)\int_{V1}^{V2}\frac{dV}{V}$$

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

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

$$\Rightarrow \boldsymbol{T_2V_2^{\gamma-1} = T_1V_1^{\gamma-1}} \quad \Rightarrow \quad \boldsymbol{TV^{\gamma-1} = constante}$$

Aussi : $\boldsymbol{PV^{\gamma} = constante}$ avec $T = \frac{PV}{nR}$

Et : $\boldsymbol{T^{\gamma}P^{1-\gamma} = constante}$ avec $V = \frac{nRT}{P}$

- **Calcul de $W_{1\to2}$**

$Q_{1\to2} = 0$ donc : $\boldsymbol{W_{1\to2} = \Delta U_{1\to2} = nC_V(T_2 - T_1)}$

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

Et on sait que : $PV^{\gamma} = P_1V_1^{\gamma} = P_2V_2^{\gamma} = constante$

$$\Rightarrow P = \frac{P_1V_1^{\gamma}}{V^{\gamma}}$$

Donc : $\delta W = -\frac{P_1V_1^{\gamma}}{V^{\gamma}}dV$

$$\Rightarrow W_{1\to2} = -P_1V_1^{\gamma}\int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{V^{\gamma}}$$

$$= -\frac{P_1V_1^{\gamma}}{1-\gamma}\left(V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}\right)$$

$$\boldsymbol{W_{1\to2} = \frac{1}{1-\gamma}(P_2V_2 - P_1V_1)}$$

➢ **Calcul de $\Delta U_{1\to2}$**

D'après le 1er principe de la thermodynamique : $\Delta U_{1\to2} = Q_{1\to2} + W_{1\to2}$ et $Q_{1\to2} = 0$

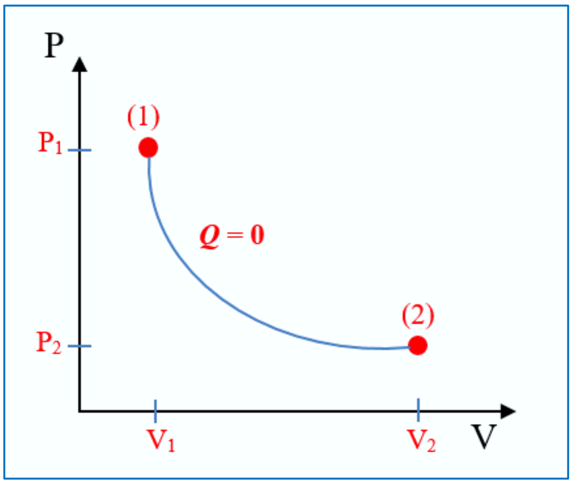
Donc : $\boldsymbol{\Delta U_{1\to2} = W_{1\to2} = nC_V(T_2 - T_1) = \frac{1}{1-\gamma}(P_2V_2 - P_1V_1)}$

➢ **Calcul de $Q_{1\to2}$**

$\boldsymbol{Q_{1\to2} = 0}$

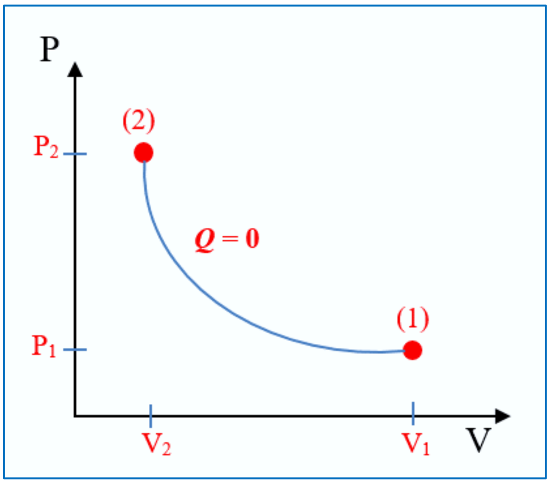
➢ **Calcul de $\Delta H_{1\to2}$**

$\boldsymbol{\Delta H_{1\to2} = nC_P(T_2 - T_1) = \gamma\, \Delta U_{1\to2}}$



Cas d'une détente adiabatique

$V_2 > V_1$ et $P_2 < P_1$



Cas d'une compression adiabatique

$V_2 < V_1$ et $P_2 > P_1$

Diagramme de Clapeyron

Exemple : On fait subir à une mole de gaz parfait de chaleur spécifique C_v = 12,48 J/mol.K, un cycle réversible à partir de son état initial (P_1 = 2 atm, T_1 = 300K). Une compression isotherme de P_1 à P_2 = 10 atm, puis une détente adiabatique de l'état P_2 à P_3 = 2 atm suivi d'un chauffage à pression constante qui le ramène à l'état 1.

→ Calcul de : V_1, V_2, V_3 *et* T_3

$$\begin{array}{lll} \text{Etat (1)} \xrightarrow{T \text{ constante}} & \text{Etat (2)} \xrightarrow{Q\,=\,0} & \text{Etat (3)} \\ P_1 = 2 \text{ atm} & P_2 = 10 \text{ atm} & P_3 = 2 \text{ atm} \\ T_1 = 300\text{K} & T_2 = 300\text{K} & T_3 = ? \\ V_1 = ? & V_2 = ? & V_3 = ? \end{array}$$

P constante

$$V_1 = \frac{nRT_1}{P_1} = \frac{1 * 0{,}082 * 300}{2} = 12{,}3\ l$$

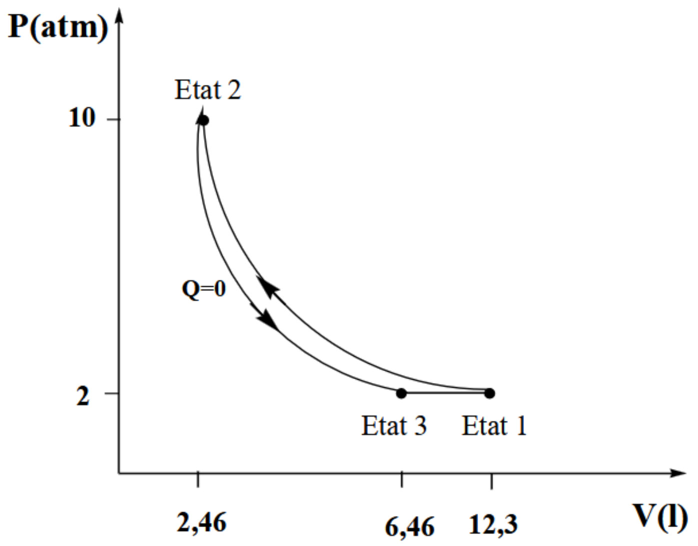
$$V_2 = \frac{nRT_2}{P_2} = \frac{1 * 0{,}082 * 300}{10} = 2{,}46\ l$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{R + C_v}{C_v} = \frac{8{,}31 + 12{,}48}{12{,}48} = 1{,}66$$

$$P_2{V_2}^{\gamma} = P_3{V_3}^{\gamma} \Rightarrow V_3 = V_2\left(\frac{P_2}{P_3}\right)^{\frac{1}{\gamma}} = 2{,}46\left(\frac{10}{2}\right)^{\frac{1}{1{,}66}} = 6{,}46\ l$$

$$T_3 = \frac{P_3V_3}{nR} = \frac{2 * 6{,}46}{1 * 0{,}082} = 158{,}63\ K$$

→ Représentation du diagramme de Clayperon (P, V)



→ Calcul de *W*, *Q*, *ΔU* et *ΔH* pour chaque transformation

Transformation isotherme

$\Delta U_{1\to2} = nC_V(T_2 - T_1) = 0$

$\Delta H_{1\to2} = nC_p(T_2 - T_1) = 0$

$$W_{1\to2} = -nRT\ ln\frac{V_2}{V_1} = -8{,}31 * 300 * ln\frac{2{,}46}{12{,}3} = 4{,}012\ KJ$$

$Q_{1\to2} = -W_{1\to2} = -4{,}012\ KJ$

Transformation adiabatique

$Q_{2\to3} = 0$

$\Delta U_{2\to3} = \mathrm{W}_{2\to3} = nC_V(T_3 - T_2) = 1 * 12{,}48 * (158{,}63 - 300) = -1{,}76\ KJ$

$\Delta H_{2\to3} = \gamma\Delta U_{2\to3} = 1{,}66 * (-1{,}76) = -2{,}94\ KJ$

Transformation isobare

$\mathrm{W}_{3\to1} = -P_3(V_1 - V_3) = -2(12{,}3 - 6{,}46) = -1{,}18\ KJ$

$\Delta U_{3\to1} = nC_V(T_1 - T_3) = 1 * 12{,}48 * (300 - 158{,}63) = 1{,}76\ KJ$

$\Delta H_{3\to1} = \mathrm{Q}_{3\to1} = \gamma\Delta U_{3\to1} = 1{,}66 * 1{,}76 = 2{,}94\ KJ$

Pour tout le cycle

$\Delta U_{cycle} = \Delta U_{1\to2} + \Delta U_{2\to3} + \Delta U_{3\to1} = 0 - 1,76 + 1,76 = 0$

$\Delta H_{cycle} = \Delta H_{1\to2} + \Delta H_{2\to3} + \Delta H_{3\to1} = 0 - 2,94 + 2,94 = 0$

$\mathrm{W}_{cycle} = \mathrm{W}_{1\to2} + W_{2\to3} + W_{3\to1} = 4,012 - 1,76 - 1,18 = 1,072\ KJ$

$\mathrm{Q}_{cycle} = \mathrm{Q}_{1\to2} + Q_{2\to3} + Q_{3\to1} = -4,012 + 0 + 2,94 = -1,072\ KJ$

Cycle de Carnot

Le cycle de Carnot est un cycle thermodynamique constitué de quatre processus réversibles :

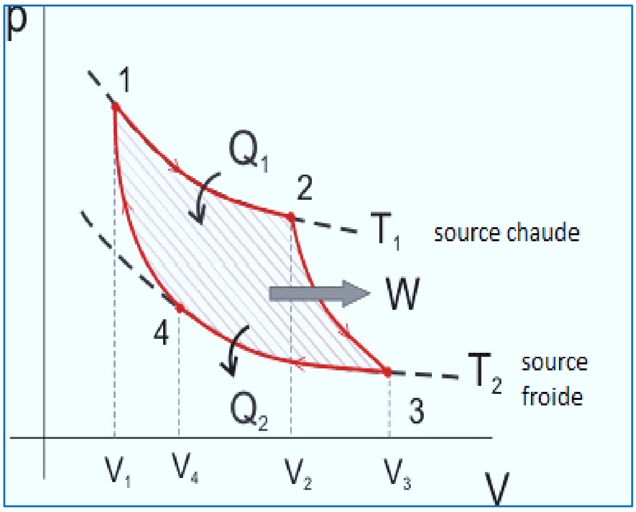
Une *détente isotherme* : transformation 1⟶2. Durant ce processus, le gaz absorbe une quantité Q_1 de chaleur de la source chaude T_1,

Une *détente adiabatique* : transformation 2⟶3, le gaz parfait se dilate adiabatiquement, donc sa température baisse jusqu'à la valeur T_2, qui est la source froide,

Une *compression isotherme* : transformation 3⟶4, le gaz parfait se comprime isothermiquement au contact de la source froide. Durant ce processus, le gaz cède une quantité de chaleur Q_2 à la source froide,

Une *compression adiabatique* : transformation 4⟶1, pour fermer le cycle, le gaz se comprime adiabatiquement jusqu'à ce que sa température soit de nouveau celle de la source chaude T_1.

Le cycle de Carnot est représenté dans le diagramme de Clapeyron sur la figure suivante :



➢ **Transformation 1→2 (isotherme T_1)**

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

Donc : $Q_1 = Q_{1\to 2} = -W_{1\to 2} = -nRT_1 ln\frac{V_1}{V_2} > 0$

➢ **Transformation 3→4 (isotherme T_2)**

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

Donc : $Q_2 = Q_{3\to 4} = -W_{3\to 4} = -nRT_2 ln\frac{V_3}{V_4} < 0$

➢ **Transformation 2→3 (adiabatique)**

$Q_{2\to 3} = 0$ et on a $T_1V_2^{\gamma-1} = T_2V_3^{\gamma-1}$

Donc : $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_2}{V_3}\right)^{\gamma-1}$

➢ **Transformation 4→1 (adiabatique)**

$Q_{4\to 1} = 0$ et on a $T_2V_4^{\gamma-1} = T_1V_1^{\gamma-1}$

Donc : $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_4}\right)^{\gamma-1}$

Bilan thermique du cycle

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

$Q_{cycle} = Q_{1\to 2} + Q_{2\to 3} + Q_{3\to 4} + Q_{4\to 1} = Q_{1\to 2} + Q_{3\to 4} = Q_1 + Q_2$

$$\Rightarrow Q_{cycle} = -nRT_1 ln\frac{V_1}{V_2} - nRT_2 ln\frac{V_3}{V_4}$$

Et on sait que :

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_2}{V_3}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_1}{V_4}\right)^{\gamma-1} \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} = \frac{V_2}{V_3} = \frac{V_1}{V_4} \quad \Rightarrow \quad \frac{V_1}{V_2} = \frac{V_4}{V_3}$$

Donc : $Q_{cycle} = -nRT_1 ln\frac{V_1}{V_2} + nRT_2 ln\frac{V_1}{V_2}$

$$\Rightarrow \boldsymbol{Q_{cycle} = -nR(T_1 - T_2) ln\frac{V_1}{V_2}}$$

Ainsi : $\boldsymbol{W_{cycle} = -Q_{cycle} = nR(T_1 - T_2) ln\frac{V_1}{V_2} < 0}$ $\Rightarrow$ **Cycle moteur**

En pratique, on s'interesse au rendement η défini par :

$$\boldsymbol{\eta = \frac{-W_{cycle}}{Q_{reçu}}}, \text{ soit : } \eta = \frac{Q_1+Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \Rightarrow \boldsymbol{\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}}$$

Le rendement du cycle de Carnot ne depend que des températures T_2 et T_1.

On déduit :

$$\boldsymbol{\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0} \quad \textbf{relation de Clausius}$$

De nombreuses machines thermiques sont d'un usage courant : le moteur thermique ou moteur à combustion (sous la forme d'un moteur à combustion externe tel que la machine à vapeur et la turbine à vapeur, ou sous la forme d'un moteur à combustion interne tel que le moteur à essence, le moteur diesel, le moteur à réaction et la turbine à gaz). Dans le cas d'un moteur à explosion, la *source chaude* est le gaz de combustion et la *source froide* est l'atmosphère. Un travail du cycle $W_{cycle} < 0$ est fourni par la machine sous forme d'un déplacement de piston.

Pour les machines frigorifiques, cas du réfrigérateur, un travail $W_{cycle} > 0$ est fourni de l'extérieur sous forme de compression et condensation d'un gaz réfrigérant (la source chaude : extérieur et la source froide : intérieur). C'est le cycle de Carnot inversé.

Exercice d'application pour le cycle de Carnot

Une mole de gaz parfait décrit le cycle suivant :

- Détente isotherme de (P_1, V_1) à (P_2, V_2) à la température T_1,
- Détente adiabatique de (P_2, V_2, T_2) à (P_3, V_3, T_3),
- Compression isotherme de (P_3, V_3) à (P_4, V_4) à la température T_3,
- Compression adiabatique de (P_4, V_4, T_4) à (P_1, V_1, T_1).

Sachant que : T_1 = 300K, P_1 = 1 atm, P_2 = 3 atm, P_3 = 9 atm.

➢ **Calcul des paramètres thermodynamiques**

Etat (1) $\xrightarrow{\text{T constante}}$ **Etat (1)** $\xrightarrow{\text{Adiabatique}}$ **Etat (1)** $\xrightarrow{\text{T constante}}$ **Etat (1)**

Etat (1)	**Etat (1)**	**Etat (1)**	**Etat (1)**
P_1 = 1 atm	P_2= 3 atm	P_3= 9 atm	P_4= ?
V_1 = ?	V_2= ?	V_3= ?	V_4= ?
T_1= 300°K	T_2= T_1= 300°K	T_3= ?	T_4= ?

Adiabatique

On a : $PV = nRT$

$$V_1 = \frac{nRT_1}{P_1} = \frac{1 * 8{,}32 * 300}{1{,}013\ 10^5} = 24{,}63\ 10^{-3} m^3$$

V_1 = 24,63 10^{-3} m^3

Etat (1) → Etat (2) : T = constante donc PV = constante

$$P_1V_1 = P_2V_2 \Rightarrow V_2 = \frac{P_1V_1}{P_2} = \frac{1{,}013\ 10^5\ 24{,}63\ 10^{-3}}{3\ 1{,}013\ 10^5} = 8{,}21\ 10^{-3} m^3$$

V_2 = 8,21 10^{-3} m^3

Etat (2) → Etat (3) : adiabatique donc $P^{1-\gamma}T^{\gamma} = constante$

$$P_2^{1-\gamma}T_2^{\gamma} = P_3^{1-\gamma}T_3^{\gamma} \Rightarrow T_3 = T_2(\frac{P_2}{P_3})^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

$$\Rightarrow T_3 = 300(\frac{3}{9})^{\frac{1-1,4}{1,4}} = 410,62°K$$

$$T_3 = 410,62°K$$

Et : $V_3 = V_2(\frac{P_2}{P_3})^{\frac{1}{\gamma}} \Rightarrow V_3 = 8,2\ 10^{-3}(\frac{3}{9})^{\frac{1}{1,4}} = 3,74\ 10^{-3}\ m^3$

$$V_3 = 3,74\ 10^{-3}\ m^3$$

Etat (4) → Etat (1) : adiabatique donc $P^{1-\gamma}T^{\gamma} = constante$

$$P_4^{1-\gamma}T_4^{\gamma} = P_1^{1-\gamma}T_1^{\gamma} \Rightarrow P_4 = P_1(\frac{T_1}{T_4})^{\frac{\gamma}{1-\gamma}}$$

$$P_4 = 1(\frac{300}{410,62})^{\frac{1,4}{1-1,4}} = 3\ atm$$

$$P_4 = 3\ atm$$

Etat (3) → Etat (4) : T = constante donc PV = constante

$$P_3V_3 = P_4V_4 \Rightarrow V_4 = \frac{P_3V_3}{P_4} = \frac{9 * 3,74\ 10^{-3}}{3} = 11,22\ 10^{-3}m^3$$

$$V_4 = 11,22\ 10^{-3}\ m^3$$

- **Calcul de W, Q et ΔU pour chaque transformation**

Etat (1) → Etat (2) : T = constante

$\Delta U_{1\to2} = 0 \Rightarrow \Delta U_{1\to2} = Q_{1\to2} + W_{1\to2} \Rightarrow Q_{1\to2} = - W_{1\to2}$

$W_{1\to2} = -\int_{V1}^{V2} P_{ext}dV$ et $P_{ext} = P = \frac{nRT}{V}$

$$T_1 = T_2 = T$$

$$W_{1\to2} = -\int_{V1}^{V2} nRT_1\frac{dV}{V} = -nRT_1\ ln\frac{V_2}{V_1} = nRT_1\ ln\frac{P_2}{P_1}$$

$$W_{1\to2} = 1 * 8,32 * 300\ ln\frac{3}{1} = 2742,14J$$

$Q_{1\to2} = - W_{1\to2} = - 2742,14$ J

Etat (2) → Etat (3) : adiabatique

$Q_{1\to2} = 0 \Rightarrow \Delta U_{1\to2} = W_{1\to2}$

$$W_{2\to3} = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_3 - T_2) \Rightarrow W_{2\to3} = \frac{1 * 8{,}32}{1{,}4 - 1}(410{,}62 - 300) = 2300{,}9\,J$$

$\Delta U_{1\to2} = W_{1\to2} = 2300{,}9$ J

Etat (3) → Etat (4) : T = constante

$\Delta U_{3\to4} = 0 \Rightarrow Q_{3\to4} = - W_{3\to4}$

$$T_3 = T_4 = T$$

$$W_{3\to4} = -\int_{V3}^{V4} nRT_3 \frac{dV}{V} = -nRT_3\, ln\frac{V_4}{V_3} = nRT_3\, ln\frac{P_4}{P_3}$$

$$W_{3\to4} = 1 * 8{,}32 * 410{,}62\, ln\frac{3}{9} = -3753{,}25\,J$$

$Q_{1\to2} = - W_{1\to2} = 3753{,}25$ J

Etat (4) → Etat (1) : adiabatique

$Q_{4\to1} = 0 \Rightarrow \Delta U_{4\to1} = W_{4\to1}$

$$W_{4\to1} = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_1 - T_4) \Rightarrow W_{4\to1} = \frac{1 * 8{,}32}{1{,}4 - 1}(300 - 410{,}62) = -2300{,}9\,J$$

$\Delta U_{4\to1} = W_{4\to1} = - 2300{,}9$ J

- **Rendement**

$$\Delta U_{cycle} = \Delta U_{1\to2} + \Delta U_{2\to3} + \Delta U_{3\to4} + \Delta U_{4\to1} = 0 + 2300{,}9 + 0 - 2300{,}9 = 0$$

$$\mathrm{W}_{cycle} = \mathrm{W}_{1\to2} + W_{2\to3} + W_{3\to4} + W_{4\to1} = 2742{,}14 + 2300{,}9 - 3753{,}25 - 2300{,}9$$

$$= -1{,}011\,KJ$$

$$Q_{cycle} = Q_{1\to2} + Q_{2\to3} + Q_{3\to4} + Q_{4\to1} = -2742{,}14 + 0 + 3753{,}25 + 0 = 1{,}011\,KJ$$

$Q_{1\to2}$ est la quantité de chaleur fournie à la source froide T_1 = 300°K

$Q_{3\to4}$ est la quantité de chaleur fournie à la source froide T_3 = 410,62°K

On a : $\eta = \frac{-W_{cycle}}{Q_{reçu}}$

$\Rightarrow \eta = 1 - \frac{T_1}{T_3} = 1 - \frac{300}{410,62} = 0,27$

Donc 27% de la chaleur est convertie en travail, le reste est rejeté vers le réservoir froid.

Chapitre III

Application du 1er principe à la chimie

- Thermochimie -

Introduction

La thermochimie s'occupe de l'étude des échanges énergétiques ou de matière accompagnant les transformations qui ont lieu au cours des réactions chimiques. Par convention, tout ce qui est reçu par le système (chaleur ou travail) est compté positivement, on dit alors que la réaction est endothermique, et tout ce qui est fourni par le système est compté négativement, on dit que la réaction est exothermique dans ce cas.

La thermochimie est très importante car elle nous aide à prédire les changements d'énergie qui se produisent au cours des réactions chimiques, ce qui est fondamental pour comprendre la faisabilité et les conditions nécessaires à une réaction.

I. Etat standard, état de référence

L'état standard d'un corps pur symbolisé par **« ° »,** est l'état physique dans lequel il se trouve sous une pression de **1 atm** et à la température de **25°C**.

L'enthalpie standard d'une réaction s'écrit : $\boldsymbol{\Delta H^{\circ}_{T}}$, si T = 298K, on écrit : $\boldsymbol{\Delta H^{\circ}_{298}}$

Exemple

L'état standard de l'oxygène à 298K est : $O_{2(gaz)}$ et celui du carbone est : $C_{graphite\ (solide)}$

L'état standard du fluor à 298K est : $F_{2(gaz)}$ et celui du phosphore blanc est : $P_{4\ (solide)}$

L'eau (H_2O) à 298K et P = 1 atm est liquide et CH_4 à la même pression est un gaz.

II. Calcul des enthalpies molaires standard de réaction, loi de HESS

1. Enthalpie molaire standard de formation

L'enthalpie molaire standard de formation d'un composé X, notée $\boldsymbol{\Delta H_f^\circ(X)}$, correspond à la variation d'enthalpie de la réaction de formation de **1 mole** de ce composé à partir de ses éléments corps simples pris dans leur état le plus stable. Son unité SI est : **J/mol**.

Exemples

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \xrightarrow{\Delta H_f^\circ(H_2O)liq} H_2O_{(liq)} \qquad \Delta H^\circ_{f(H_2O)liq,298} = -286\ KJ/mol$$

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \xrightarrow{\Delta H_f^\circ(H_2O)g} H_2O_{(g)} \qquad \Delta H^\circ_{f(H_2O)g,298} = -242\ KJ/mol$$

$$2C_{graphite} + 3H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \xrightarrow{\Delta H_f^\circ(C_2H_5OH)liq} C_2H_5OH_{(liq)}$$

$$\Delta H^\circ_{f(C_2H_5OH)liq,298} = -278\ KJ/mol$$

Remarques

- L'enthalpie standard de formation de tous les éléments, pris dans leur état standard, est nulle à toute température : $\boxed{\boldsymbol{\Delta H^\circ_{f(corps\ simple)} = 0}}$

  Dans le cas de l'oxygène : $O_{2(g)} \xrightarrow{\Delta H_f^\circ(O_2)g} O_{2(g)}$

  $$\boldsymbol{\Delta H^\circ_{f(O_2)} = \Delta H^\circ_{f(H_2)} = \Delta H^\circ_{f(Cl_2)} = \Delta H^\circ_{f(C_{graphite})} = 0}$$

  Par convention, il en va de même pour l'ion H^+ aqueux : $\boldsymbol{\Delta H_f^\circ(H^+_{aq}) = 0}$

- L'enthalpie standard de formation d'un composé permet de comparer la stabilité de ce composé par rapport à ses éléments corps simples.

2. Enthalpie molaire standard d'une réaction quelconque

La connaissance des enthalpies de formation permet de calculer l'enthalpie molaire standard d'une réaction quelconque symbolisée par :

$$\underbrace{\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2}_{\textbf{Réactifs}} \rightarrow \underbrace{\nu_3 A_3 + \nu_4 A_4}_{\textbf{Produits}}$$

Soit : $\Delta H^{\circ}_{R(T)} = \sum_i \nu_i \, \Delta H^{\circ}_{f(T)_i}$ **: Loi de Hess**

Avec ν_i : coefficient stœchiométrique

$\nu_i > 0$ pour les produits et $\nu_i < 0$ pour les réactifs.

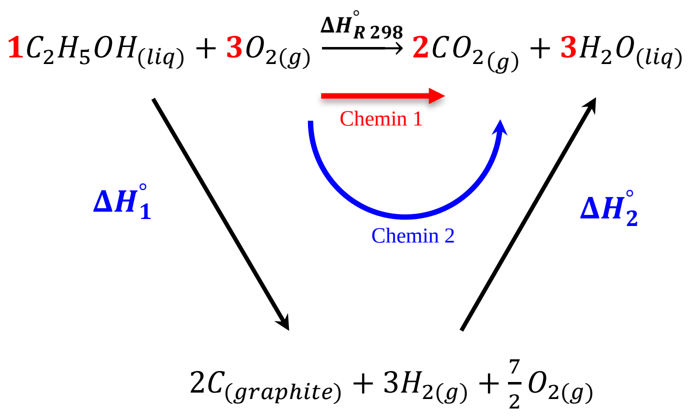
Si $\Delta H^{\circ}_{R(T)} < 0$: La réaction est **exothermique** (dégagement de chaleur),

Si $\Delta H^{\circ}_{R(T)} > 0$: La réaction est **endothermique** (absorption de chaleur),

Si $\Delta H^{\circ}_{R(T)} = 0$: La réaction est **athermique** (ni dégagement, ni absorption de chaleur).

La loi de Hess permet de calculer l'enthalpie de transformation impossible à obtenir directement. La décomposition de cette transformation en une suite de transformations dont les valeurs des enthalpies sont connues permet de calculer l'enthalpie de transformation en utilisant le cycle de ***Born-Haber***.

Exemple : On considère la réaction suivante réalisée dans les conditions standard à 298 K



Avec :

$$\Delta H^\circ_1 = 1\Delta H^\circ_{f\,298}(C_2H_5OH_{(liq)}) + 3\Delta H^\circ_{f\,298}(O_{2(g)})$$

$$\Delta H^\circ_2 = 2\Delta H^\circ_{f\,298}\left(CO_{2\,(g)}\right) + 3\Delta H^\circ_{f\,298}(H_2O_{(liq)})$$

H est une fonction d'état ; $\Delta H^\circ_{R\,298}$ ne dépend pas du chemin suivi, donc :

$$\Delta H^\circ_{R\,298}\ Chemin(1) = \Delta H^\circ_{R\,298}\ Chemin(2)$$

Et : $\Delta H^\circ_{R\,298} = \sum_i \upsilon_i \Delta H^\circ_{f\,298\,(produits)} - \sum_i \upsilon_i \Delta H^\circ_{f\,298\,(réactifs)} = \Delta H^\circ_2 - \Delta H^\circ_1$

$$\Delta H^\circ_{R\,298} = \left[2\Delta H^\circ_{f\,298}\left(CO_{2\,(g)}\right) + 3\Delta H^\circ_{f\,298}(H_2O_{(liq)})\right] - \left[1\Delta H^\circ_{f\,298}(C_2H_5OH_{(liq)}) + 3\Delta H^\circ_{f\,298}(O_{2(g)})\right]$$

Sachant que :

$$\Delta H^\circ_{f\,298}(C_2H_5OH_{(liq)}) = -278\ KJ/mol$$

$$\Delta H^\circ_{f\,298}(O_{2(g)}) = 0$$

$$\Delta H^\circ_{f\,298}\left(CO_{2\,(g)}\right) = -394\ KJ/mol$$

$$\Delta H^\circ_{f\ 298}\left(H_2O_{(liq)}\right) = -286\ KJ/mol$$

Donc $\Delta H^\circ_{R\ 298} = 2(-394) + 3(-286) - 1(-278) - 3(0) = -1368\ KJ/mol$

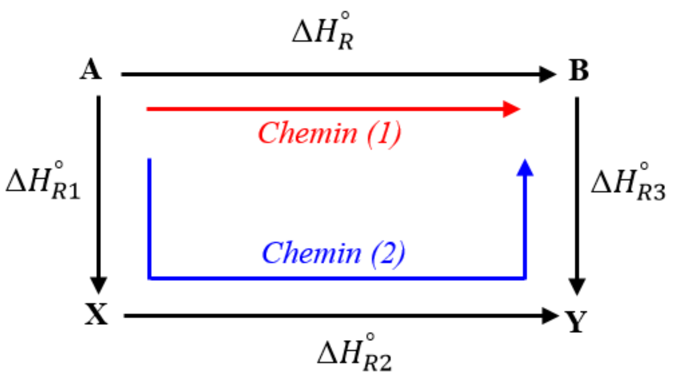
3. Additivité des enthalpies molaire de réaction

H est une fonction d'état, elle est indépendante du nombre et de la nature des réactions intermédiaires.

Pour calculer ΔH°_R de la réaction suivante : $A \xrightarrow{\Delta H^\circ_{R\,298}} B$

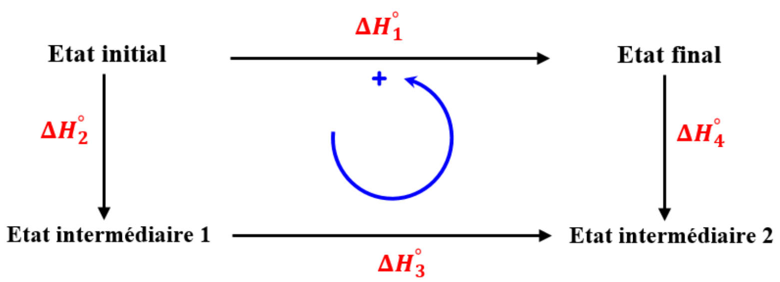
On peut considérer une suite de réactions : $A \xrightarrow{\Delta H^\circ_{R\,1}} X$, $X \xrightarrow{\Delta H^\circ_{R\,2}} Y$, $B \xrightarrow{\Delta H^\circ_{R\,3}} Y$

On peut alors construire le cycle suivant :



$$\boldsymbol{\Delta H^\circ_R = \Delta H^\circ_{R1} + \Delta H^\circ_{R2} - \Delta H^\circ_{R3}}$$

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



$$\boldsymbol{\sum \Delta H^\circ_i = 0}$$

Exemple

$$C_5H_{12}{}_{(g)} + 8O_{2(g)} \xrightarrow{\Delta H_R^\circ} 5CO_2{}_{(g)} + 6H_2O_{(l)}$$

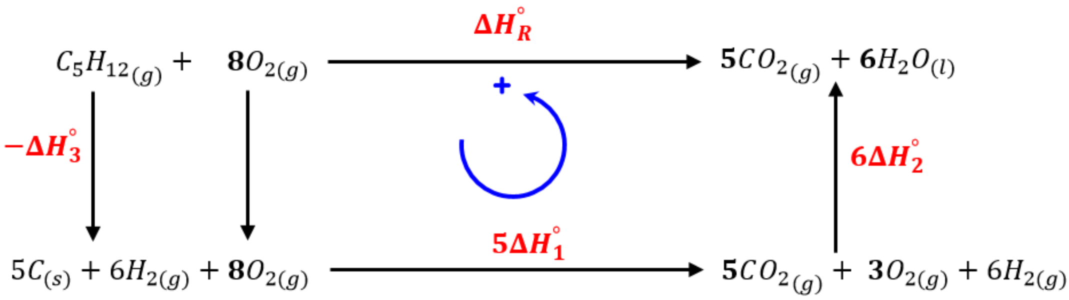
Les enthalpies de formation sont :

$$C_{(s)} + O_{2(g)} \xrightarrow{\Delta H_1^\circ} CO_2{}_{(g)} \qquad \Delta H_1^\circ = -393\ KJ/mol$$

$$H_2{}_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \xrightarrow{\Delta H_2^\circ} H_2O_{(l)} \qquad \Delta H_2^\circ = -286\ KJ/mol$$

$$5C_{(s)} + 6H_{2(g)} \xrightarrow{\Delta H_3^\circ} C_5H_{12}{}_{(g)} \qquad \Delta H_3^\circ = -146\ KJ/mol$$

D’où :



$$\Delta H_R^\circ = -\Delta H_3^\circ + 5\Delta H_1^\circ + 6\Delta H_2^\circ = -(-146) + 5(-393) + 6(-286) = -3535\ KJ/mol$$

$\Delta H_R^\circ < 0 \Rightarrow$ La combustion du pentane est une réaction exothermique.

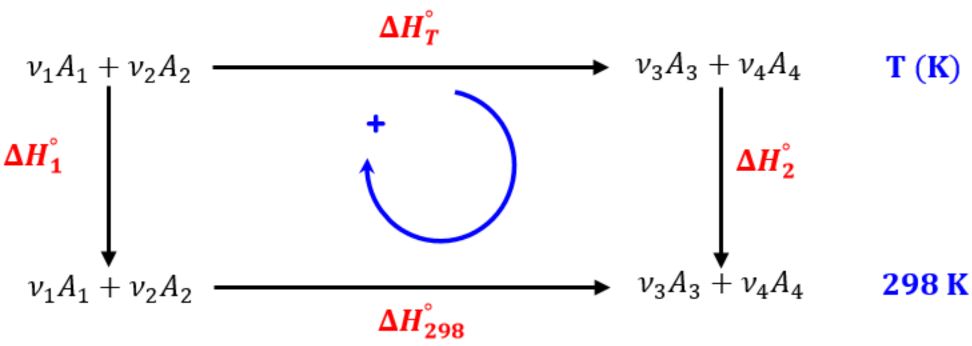
III. Influence de la température sur l’enthalpie de réaction et Loi de Kirchhoff

Soit la réaction suivante à la température $T_0 = 298K$:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightarrow \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4 \qquad \Delta H_{T_0}^\circ$$

On cherche à calculer $\boldsymbol{\Delta H^{\circ}_{T_1}}$ de la même réaction à la température T_1 ($T_1 \neq T_0$), les autres paramètres (pression, états physiques) restant constants.

Construction du cycle de Hess :



La variation d'enthalpie à une température ***T*** est :

$$\Delta H^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_{298} + \Delta H^{\circ}_1 - \Delta H^{\circ}_2$$

Avec :

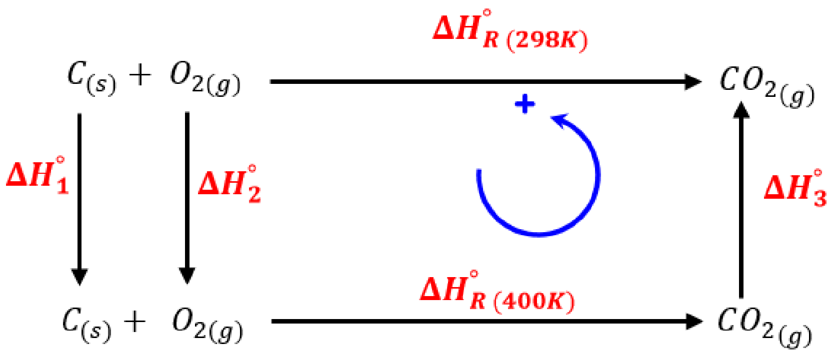
$$\Delta H^{\circ}_1 = \int_T^{298} \nu_i C_{p_i(réactifs)}\, dT = \nu_i C_{p_i(réactifs)}(298 - T)$$

$$\Delta H^{\circ}_1 = \int_{298}^{T} \nu_i C_{p_i(produits)}\, dT = \nu_i C_{p_i(produits)}(T - 298)$$

Si dans le domaine de température étudié ($T_1 \rightarrow T_2$), les C_{pi} sont constants, on peut alors écrire :

$$\boldsymbol{\Delta H^{\circ}_{T_2} = \Delta H^{\circ}_{T_1} + \sum_i \nu_i C_{p_i}\ (T_2 - T_1)}$$

Exemple : Calcul de $\Delta H^\circ_{R\,(400K)}$ à 400 K de la réaction suivante à pression constante :



$$\Delta H^\circ_{R\,(298K)} = \Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2 + \Delta H^\circ_{R\,(400K)} + \Delta H^\circ_3$$

$$\Delta H^\circ_{R\,(400K)} = \Delta H^\circ_{R\,(298K)} - \Delta H^\circ_1 - \Delta H^\circ_2 - \Delta H^\circ_3$$

Avec :

$$\Delta H^\circ_1 = \int_{298}^{400} C_{p(C(s))}\ dT$$

$$\Delta H^\circ_2 = \int_{298}^{400} C_{p(O_2(g))}\ dT$$

$$\Delta H^\circ_3 = \int_{400}^{298} C_{p(CO_2(g))}\ dT = -\int_{298}^{400} C_{p(CO_2(g))}\ dT$$

$$\Delta H^\circ_{R\,(400K)} = \Delta H^\circ_{R\,(298K)} + \int_{298}^{400} \Delta C_p\ dT$$

On montre de même que :

$$\Delta U^\circ_{R\,(400K)} = \Delta U^\circ_{R\,(298K)} + \int_{298}^{400} \Delta C_V\ dT$$

Avec :

$$\Delta C_p = C_{p(produits)} - C_{p(réactifs)}$$

$$\Delta C_V = C_{V(produits)} - C_{V(réactifs)}$$

IV. Energie ou enthalpie de liaison (covalente)

L'énergie d'une liaison covalente est l'énergie libérée (< 0) au cours de la formation de cette liaison. Elle correspond à l'enthalpie de formation de la liaison à partir de deux atomes supposés isolés (à l'état gazeux). Elle se note : $\boldsymbol{\Delta H^\circ_{l(T)}}$ **ou** $\mathbf{E_l}$

a) Molécules diatomiques

$$\underbrace{\mathbf{A_{(g)} + B_{(g)}}}_{\text{Atomes gazeux}} \xrightarrow{E_{A-B}} \underbrace{\mathbf{A - B}}_{\text{gaz}}$$

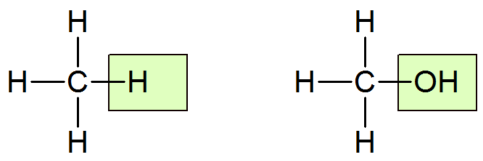
$$\boldsymbol{\Delta H^\circ_{l(T)} = E_{A-B} < 0}$$

Exemple

$$H_{(g)} + H_{(g)} \xrightarrow{\Delta H^\circ_{l(H-H)}} \underbrace{H - H}_{\text{gaz}} \qquad \Delta H^\circ_{l(H-H)} = -432\ KJ/mol$$

b) Molécules diatomiques

L'énergie de liaison de deux atomes A-B dépend de l'environnement de ces atomes. Ainsi l'énergie de la liaison C-H n'est pas exactement la même dans les deux molecules: CH_4 et CH_3OH, on utilise alors des tables ***d'énergies moyennes***.



methane methanol

Remarque

- L'énergie de liaison dépend de l'indice de liaison, comme dans le cas de la liaison entre les deux atomes du carbone: $E_{(C-C)}$ = -347 KJ/mol ; $E_{(C=C)}$ = -612 KJ/mol

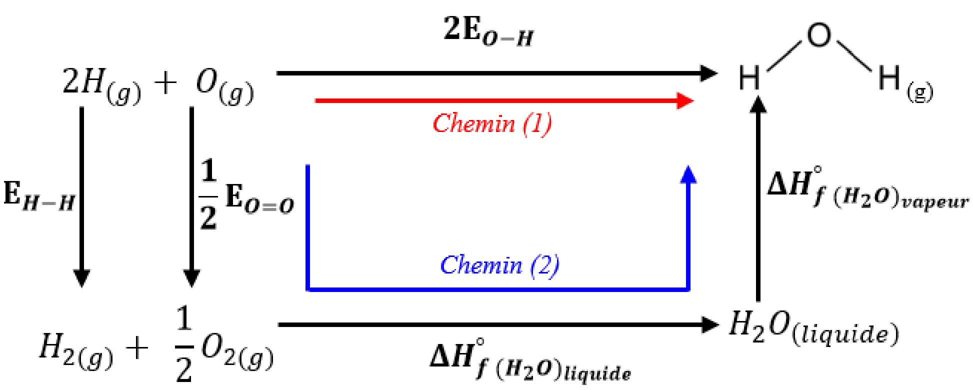
- $\Delta H^{\circ}_{l(A-B)} = E_{A-B} = -\Delta H^{\circ}_{dissociation(A-B)} = -E_{diss\,(A-B)}$

$$A_{(g)} + B_{(g)} \underset{E_{diss\,(A-B)} > 0}{\overset{E_{A-B} < 0}{\rightleftarrows}} A-B_{(g)}$$

➤ **Détermination des énergies de liaisons**

On cherche à calculer l'énergie de la liaison O-H dans H_2O. On donne à 298 K en kJ/mol :

$\Delta H^{\circ}_{(H_2O)liq} = -286;\ \Delta H^{\circ}_{vap(H_2O)} = +44;\ \Delta H^{\circ}_{l(H-H)} = -432;\ \Delta H^{\circ}_{l(O-O)} = -494$



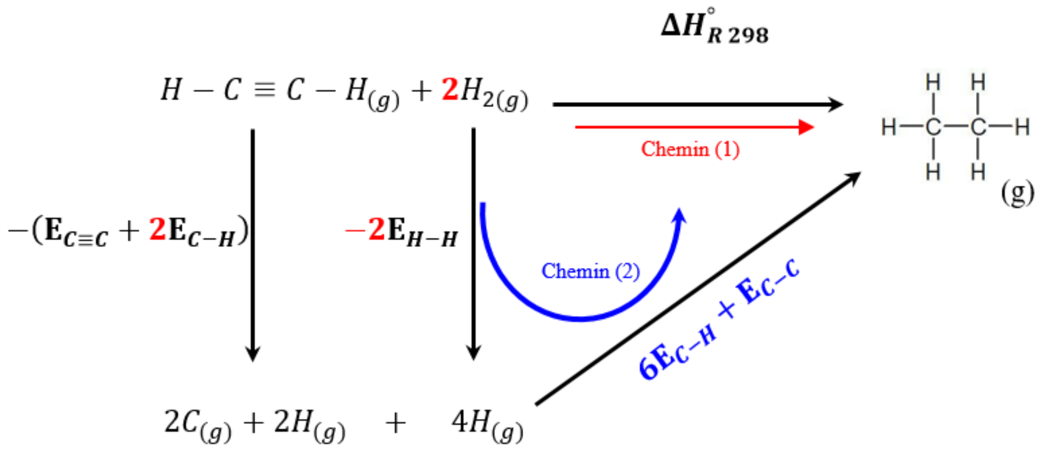
$\Delta H_R^{\circ}{}_{chemin(1)} = \Delta H_R^{\circ}{}_{chemin(2)}$

$\Rightarrow 2E_{O-H} = E_{H-H} + 1/2\ E_{O=O} + \Delta H^{\circ}_{f\,(H2O)liq} + \Delta H^{\circ}_{f(H2O)vap}$

$\Rightarrow E_{O-H} = 1/2\ E_{H-H} + 1/4\ E_{O=O} + 1/2\ \Delta H^{\circ}_{f\,(H2O)liq} + 1/2\ \Delta H^{\circ}_{f(H2O)vap}$

$\Rightarrow E_{O-H} = \Delta H^{\circ}_{l\,(O-H)}$ = - 461 KJ/mol

➢ **Calcul d'une enthalpie de réaction à partir des énergies de liaisons**



$\Delta H_R^\circ{}_{\text{chemin (1)}} = \Delta H_R^\circ{}_{\text{chemin (2)}}$

$\Delta H_R^\circ{}_{298} = -E_{C\equiv C} - 2E_{C-H} - 2E_{H-H} + 6E_{C-H} + E_{C-C}$

$= 4\,E_{C-H} + E_{C-C} - E_{C\equiv C} - 2\,E_{H-H}$

$= 4(-414) + (-347) - (-837) - 2(-432) = -302$ KJ/mol

V. Enthalpie de dissociation, de liaison ou enthalpie d'atomisation

Elle correspond à la réaction de dissociation de la liaison covalente A-B.

$$A - B_{(gaz)} \rightarrow A_{(gaz)} + B_{(gaz)} \quad \Delta H^\circ_{diss(A-B)} > 0$$

L'enthalpie de dissociation est opposée à l'énergie de liaison : $\Delta H^\circ_{f(A-B)} = -\Delta H^\circ_{diss(A-B)}$.

VI. Enthalpie de combustion

L'enthalpie standard de combustion d'un composé ou d'un corps simple est la variation d'enthalpie ΔH°_{comb} accompagnant la réaction d'oxydation par O_2 jusqu'à la formation de CO_2 gaz et de H_2O liquide.

$$\boldsymbol{Corps + n\,O_2 \xrightarrow{\Delta H^0_{comb}} n'\,CO_2(gaz) + n''\,H_2O\,(liquide)}$$

L'enthalpie de combustion est toujours négative.

Exemple : Calculer l'enthalpie molaire standard de combustion du méthanol liquide sachant que les enthalpies molaires standards de formations de $H_2O_{(l)}$ et de $CO_{2(g)}$ sont :

$\Delta H_f°_{298}$ (H_2O, l) = -285,2 kJ/mol

$\Delta H_f°_{298}$ (CO_2, g) = -393,5 kJ/mol

La réaction s'écrit : $CH_3OH_{(l)} + 3/2\ O_{2\,(g)} \rightarrow CO_{2\,(g)} + 2H_2O_{(l)}$

En appliquant la loi de Hess $\Rightarrow \Delta H°_{R(298)} = \Sigma\,\Delta H°_{f(produits)} - \Sigma\,\Delta H°_{f(réactifs)}$

$\Rightarrow \Delta H°_{R(298)} = 2\Delta H°_{f(H2O)} + \Delta H°_{f(CO2)} - \Delta H°_{f(CH3OH)} - 3/2\,\Delta H°_{f(O2)}$

Et on sait que : $\Delta H°_{f(O2)} = 0$

D'où : $\Delta H°_{f(CH3OH)} = 2\Delta H°_{f(H2O)} + \Delta H°_{f(CO2)} - \Delta H°_{R(298)}$

$\Delta H°_{f(CH3OH)} = 2 * (-285{,}2) + (393{,}5) - (-725{,}2)$

$\boldsymbol{\Delta H°f(CH3OH) = -238,7 kJ/mol} < 0$, c'est une réaction exothermique

VII. Enthalpie de changement de phase

L'enthalpie de changement d'état physique d'un corps pur est la variation d'enthalpie $\Delta H = H_2 - H_1$ qui accompagne le passage du système d'un état physique **1** à un autre état physique **2**. Ce changement s'effectue à une pression constante :

$Q_{p(1\rightarrow2)} = \Delta H_{(1\rightarrow2)}$; $Q_{p(1\rightarrow2)}$ est appelée aussi ***chaleur latente*** de changement d'état.

Solide → liquide : $\Delta H°_{fusion}$ avec : $\Delta H°_{fusion} = \Delta H°_{solidification}$

Liquide → vapeur : $\Delta H°_{vaporisation}$ avec : $\Delta H°_{vaporisation} = \Delta H°_{liquifaction}$

Solide → vapeur : $\Delta H°_{sublimation}$ avec : $\Delta H°_{sublimation} = \Delta H°_{condensation}$

VIII. Energie de résonance ou de stabilisation

C'est la différence d'énergie entre la molécule réelle et une structure hypothétique formée de liaisons covalente indépendantes comme le benzène.

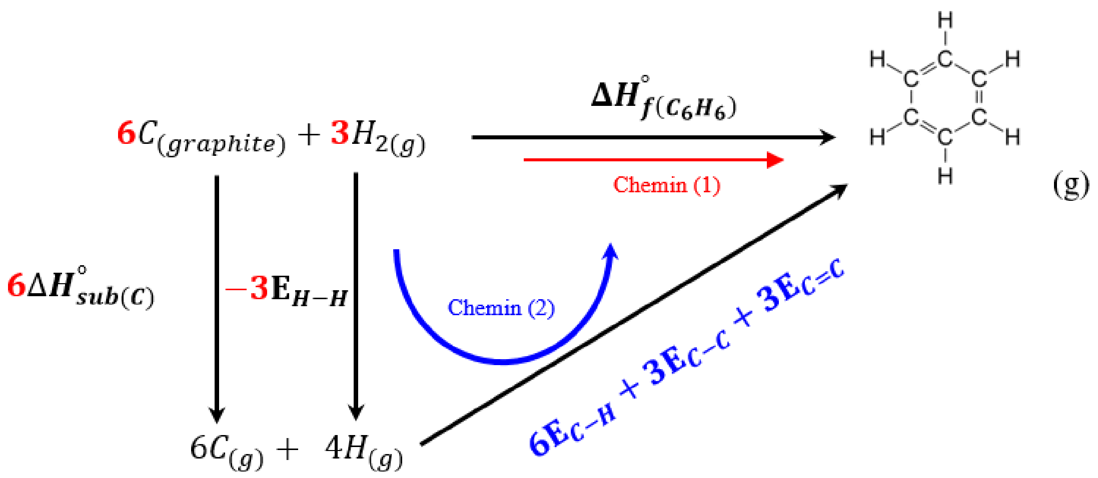
Le benzène est un cycle aromatique, il comporte 3 doubles liaisons conjuguées C = C qui confèrent au cycle un gain de stabilité.

Exemple : En utilisant les énergies des liaisons ci-dessous, calculer l'enthalpie standard de formation $\Delta H_f°$ du benzène (gaz) en supposant que le cycle comprend trois liaisons C-C et trois liaisons C=C (formule de Kekulé).

Comparer avec la valeur expérimentale (réelle) $\Delta H_f°$ benzène (gaz) = 83 kJ/mol.

Energie de liaison	C-H	C-C	C=C	H-H
KJ/mol	-414	-347	-612	-432

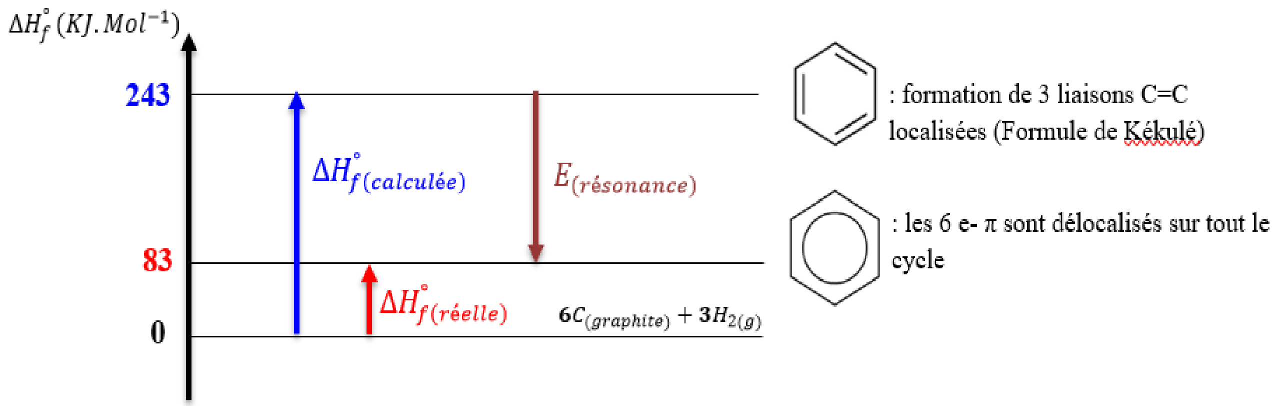
Sublimation du graphite : $\Delta H°_{sub(C)}$ = 718 KJ/mol



$\Delta H_R°{}_{\text{chemin (1)}} = \Delta H_R°{}_{\text{chemin (2)}}$

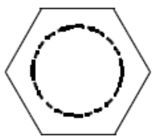
$\Delta H^{\circ}_{f(C_6H_6)}$= 6 $\Delta H_{sub}°_{(C)}$ - 3 $E_{H\text{-}H}$ + 6 $E_{C\text{-}H}$ + 3 $E_{C=C}$ + 3 $E_{C\text{-}C}$

$\Delta H^{\circ}_{f(C_6H_6)calculée}$= 243 kJ.mol^{-1} > $\Delta H^{\circ}_{f(C_6H_6)réelle}$ = 83 kJ/mol



$$\Delta H^{\circ}_{f(calculée)} > \Delta H^{\circ}_{f(réelle)}$$

- La molécule de benzène est plus stable que ne l'indique la formule de Kékulé,
- Cette formule ne représente pas correctement la structure électronique de C_6H_6,
- Les 6 électrons π ne sont pas localisés deux à deux entre 2 atomes C, mais sont délocalisés sur l'ensemble des 6 liaisons C-C.



Energie de résonance = $\Delta H_f°$(réelle) - $\Delta H_f°$(calculée)

= 83 - 243

= - 160 kJ/mol

Donc l'énergie de résonance est égale à 160 kJ/mol

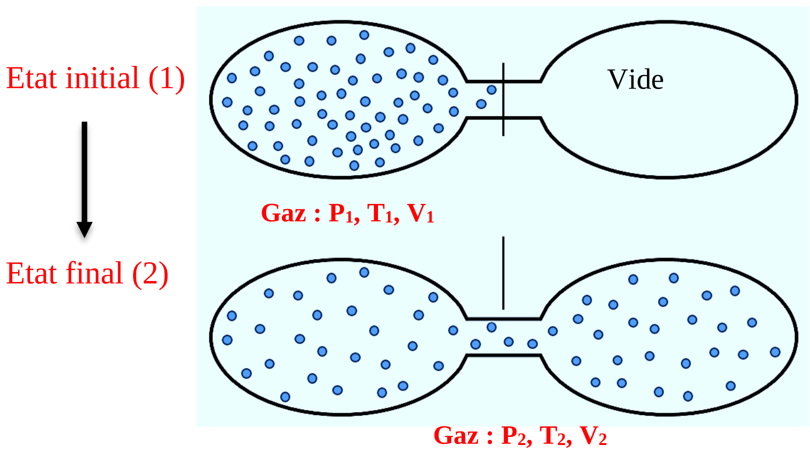
Chapitre IV

Deuxième et troisième principe de la thermodynamique

Introduction

Le premier principe est un principe de conservation de l'énergie et donne un rôle symétrique à W et Q (équivalence). Cependant, ce principe ne renseigne pas sur le sens du déroulement des transformations. Ainsi, les variations ΔH et ΔU ne donnent aucune information sur le sens d'évolution ou sur la spontanéité des réactions chimiques. Il a fallu introduire un second principe qualifié de ***principe d'évolution*** qui permet de prévoir le sens d'évolution d'un système thermodynamique.

Exemple : si deux réservoirs sont reliés, l'un étant vide et l'autre plein de gaz, le gaz aura spontanément occupé l'ensemble du système même s'il ne comporte pas de variation d'énergie : c'est une détente spontanée d'un gaz.



La transformation inverse (état (2) vers état (1)) n'a jamais été observée bien qu'elle ne contredit pas le premier principe. Même observation pour ***un mélange de deux gaz***, leur séparation n'a jamais été observée.

Dans le cas d'un ***contact thermique*** entre deux corps, la chaleur passe du corps chaud au corps froid jusqu'à l'obtention d'une même température (température d'équilibre). La transformation inverse n'a jamais été observée bien qu'elle n'est pas interdite par le premier principe.

On peut conclure que :

- Un système isolé évolue toujours vers un même état final appelé : **état d'équilibre**,
- La transformation de l'état initial à l'état final est possible, elle est dite **spontanée**, alors que l'inverse (état final vers l'état initial) est impossible,
- Un système isolé qui a subi une évolution ne peut plus revenir à son état initial,
- Une transformation spontanée est naturelle et irréversible.

I. Énoncé du second principe et notion d'entropie

➢ Enoncé de Clausius

La chaleur ne passe pas d'elle-même d'un corps froid à un corps chaud. Cela revient à dire que le passage de la chaleur d'un corps froid à un corps chaud ne peut se faire sans dépenser de l'énergie.

Les transformations réelles s'effectuent dans un sens bien déterminé et sont toujours irréversibles.

➢ Enoncé de Kelvin

Il est impossible de construire une machine qui dans un cycle de transformation se contenterait d'emprunter une quantité de chaleur à une seule source de chaleur (monotherme) pour fournir une quantité équivalente de travail. Cela revient à dire qu'il est impossible de transformer intégralement de la chaleur en travail.

Dans un cycle monotherme : $W < 0$, $Q > 0$ impossible

$$\Delta W \geq 0,\ \Delta Q \leqslant 0 \text{ possible}$$

- **Définition d'entropie**

L'***entropie*** est une fonction d'état qui sert à mesurer le degré de désordre d'un système, elle permet de définir le sens d'une transformation. Dans une transformation spontanée, le désordre de l'énergie et de la matière à tendance à augmenter.

L'entropie est noté ***S*** et elle possède les propriétés suivantes :

- S est une fonction d'état extensive qui dépend de T et de P (quantité de matière) et non conservative,
- Pour une transformation de l'état initial à l'état final :

$$\Delta S_{global} = S_{création} = S_f - S_i = \Delta S_{échangée} + \Delta S_{interne} \geq 0$$

$\Delta S_{échangée}$: entropie d'échange due aux échanges de chaleur dQ avec le milieu extérieur,

$\Delta S_{interne}$: entropie crée à l'intérieur du système (due aux modifications internes du système).

$\Delta S_{interne} > 0$: pour une transformation **irréversible** (transformation naturelle ou spontanée),

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

$\Delta S_{échangée}$ et $\Delta S_{interne}$ dépendent de la nature de la transformation, pour une variation élémentaire (infinitésimale) :

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

$$= \frac{\delta Q_{irre}}{T} + \delta S_{interne}$$

Avec :

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

T_{ext} : est la température de l'extérieur.

Remarque : dS est une différentielle totale exacte alors que $\delta S_{échangée}$ et $\delta S_{interne}$ ne le sont pas en général.

II. Calcul des variations d'entropies

S est une fonction d'état, sa variation ne dépend que de l'état initial (i) et de l'état final (f).

$$\begin{cases} dS_{reversible} = \dfrac{\delta Q_{rev}}{T} \\ dS_{irreversible} = \dfrac{\delta Q_{irre}}{T} + \delta S_{\text{interne}} \end{cases}$$

Ainsi, pour calculer la variation ΔS d'une transformation irréversible, il suffit d'imaginer une transformation réversible faisant passer le système de l'état initial (i) à l'état final (f), on aura donc :

$$\boldsymbol{\frac{\delta Q_{rev}}{T} = \frac{\delta Q_{irre}}{T} + \delta S_{\text{interne}}}$$

II.1. Transformations réversibles ($\delta S_{interne} = 0$)

Le bilan d'entropie lors d'une transformation faisant passer le système de l'état initial (i) à l'état final (f) s'écrire par :

$$\Delta S_{i\to f} = \boldsymbol{S_f} - \boldsymbol{S_i} = \int_i^f dS = \int_i^f \delta S_{\text{échangée}} + \int_i^f \delta\, S_{interne} = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} + \int_i^f \delta\, S_{interne}$$

Pour une transformation réversible : $\boldsymbol{\delta S_{interne} = 0}$

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

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

II.2. Transformation irréversible ($\delta S_{interne} > 0$)

Pour une transformation irréversible : $\boldsymbol{\delta S_{interne} > 0}$

Donc :

$$\Delta S_{i\to f} = \boldsymbol{S_f} - \boldsymbol{S_i} = \int_i^f dS = \int_i^f \frac{\delta Q_{irrev}}{T} + \int_i^f \delta\, S_{interne} > 0$$

Puisque $\delta S_{interne} > 0 \quad \Longrightarrow \Delta S_{\boldsymbol{i\to f}} - \int_i^f \frac{\delta Q_{irrev}}{T} > 0$

$$\Longrightarrow \qquad \boldsymbol{\Delta S_{i\to f} > \int_i^f \frac{\delta Q_{irrev}}{T}}$$

II.3. Variation de l'entropie d'un système isolé ($\delta S_{échangée} = 0$)

Un système isolé n'échange ni travail ni chaleur avec le milieu extérieur ($W = 0$, $Q = 0$) :

$$\delta S_{échangée} = 0$$

- **Transformation réversible**

Pour un système isolé qui évolue d'une manière réversible entre l'état initial et l'état final :

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

Or : $\delta Q_{rev} = 0$

$$\Delta S_{\boldsymbol{i\to f}} = \boldsymbol{0} \qquad \Rightarrow \qquad \boldsymbol{S_i = S_f}$$

L'entropie d'un système isolé dans une transformation réversible est constante, S est conservative.

- **Transformation irréversible**

Si le système isolé évolue d'une manière irréversible entre l'état initial et l'état final :

$\delta S_{interne} > 0$

donc : $\Delta S_{\boldsymbol{i\to f}} = \boldsymbol{S_f} - \boldsymbol{S_i} > \int_i^f \frac{\delta Q_{irrev}}{T}$

Or : $\delta Q_{irrev} = 0 \quad \Rightarrow \quad \boldsymbol{S_f > S_i}$

L'entropie d'un système isolé augmente toujours lors d'une transformation irréversible, il y a création d'entropie (*S* est non conservative).

En conséquence, l'entropie d'un système isolé est constante si la transformation s'effectue réversiblement ($\Delta S_{i\to f} = 0$), ou augmente si elle s'effectue irréversiblement ($\Delta S_{i\to f} = 0$).

II.4. Variation de l'entropie d'un système non isolé

Le deuxième principe s'intéresse aux variations d'entropie totale (ou de l'univers) :

$\Delta S_{univers} = \Delta S_{système} + \Delta S_{milieu\ extérieur}$

L'univers est un système isolé : $\Delta S_{univers} \geq 0$ (autre expression du deuxième principe).

Et on sait que : $\Delta S_{système} = \Delta S_{échangée} + \Delta S_{interne}$

Comme : $\Delta S_{échangée} = -\Delta S_{milieu\ extérieur}$

Donc : $\Delta S_{système} + \Delta S_{milieu\ extérieur} = \Delta S_{interne} \geq 0$

Soit : $\boldsymbol{\Delta S_{système} \geq -\Delta S_{milieu\ extérieur}}$

En conséquence, les transformations s'accompagnant d'une diminution de l'entropie du système ne peuvent avoir lieu que dans des systèmes non isolés pouvant échanger de l'énergie avec le milieu extérieur.

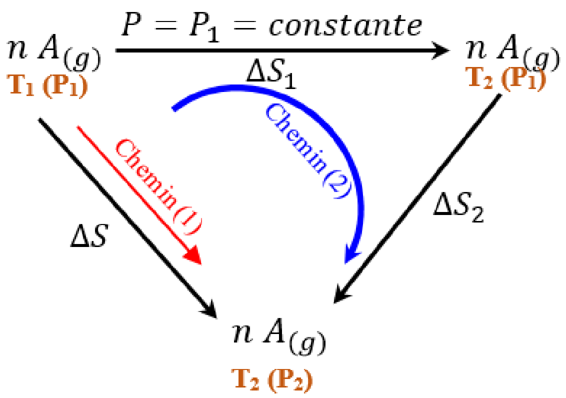
II.5. Variation d'entropie d'un gaz lors d'un changement de température *T* et de pression *P*

La fonction *S* est extensive, elle dépend de la température *T* et de la pression *P*. Soit la transformation suivante faisant passer le système de l'état initial (1) à l'état final (2) :

$$nA_{(g)} \longrightarrow nA_{(g)}$$

Etat (1)	Etat (2)
P_1	P_2
T_1	T_2

On peut décomposer cette transformation en deux étapes, en criant un troisième état intermédiaire, de telle sorte qu'un seul paramètre varie à la fois :



ΔS étant une fonction d'état, on a : $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} C_P \frac{dT}{T} + nRln\frac{P_1}{P_2} = nC_P ln\frac{T_2}{T_1} + nRln\frac{P_1}{P_2}$$

$$\boldsymbol{\Delta S = nC_P ln\frac{T_2}{T_1} + nRln\frac{P_1}{P_2}}$$

II.6. Entropie d'un solide

Pour une mole de solide pur dans son état standard :

$$\boldsymbol{S_{solide,T} = \int_0^T \frac{C_{P,solide}\,dT}{T}}$$

Si le composé étudié reste à l'état solide dans l'intervalle de température de 0 à *T*(K).

En revanche, si le solide passe de l'état solide à l'état liquide à T_{fus}(K) et bout à $T_{éb}$(K) ; alors on aura :

$$\boldsymbol{S_T = \int_0^{T_{fus}} \frac{C_{P,solide}}{T} dT + \Delta S_{fus,T} + \int_{T_{fus}}^{T_{éb}} \frac{C_{P,liquide}}{T} dT + \Delta S_{éb,T} + \int_{T_{fus}}^{T_{éb}} \frac{C_{P,gaz}}{T} dT}$$

Où :

$\Delta \boldsymbol{S}_{\boldsymbol{fus,T}} = \frac{\Delta \boldsymbol{H}_{\boldsymbol{fus,T}}}{\boldsymbol{T}_{\boldsymbol{fus}}}$: entropie de fusion

$\Delta \boldsymbol{S}_{\boldsymbol{éb,T}} = \frac{\Delta \boldsymbol{H}_{\boldsymbol{éb,T}}}{\boldsymbol{T}_{\boldsymbol{éb}}}$: entropie d'ébullition

II.7. Entropie lors d'un changement d'état à température constante

Les transformations liées aux changements d'états physiques se déroulent à T et P constants.

La variation d'entropie est fonction de la chaleur latente de changement d'état :

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

Avec :

$\Delta H_{transformation}$: Chaleur latente de changement d'état,

$T_{transformation}$: Température du changement d'état physique.

Solide → liquide : ΔS_{fusion}

Liquide → solide : $\Delta S_{solidification} = -\Delta S_{fusion}$

Liquide → vapeur : $\Delta S_{vaporisation}$

Vapeur → liquide : $\Delta S_{liquifaction} = -\Delta S_{vaporisation}$

Solide → vapeur : $\Delta S_{sublimation}$

Vapeur → solide : $\Delta S_{sublimation} = -\Delta S_{condensation}$

II.8. Variation d'entropie d'un gaz parfait

a) Transformation isotherme

Au cours d'une transformation élémentaire et réversible, on a :

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

On a : $dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$

$$\Delta S_{1\to 2} = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

$$\Delta S_{1\to 2} = \int_{V_1}^{V_2} P\frac{dV}{T} = \int_{V_1}^{V_2} nR\frac{T\,dV}{T\,V} = \int_{V_1}^{V_2} nR\frac{dV}{V} = nRln\frac{V_2}{V_1}$$

$$\boldsymbol{\Delta S_{1\to 2} = nRln\frac{V_2}{V_1} = nRln\frac{P_1}{P_2}}$$

b) Transformation isochore

Le volume est constant $\Longrightarrow\ W_{rev} = -\int_{V_1}^{V_2} PdV = 0$

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

On aura : $\Delta S_{1\to 2} = \int \frac{dU}{T} = \int_{T_1}^{T_2} nC_V\frac{dT}{T} = nC_V ln\frac{T_2}{T_1}$

$$\boldsymbol{\Delta S_{1\to 2} = nC_V ln\frac{T_2}{T_1}}$$

c) Transformation isobare

La pression est constant $\Longrightarrow \delta Q_{rev} = nC_p dT = \delta H$

Donc : $\Delta S_{1\to 2} = \int_{T_1}^{T_2} nC_p\frac{dT}{T} = nC_p ln\frac{T_2}{T_1}$

$$\boldsymbol{\Delta S_{1\to 2} = nC_p ln\frac{T_2}{T_1}}$$

d) Transformation adiabatique

Pour une transformation réversible (δS_{int} = 0) et adiabatique (Q = 0) :

$$\Rightarrow \Delta S_{1\to 2} = 0 \ \Rightarrow \boldsymbol{S_1 = S_2 = \text{constante}}$$

Toute transformation adiabatique réversible est **isentropique**.

Dans le cas d'une transformation irréversible ($\delta S_{int} > 0$), l'entropie du système va constamment en croissant : $\Delta S > 0$, le calcul se fait par les chemins intermédiaires et non pas par le chemin direct.

Exemple : Calculer la variation d'entropie de 2 moles de gaz parfait qui se détend de 30 à 50 litres de manière adiabatique réversible et irréversible sachant que T_1 = 300K et Cv = 5 K/cal.K

→ Variation d'entropie du gaz de manière adiabatique réversible

$\Delta S_{échangée} = 0 \Longrightarrow$ pas d'échange de chaleur avec le milieu extérieur $Q = 0$

$\Delta S_{crée} = 0 \Longrightarrow$ transformation réversible

Donc : $\Delta S_{systeme} = 0$

→ Variation d'entropie du gaz de manière adiabatique irréversible

$\Delta S_{échangée} = 0 \Longrightarrow$ pas d'échange de chaleur avec le milieu extérieur $Q = 0$

$\Delta S_{crée} \neq 0 \Longrightarrow$ transformation irréversible

Donc : $\Delta S_{systeme} = \Delta S_{crée}$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{R + C_V}{C_V} = \frac{2+5}{5} = 1{,}4$$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \Longrightarrow T_2 = \frac{T_1 V_1^{\gamma-1}}{V_2^{\gamma-1}} = \frac{300 * 30^{0,4}}{50^{0,4}} 244{,}56\ K$$

$$\Delta S_{systeme} = nC_V ln\frac{T_2}{T_1} + nR\ ln\frac{V_2}{V_1} = 2{,}5 \ln\frac{244{,}56}{300} + 2{,}2 \ln\frac{50}{30} 0{,}011\ cal/K$$

II.9. Variation d'entropie d'un mélange de gaz parfaits

Soit deux gaz parfaits :

Gaz A caractérisé par les paramètres P_A, T_A et V_A dont la quantité de matière est n_A,

Gaz B caractérisé par les paramètres P_B, T_B et V_B dont la quantité de matière est n_B.

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

III. Interprétation microscopique de l'entropie

La création d'entropie correspond à l'accroissement du désordre microscopique du système, donc si on passe d'un état ordonné à un état désordonné, l'entropie augmente.

Exemple

Passage de l'état solide à l'état liquide

Passage de l'état liquide à l'état gazeux

De même, l'entropie d'un corps augmente lorsque l'agitation moléculaire augmente (élévation de la température à pression constante).

Ces considérations sur le désordre microscopique ouvrent le champ de la thermodynamique statique.

Avec plus de précision, on peut définir l'entropie comme étant la *mesure de la dispersion « chaoutique » de l'énergie*. Les transformations spontanées tendent donc à minimiser cette dispersion en amenant les systèmes dans un état d'entropie maximale.

S = f(état microscopique) = mesure du désordre à l'échelle moléculaire.

A un état macroscopique, il correspond un nombre Ω d'états microscopiques définis par la position, vitesse et niveau énergétique qui constituent le système.

Boltzman exprime l'entropie sous la forme :

$$S = k \, Ln\Omega$$

k : constante de Boltzman égale à 1,38 10^{-23} J/K

IV. Principe de Nernst ou troisième principe de la thermodynamique

IV.1. Enoncé : l'entropie d'un corps pur parfaitement cristallisé est nulle à la température de zéro absolu (T= 0°K).

$$S°_{(\text{corps pur cristallisé, T= 0°K})} = 0$$

Ce troisième principe permet de connaitre les entropies de façon absolue.

Remarque

Si le cristal présente un défaut, son entropie **$S°$ (0K) >0**,

Si le cristal existe sous plusieurs formes allotropiques, **$S°$ = 0** pour la forme la plus stable

Ce principe énonce l'impossibilité d'atteindre le zéro absolu.

On donne sur le tableau suivant quelques valeurs d'entropies standards :

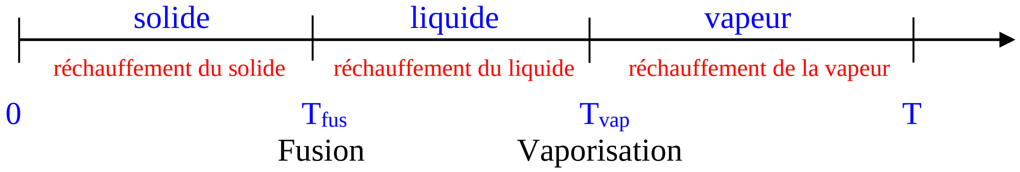
Etat de la substance		S°_{298} (u.e)
Solide	$C_{graphite}$	1,37
	$C_{diamant}$	0,60
Liquide	H_2O	16,70
	CCl_4	51,20
Gaz	O_2	49
	N_2	45,79

u.e : est appelée « unité entropique » qui est équivalente à cal/mol.K

IV.2. Entropie molaire standard absolue S°_T

Le troisième principe, qui détermine une origine pour l'entropie, permet d'attribuer une entropie molaire absolue à un corps pur quelconque à toute température.

Soit à élever la température T d'une mole de substance, à pression constante, de 0°K (cristal parfait) à une température T ($T > T_{vaporisation}$).



$$\int_0^T dS = \int_0^T \frac{\delta Q}{T} = \Delta S^\circ_{0\to T} = \boldsymbol{S^\circ_T} - \boldsymbol{S^\circ_0} = \boldsymbol{S^\circ_T}$$

Donc :

$$S^\circ{}_T = \int_0^{T_{fus}} C_{P(Solide)} \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H^o_{fus}}{T_{fus}} + \int_{T_{fus}}^{T_{vap}} C_{P(liquide)} \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H^o_{vap}}{T_{Vap}} + \int_{T_{vap}}^{T} C_{P(vapeur)} \frac{dT}{T}$$

S'il existe des transformations allotropiques, il faut tenir compte dans les calculs de $\Delta S_{transition}$.

Exemple

Soit les enthalpies de changement d'état de l'eau et les capacités calorifiques standard moyennes :

ΔH_{fus} = 6,02 kJ/mol $\quad$ $Cp(H_2O)_{(s)}$ = 36,4 J/K.mol

ΔH_{vap} = 40,7 kJ/mol $\quad$ $Cp(H_2O)_{(l)}$ = 75,3 J/K.mol

$Cp(H_2O)_{(g)}$ = 33,6 J/K.mol

Calcul de l'entropie molaire standard de la vapeur d'eau surchauffée à 110°C :

$$S^\circ{}_{383} = \int_0^{273} C_{P(H_2O)_s} \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H^o_{fus}}{T_{fus}} + \int_{273}^{373} C_{P(H_2O)_l} \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H^o_{vap}}{T_{Vap}} + \int_{373}^{383} C_{P(H_2O)_g} \frac{dT}{T}$$

$$= 36{,}4\, ln\frac{273}{0} + \frac{6{,}02\ 10^3}{273} + 75{,}3\, ln\frac{373}{273} + \frac{40{,}7\ 10^3}{373} + 33{,}6\, ln\frac{383}{373} = 359{,}74\,\frac{J}{K.mol}$$

IV.3. Entropie d'une réaction chimique

La fonction d'entropie peut être positive ou nulle. Dans le cas des réactions chimiques, l'entropie peut être positive si la réaction est spontanée et nulle si elle est réversible (équilibrée).

Considérons la réaction suivante dans les conditions standards (P =1 atm et T = 298K) :

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightarrow \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4$$

Réactifs **Produits**

L'entropie de cette réaction est :

$$\boldsymbol{\Delta S^{\circ}_{R(298)} = \sum_i \nu_i \, \Delta S^{\circ}_{(298)_i} = \Delta S^{\circ}_{(298)_{produits}} - \Delta S^{\circ}_{(298)_{réactifs}}}$$

Exemple

Calcul l'entropie standard de la réaction suivante :

$$\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}Cl_2 \rightarrow HCl$$

$$\Delta S^{\circ}_{R(T)} = \sum_i \nu_i \, \Delta S^{\circ}_{(T)_i} = S^{\circ}(HCl) - \frac{1}{2}S^{\circ}(H_2) - \frac{1}{2}S^{\circ}(Cl_2)$$

Remarque

Si $\boldsymbol{\Delta S^{\circ}_{R(T)} > 0}$, le désordre moléculaire augmente,

Si $\boldsymbol{\Delta S^{\circ}_{R(T)} < 0}$, le désordre moléculaire diminue.

La variation d'entropie d'une réaction chimique à une nouvelle température T est donnée par la relation de Kirchhoff :

$$\Delta S^{\circ}_{R(T)} = \Delta S^{\circ}_{R(298)} + \int_{298}^{T} \Delta Cp^{\circ} \frac{dT}{T}$$

Avec :

$$\Delta C^{\circ}_p = \sum C_{p(produits)} - \sum C_{p(réactifs)}$$

Transformation	Relation entre grandeur d'état	Travail « W »	Chaleur « Q »	ΔU	ΔH	ΔS
Isotherme réversible T=Cte, dT=0	PV=Cte $P_iV_i=P_fV_f$ $\frac{V_f}{V_i}=\frac{P_i}{P_f}$	$W=-PVln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$ $Q=-nRTln(\frac{V_f}{V_i})$ $Q=-nRTln(\frac{P_i}{P_f})$	$Q=-W$ $Q=PVln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$ $Q=nRTln(\frac{V_f}{V_i})$ $Q=nRTln(\frac{P_i}{P_f})$	0	0	$\Delta S=nRln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$ $\Delta S=nRln\left(\frac{P_i}{P_f}\right)$
Isobare réversible P=Cte, dP=0	$\frac{V}{T}=Cte$ $\frac{V_i}{T_i}=\frac{V_f}{T_f}$	$W=-P(V_f-V_i)$ $W=-nR(T_f-T_i)$	$dU=nC_VdT$ $\Delta U=nC_V(T_f-T_i)$	$dH=\delta Q=nC_pdT$ $\Delta H=nC_p(T_f-T_i)$	$dH=nC_PdT$ $\Delta H=nC_P(T_f-T_i)$	$\Delta S=nC_Pln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$ $\Delta S=nC_Pln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$
Isochore réversible V=Cte, dV=0	$\frac{P}{T}=Cte$ $\frac{P_i}{T_i}=\frac{P_f}{T_f}$	0	$\delta Q=dU$ $\delta Q=nC_VdT$ $Q=nC_V(T_f-T_i)$	$dU=\delta Q=nC_VdT$ $\Delta U=nC_V(T_f-T_i)$	$dH=nC_PdT$ $\Delta H=nC_P(T_f-T_i)$	$\Delta S=nC_Vln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$ $\Delta S=nC_Vln\left(\frac{P_f}{P_i}\right)$
Adiabatique réversible Q=0, δQ=0	$PV^{\gamma}=Cte$ $TV^{\gamma-1}=Cte$ $PT^{\frac{\gamma}{1-\gamma}}=Cte$	$W=\Delta U=\frac{1}{\gamma^{-1}}(P_fV_f-P_iV_i)$ $W=nC_V(T_f-T_i)$	0	$dU=nC_VdT$ $\Delta U=nC_V(T_f-T_i)$	$dH=nC_PdT$ $\Delta H=nC_P(T_f-T_i)$	0

Chapitre V

Energie et enthalpie libres – Critères d'évolution d'un système

Introduction

Le second principe permet de prédire la nature d'une transformation selon le signe de la variation d'entropie, cependant, la variation d'entropie du milieu extérieur est souvent difficilement accessible. Pour les systèmes ouverts, l'application du deuxième principe se fait essentiellement à l'aide d'une nouvelle fonction d'état ***G*** (fonction de Gibbs) appelée ***Enthalpie libre***. Son emploi est particulièrement commode pour les transformations isothermes isobares ce qui est très souvent le cas des réactions chimiques. L'application du deuxième principe de la thermodynamique aux systèmes chimiques a permis, entre autres, de prévoir le sens des réactions, le positionnement des équilibres chimiques et donc de définir le rendement et la composition du système après réaction.

I. Energie libre (énergie de Gibbs) et enthalpie libre

En réalité, le second principe s'applique difficilement à tous les systèmes. Il est donc nécessaire d'élaborer d'autres critères d'évolution qui sont :

- **Enthalpie libre *G***, définie telle que : $G = H - TS$ (à pression constante)
- **Energie libre *F***, définie telle que : $F = U - TS$ (à volume constant)

Le second principe se généralise alors pour tous les systèmes : toute transformation spontanée d'un système a lieu dans le sens de la diminution de son enthalpie libre (G) ou de son énergie libre (F).

➢ L'enthalpie libre d'une réaction chimique

L'enthalpie libre ou enthalpie de Gibbs G est une fonction indispensable pour l'étude des réactions chimiques ; elle permet de prévoir si une réaction chimique effectuée à T et P est théoriquement possible et dans quel sens elle évolue.

$$dG = dH - TdS$$

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

A température constante :

$$\boldsymbol{\Delta G^0_{298} = \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0_{298}}$$

Dans le cas d'une réaction chimique :

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightarrow \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4$$

$\Delta G°$ est calculé selon l'expression :

$$\boldsymbol{\Delta G^0_{298} = \sum \nu_i \Delta\, G^0_{298\,(Produits)} - \sum \nu_i \Delta\, G^0_{298\,(Réactifs)}}$$

Exemple : Calculer $\Delta G°_R$ de la réaction suivante à 298K :

$$CO_{(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$$

Sachant que :

$$\Delta G^0_f(CO) = -32{,}81\ Kcal/mol$$

$$\Delta G^0_f(CO_2) = -94{,}26\ Kcal/mol$$

$$\Delta G^0_f(O_2) = 0$$

On a :

$$\Delta G^0_R(CO) = \Delta G^0_f(CO_2) - (CO) = -94{,}26 + 32{,}81 = -61{,}35\ Kcal$$

→ $\Delta G°$ peut être calculé aussi par la relation suivante à une température T donnée :

$$\Delta G^0_T = \Delta H^0_T - T\Delta S^0_T$$

ΔH^0_T et ΔS^0_T sont calculées en appliquant la loi de *Kirchhoff*.

Exemple : Calculer $\Delta G°_R$ des réactions ci-dessous à 25°C :

Réaction	$\boldsymbol{\Delta H_R^0}$ ***(KJ)***	$\boldsymbol{\Delta S_R^0}$ ***(J/K)***
$2O_{3(g)} \rightarrow 3O_{2(g)}$	-285,4	137,55
$2NO_{2(g)} \rightarrow N_2O_{4(g)}$	-57,20	-175,83
$2NO_{(g)} \rightarrow N_{2(g)} + O_{2(g)}$	-180,74	-24,87

→ Pour la réaction : $2O_{3(g)} \rightarrow 3O_{2(g)}$

$$\Delta G_R^0 = \Delta H_R^0 - T\Delta S_R^0 = 285{,}4 - 298 * 137{,}55 * 10^{-3} = -326{,}38\ KJ$$

→ Pour la réaction : $2NO_{2(g)} \rightarrow N_2O_{4(g)}$

$$\Delta G_R^0 = \Delta H_R^0 - T\Delta S_R^0 = -57{,}20 + 298 * 175{,}83 * 10^{-3} = -4{,}80\ KJ$$

→ Pour la réaction : $2NO_{(g)} \rightarrow N_{2(g)} + O_{2(g)}$

$$\Delta G_R^0 = \Delta H_R^0 - T\Delta S_R^0 = -180{,}74 + 298 * 24{,}87 * 10^{-3} = -173{,}30\ KJ$$

Remarques

- L'enthalpie libre standard de tous les corps simples est nulle : $\boldsymbol{\Delta G^0_{corps\ simple} = 0}$

Soit la réaction :

$$\text{Réactifs} \underset{\text{Sens 2}}{\overset{\text{Sens 1}}{\rightleftarrows}} \text{Produits}$$

- Si $\boldsymbol{\Delta G_R^0 < 0}$: la réaction est possible dans le sens direct (sens 1) ;
- Si $\boldsymbol{\Delta G_R^0 = 0}$: le système est en équilibre (pas d'évolution) ;
- Si $\boldsymbol{\Delta G_R^0 > 0}$: la réaction est possible dans le sens inverse (sens 2).

Exemple : dans le cas de l'exemple précèdent, le résultat de calcul de ΔG_R^0 des trois réactions est négatif ($\Delta G_R^0 < 0$), ce qui nous permet de dire que les trois réactions se font dans le sens direct (sens 1).

- **Calcul de l'enthalpie libre *G* d'un constituant gazeux**

On a :

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

Et :

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

Donc :

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

$$dG = VdP - SdT$$

A T = cte, $dT = 0$:

$$dG = VdP$$

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

$$dG = \frac{RT}{P} dP$$

$$\Rightarrow \qquad \int_2^1 dG = \int_{P_1}^{P_2} \frac{RT}{P} dP$$

Pour une réaction donnée avec des réactants gazeux :

$$G = G° + RTln\frac{P}{P°} \qquad \text{avec } P° = 1bar$$

$$\boldsymbol{G_{i(T)} = G°_{i(T)} + RTln\frac{P_i}{P°_i}}$$

II. Les équilibres chimiques

En général, pour les réactions chimiques, les réactifs se transforment en produits, mais pour certaines, ce n'est pas le cas. En effet, les produits réagissent entre eux pour redonner les réactifs de départ, c'est le cas des réactions limitées. En chimie, les réactions peuvent être classées en deux catégories :

- **Réaction totale ou complète :** si elle évolue jusqu'à disparition complète d'au moins un des réactifs.

Exemple : $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$

- **Réaction limitée ou incomplète :** si aucun des réactifs ne disparait complètement lorsque le système cesse d'évoluer. C'est l'état d'un système dont les variables intensives (température, pression et concentrations des réactifs et des produits) sont homogènes et restent constantes au cours du temps.

$$\text{Réactifs} \underset{\text{Sens 2}}{\overset{\text{Sens 1}}{\rightleftarrows}} \text{Produits}$$

La réaction se fait dans les deux sens : sens direct (sens 1) et sens inverse (sens 2) avec des vitesses égales. Même si la concentration d'un constituant à l'équilibre est très faible, elle n'est jamais nulle. L'équilibre chimique est un état très dynamique, les réactifs sont transformés continuellement en produits et vice-versa.

Exemple

$$H_2O_{(g)} + CO_{(g)} \rightleftharpoons H_{2(g)} + CO_{2(g)}$$

II.1. Nature de l'équilibre chimique

- **Equilibre homogène**

C'est un équilibre pour lequel toutes les espèces chimiques réagissantes sont présentes dans une seule phase.

Exemple

Equilibre homogéne en phase gazeuse : $2NO_{2(g)} \rightleftharpoons N_2O_{4(g)}$

Equilibre homogéne en phase liquide : $CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$

Equilibre homogéne en phase aqueuse (équilibre ionique) : $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

- **Equilibre hétérogène**

C'est un équilibre pour lequel les espèces chimiques participant à la réaction d'équilibre sont réparties dans plusieurs phases.

Exemple

Considérons par exemple la dissociation thermique du carbamate d'ammonium et la dissociation ionique du sulfate de baryum :

$NH_4COONH_{2(s)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)} + CO_{2(g)}$: équilibre hétérogène

$BaSO_{4(s)} \rightleftharpoons Ba^{2+}{}_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)}$: équilibre hétérogène ionique

- **Equilibre physique**

On peut considérer le changement d'état d'un corps pur à une température *T* et sous une pression *P* comme un équilibre physique :

$$H_2O_{(liquide)} \rightleftharpoons H_2O_{(vapeur)}$$

On parle d'équilibre physique par opposition aux équilibres chimiques précédents qui mettaient en jeu des transformations chimiques des espèces réagissantes.

II.2. Loi d'action de masse : loi de Guldberg et Waage

a) Cas d'un équilibre homogène

Soit la réaction suivante :

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

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

$$K_C(T) = f(T) = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$ est la Loi d'action de masse

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

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

Remarques

- La loi d'action de masse relative aux pressions partielle P_A, P_B, P_C et P_D des réactifs et des produits s'écrit :

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

- Loi d'action de masse relative aux fractions molaires x_A, x_B, x_C et x_D des réactifs et des produits s'écrit :

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

$K_p(T)$, $K_x(T)$ ne dépendent que de la température.

Relation entre les trois constantes K_c, K_p et K_x

- **Relation entre *Kp* et *Kc***

D'après la loi des gaz parfaits : $PV = nRT \Rightarrow P = \frac{n}{V} RT = [C]\, RT \Rightarrow [C] = \frac{P}{RT}$

Donc :$[A] = \frac{P_A}{RT}$, $[B] = \frac{P_B}{RT}$, $[C] = \frac{P_C}{RT}$ et $[D] = \frac{P_D}{RT}$

On aura:

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

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

Si on pose : $\Delta n = (c+d)-(a+b)$

On obtient donc :

$$\boldsymbol{K_P(T) = K_c(T)(RT)^{\Delta n}}$$

Si la réaction se fait sans changement de nombre de moles : $(c+d) = (a+b)$

$$\boldsymbol{K_P(T) = K_c(T)}$$

- **Relation entre *Kp* et *Kx***

On sait que : $P_i = x_i P$

Et : $x_i = \frac{n_i}{n_{total}}$

Donc :

$$K_p(T) = \frac{P_C{}^c \times P_D{}^d}{P_A{}^a \times P_B{}^b} = \frac{x_C{}^c \times x_D{}^d}{x_A{}^a \times x_B{}^b}(P)^{(c+d)-(a+b)} = K_x(T)(P)^{\Delta n}$$

$$\boldsymbol{K_P(T) = K_x(T)(P)^{\Delta n}}$$

$$\boldsymbol{K_P(T) = K_x(T)(P)^{\Delta n} = K_c(T)(RT)^{\Delta n}}$$

b) Cas d'un équilibre hétérogène

Pour exprimer la constante de l'équilibre hétérogène dans le cas de l'existence de phases différentes : (solide – gaz) ou (liquide – gaz), on ne considère que les gaz.

Dans le cas où il existe les deux phases : liquide – solide, on ne prend en considération que les liquides dans le calcul de la constante d'équilibre.

Exemple

$$CaO_{(s)} + CO_{2(g)} \rightleftharpoons CaCO_{3(s)} \qquad K_P = \frac{1}{P_{CO_2}}$$

$$CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons CaO_{(s)} + CO_{2(g)} \qquad K_P = P_{CO_2}$$

II.3. Loi d'action de masse et enthalpie libre

On sait que : $\left.\begin{array}{l} G = H - TS \\ H = U + PV \end{array}\right\} \Rightarrow G = U + PV - TS$

$\Rightarrow dG = dU + PdV + V\,dP - TdS - SdT$

Or : $dU = \delta Q + \delta W = TdS - PdV$

Donc : $dG = TdS - PdV + PdV + V\,dP - TdS - SdT$

$= V\,dP - SdT$

A température constante ($dT = 0$) et $V = \frac{nRT}{P}$:

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

En intégrant de P_0 à P :

$$\int_{P_0}^{P} dG = \int_{P_0}^{P} nRT\frac{dP}{P}$$

$$\Rightarrow \qquad G(T,P) - G(T,P_0) = nRT\ln\frac{P}{P_0}$$

$$\Rightarrow \qquad \boldsymbol{G = G^0 + nRT\ln\frac{P}{P_0}}$$

Pour une réaction effectuée entre gaz parfaits à température et pression constantes :

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

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

$$\Delta G = G\ (produits) - G\ (réactifs)$$

Et : $\Delta G = \Delta G^0 + RTln\, \frac{{P_C}^c \times {P_D}^d}{{P_A}^a \times {P_B}^b} = \Delta G^0 + RTln\, K_P(T)$

A l'équilibre : $\Delta G = 0$

Donc : $\Delta G^0 + RTln\, K_P(T) = 0$

$\Delta G^0 = -RTln\, K_P(T)$

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

Remarque

Si $\boldsymbol{\Delta G^0 < 0} \Rightarrow \boldsymbol{K_P(T) > 1}$ **:** La réaction directe est favorisée (réactifs → produits)

Si $\boldsymbol{\Delta G^0 > 0} \Rightarrow \boldsymbol{K_P(T) < 1}$ **:** La réaction inverse est plus avantagée (produits → réactifs)

II.4. Influence de la température sur la constante d'équilibre : relation de VAN'T HOFF

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

$$\boldsymbol{\frac{d(lnK(T))}{dT} = \frac{\Delta H_T^0}{RT^2}} \qquad \text{Loi de VAN'T HOFF}$$

$$\Rightarrow \int_{K_{T_1}}^{K_{T_2}} d(lnK(T)) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_T^0}{RT^2}\, dT = \frac{\Delta H_T^0}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T^2}\, dT$$

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

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

Représentation graphique

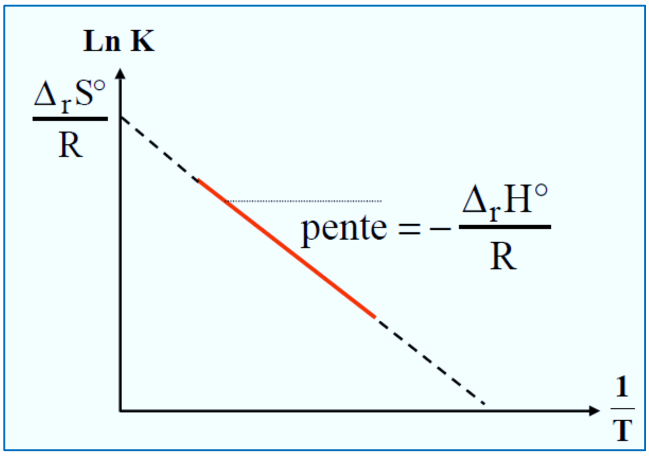
On a :

$$lnK(T) = -\frac{\Delta G_R^0}{RT} = -\frac{\Delta H_R^0}{RT} + \frac{\Delta S_R^0}{R}$$

Si on trace *LnK* en fonction de 1/*T*, on aura une droite de pente : $-\frac{\Delta H_R^0}{R}$ et d'ordonnée à l' origine : $\frac{\Delta S_R^0}{R}$

Deux cas :

$\Delta H^0_R > 0$ ⇒ *Ln K* (donc *K*) diminue quand 1/*T* augmente, donc quand *T* diminue



$\Delta H^0_R < 0$ ⇒ *Ln K* (donc *K*) augmente quand 1/*T* augmente, donc quand *T* diminue

II.5. Lois de déplacement des équilibres chimiques

Principe de LE CHATELIER

Le principe de Le Chatelier permet de prédire, de façon qualitative, le sens de la réaction (directe ou inverse) qui sera favorisée lorsque les conditions d'un système à l'équilibre (*T*, *P* et composition) sont modifiées. L'état d'équilibre suppose que les réactions directes et inverses se déroulent à la même vitesse.

a) **Effet de la température**

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

Exemple

$$PCl_{5(g)} \rightleftharpoons PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)} \qquad \Delta H^0_R = 87{,}9 \text{ KJ/mol}$$

$\Delta H^0_R > 0 \Rightarrow$ déplacement dans le sens direct (sens 1) pour l'équilibre de dissociation de PCl_5

b) Effet de la pression

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

Exemple

Pour l'équilibre de dissociation de PCl_5(g), il évolue dans le sens inverse (sens 2).

c) Effet de la composition

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

Pour la réaction suivante :

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

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

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

Inversement, si *C* ou *D* augmente, donc *A* et *B* doivent augmenter ⇒ déplacement dans le sens inverse (sens 2).

II.6. Description de l'état d'équilibre

a) Taux de dissociation

Le degré de dissociation, souvent représenté par le symbole α, est la proportion d'une substance qui est dissociée. Le degré de dissociation peut être calculé en divisant la quantité de substance dissociée par la quantité totale de substance initial, la quantité pouvant être donnée en nombre de molécules ou en moles.

$$\alpha = \frac{nombre\ de\ moles\ dissociées}{nombre\ de\ moles\ initial}$$

$$\alpha = \frac{n\ (dissocié)}{n_o} \Rightarrow n = n_o\alpha \qquad \text{avec : } 0 < \alpha < 1$$

Pour l'équilibre : $AB \rightleftharpoons A + B$

Temps	AB	A	B	α
0	n_0	0	0	0
à l'équilibre	$n_0(1-\alpha)$	$n_0\alpha$	$n_0\alpha$	α
n_t	$n_0(1+\alpha)$			1

$$K_P = \frac{P_A \times P_B}{P_{AB}}$$

On a : $P_A = x_A P_t = \frac{n_A}{n_t} P_t = \frac{n_0\alpha}{n_0(1+\alpha)} P_t = \frac{\alpha}{(1+\alpha)} P_t$

$$P_B = x_B P_t = \frac{n_B}{n_t} P_t = \frac{n_0\alpha}{n_0(1+\alpha)} P_t = \frac{\alpha}{(1+\alpha)} P_t$$

$$P_{AB} = x_{AB} P_t = \frac{n_{AB}}{n_t} P_t = \frac{n_0(1-\alpha)}{n_0(1+\alpha)} P_t = \frac{(1-\alpha)}{(1+\alpha)} P_t$$

$$K_P = \frac{P_A \times P_B}{P_{AB}} = \frac{\frac{\alpha}{(1+\alpha)}P_t \frac{\alpha}{(1+\alpha)}P_t}{\frac{(1-\alpha)}{(1+\alpha)}P_t} = \frac{\alpha^2}{(1+\alpha)(1-\alpha)}P_t = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha^2)}P_t$$

$$\Rightarrow K_P(1-\alpha^2) = \alpha^2 P_t$$

$$\Rightarrow \alpha^2(P_t + K_P) = K_P$$

$$\Rightarrow \alpha^2 = \frac{K_P}{(P_t+K_P)} \quad \Rightarrow \boldsymbol{\alpha} = \sqrt{\frac{K_P}{(P_t+K_P)}}$$

b) Degré d'avancement

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

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} \quad (\nu_i : \text{coefficient stœchiométrique})$$

Avec : $\nu_i > 0$ pour les produits et $\nu_i < 0$ pour les réactifs.

L'intégration de l'état initial t = 0 ($n_i = n_i{}^0$, $\xi = 0$) à l'état final (n_i , ξ) conduit à :

$$n_i = n_i^0 + \nu_i\xi$$

Exemple

$$PCl_{5(g)} \rightleftharpoons PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$$

	PCl_5	PCl_3	Cl_2	n_{total} (mol)
Etat initial t = 0	n_i^0 mol	0	0	n_i^0
Etat d'équilibre $t_{éq.}$	$(n_i^0 - \xi)$ mol	ξ	ξ	$n_i^0 + \xi$
	$n_i^0(1-\alpha)$	$n_i^0\alpha$	$n_i^0\alpha$	$n_i^0(1+\alpha)$

Références Bibliographiques

Pascal Frajman, Alain Demolliens, Corinne Gauthier, Chimie, Classe Prépa, 2 année, ed. Nathan, (2009) - ISBN 978-2-09-160748-1

André Durupthy, Odile Durupthy, Jacques Estienne, Alain Jaubert, Chimie, 2 année, ed. Hachette, (2004) **-** I.S.B.N. 978-2-0118-1760-0

Antoine GEDEON, **Ariel de KOZAK**, Support de cours, Chimie Générale, Université Pierre-et-Marie-Curie (2008)

Mehmet Ali Oturan, Marc Robert, Thermodynamique Chimique, Presses Universitaires de Grenoble (1997)

IKKOUR Kahina, Polycopié de cours, Thermodynamique chimique, Université A. MIRA de Bejaia (2020)

M. Elamine Djeghla, Thermodynamique Générale, École Nationale Polytechnique, Algérie (2011)

R. Clerac, C. Coulon, P. Goyer, S. Le Boiteux, C. Rivenc, Cours et travaux dirigés de thermodynamique, Université Bordeaux 1 (2003)

ZEGHADA Sarah, Thermodynamique, Cours et exercices corrigés, Ecole Supérieure en Génie Électrique et Énergétique d'Oran (2021)