

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Amar Telidji – Laghouat



Faculté de Technologie

DEPARTEMENT DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

Cours de Thermodynamique

(Chimie II)

Destiné aux étudiants de 1^{ère} année Socle Commun Domaine Sciences et Technologie

*Proposé par : **Dr. Doulache Merzak***

Année universitaire 2022-2023

Avant -propos

Ce cours de thermodynamique est destiné aux étudiants de 1ère année du système Licence-Master-Doctorat (L.M.D), spécialité : Sciences et Technologie (S.T). Le premier chapitre introduit les notions fondamentales et les premières définitions utilisées en thermodynamique, ainsi que l'énoncé du principe zéro. Le deuxième chapitre développe les différentes formes d'énergie, leurs transferts et l'énoncé du premier principe. Le troisième chapitre présente le deuxième principe de la thermodynamique, les notions et les différentes expressions de l'entropie. , ainsi qu'une introduction aux machines thermiques et les cycles thermodynamiques. Le dernier chapitre est consacré à l'enthalpie libre et les équilibres chimiques. Cette présentation résulte de la lecture de nombreux ouvrages et documents dont la plupart ne sont pas cités dans la bibliographie.

Table des matières

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION A LA THERMODYNAMIQUE

I.1. Introduction	1
I.2. Définitions de base	1
I.2.1. Notion de système	1
I.2.2. Etat d'un système	2
I.2.3. Etat d'équilibre	2
I.2.4. Fonction d'état.....	4
I.2.5. Les différents types de transformation.....	4
I.3. Les gaz parfaits	4
I.3.1. Equation d'état d'un gaz parfait.....	4
I.3.2. Mélange gazeux idéal, pression partielle.....	6
I.3.3. Diagramme de Clapeyron	7
I.4. Equation de Van der Waals d'un gaz réel.....	7
I.5. Notions de travail et de chaleur	8
I.5.1. Travail mécanique W (travail des forces de pression)	8
I.5.2. Notion de chaleur (Q)	10
I.6. Principe zéro de la thermodynamique	12
I.7. Calorimétrie	12

Chapitre II : Premier principe de la thermodynamique

II. 1. Introduction.....	15
II. 2. Le 1 ^{er} principe de la thermodynamique.....	15
II. 2.1. Energie interne (U).....	15
II. 2. 2. Enoncé du 1er principe de la thermodynamique.....	15
II.3. Définition de l'enthalpie (H)	17
II.4. Applications du premier principe aux gaz parfaits.....	17
II.4.1 Energie interne d'un gaz parfait.....	17
II.4.2. Enthalpie d'un gaz parfait.....	18
II.4.3. Relation entre C_p et C_v (relation de MAYER).....	18
II.4.4. Relation entre ΔH et ΔU : (Relation entre Q_p et Q_v).....	18
II.5. Applications aux transformations thermomécaniques.....	19

II.5.1. Transformation isochore :($V=C_{ste}$).....	19
II.5.2. Transformation isobare :($P=C_{st}$).....	19
II.5.3. Transformation isotherme :($T=C_{ste}$).....	20
II.5.4. Transformation adiabatique :($Q=0$).....	20
II.6) Application aux réactions chimiques (Thermochimie).....	20
II.6.1) Chaleur de réaction.....	21
II. 6.2. Loi de HESS.....	22
II. 6. 3. Loi de KIRCHOFF	24
II. 6.4. Energie de la liaison covalente.....	26

CHAPITRE III: Deuxième principe de la thermodynamique

III.1. Introduction.....	29
III. 2- Définition thermodynamique.....	29
III.3. signification physique de l'entropie.....	31
III.4. Enoncé du 2 ^{ème} principe.....	31
III.5. Calcul de la variation d'entropie.....	31
III.5.1. Transformation réversible isotherme.....	32
III.5.2. Transformation réversible isobare.....	33
III.5.3. Transformation réversible isochore.....	33
III.5.4. Transformation réversible adiabatique.....	33
III.5.5. Variation d'entropie au cours d'un changement d'état.....	33
III.6. Expressions différentielles de la fonction entropie.....	34
III.6.1. L'entropie en fonction des variables T et V.....	34
III.6.2. L'entropie en fonction des variables T et P.....	35
III.6.3. L'entropie en fonction des variables P et V.....	35
III.7. L'entropie absolue d'un corps pur (3 ^{ème} principe).....	36
III.8. La variation d'entropie d'une réaction chimique.....	38
III. 9. Les machines thermiques.....	10
III. 9. 1. Machines thermodynamiques (T.D).....	40
III. 9.2. Machines dynamo-thermiques (D.T).....	41
III. 10. Cycles thermodynamiques.....	42
III. 10. 1. Cycle de Carnot.....	42
III. 10. 2. Cycle de Beau Rochas (OTTO).....	43

III. 10. 3. Cycle de Diesel.....	44
III. 10. 4. Cycle de Rankine.....	45
III. 10. 5. Cycle de Stirling.....	45

CHAPITRE IV : L'enthalpie libre et les équilibres chimiques

IV. 1. Introduction.....	46
IV. 2. L'enthalpie libre.....	46
IV. 3. L'énergie libre.....	48
IV. 4. Calcul de l'enthalpie libre et ses Variations.....	49
IV. 4.1. Transformation physique.....	49
IV. 4.2. Les réactions chimiques	50
IV. 5. L'enthalpie libre molaire	50
IV. 5.1. Influence de la pression	50
IV. 5.2. Cas général. L'activité	51
IV. 6. Les équilibres chimiques.....	53
IV. 6.1 Condition de l'équilibre thermodynamique	53
IV. 6.2. Loi d'équilibre, Constante d'équilibre	53
IV. 6.3. Constante d'équilibre en phase gazeuse.....	54
IV. 6.4. Relation entre K_p et K_c	55
IV. 6.5. Les facteurs d'équilibre	56
IV. 6.5.1. La température	56
IV. 6.5.2. La pression	58
IV. 6.5.3. La composition.....	59
Références Bibliographiques.....	61

CHAPITRE 1 : Introduction à la thermodynamique

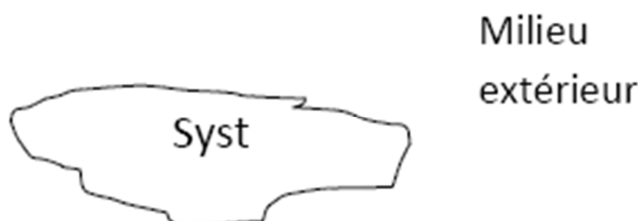
I.1. Introduction :

La thermodynamique est la science qui étudie les échanges d'énergie entre le système et le milieu extérieur. Elle peut être abordée sous deux aspects : l'un macroscopique et l'autre microscopique.

I.2. Définitions de base

I.2.1. Notion de système

En thermodynamique, l'objet étudié est appelé « système ». Par définition, un système est une partie de l'univers, de masse déterminée et délimitée dans l'espace par une surface réelle ou fictive, au sein de laquelle s'effectue la transformation étudiée. Le reste de l'univers constitue le milieu extérieur.

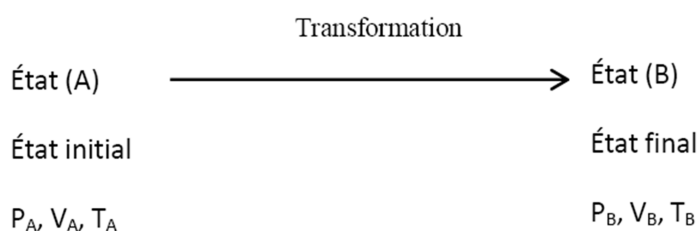


Un système peut être ouvert, fermé ou isolé.

- a) **Système ouvert**: il peut échanger de la matière et de l'énergie avec le milieu extérieur.
- b) **Système fermé**: il peut échanger uniquement de l'énergie avec l'extérieur.
- c) **Système isolé** : un système isolé ne peut échanger avec l'extérieur ni matière, ni énergie.

I.2.2. Etat d'un système

Une transformation correspond au passage d'un système d'un état dit « **initial** » vers un autre état dit « **final** ». L'état d'un système est décrit à un instant donné par un ensemble de variables macroscopiques appelées « variables d'état ». Les variables d'état caractérisant un système physico-chimique sont : la température, la pression, le volume, la masse, la concentration, la masse volumique, le nombre de mole, la pression partielle.



Une variable d'état est toujours une grandeur physique scalaire. Il s'agit soit de :

- a) **Variables extensives** : elles sont proportionnelles à la quantité de la matière. Elles sont additives et multiplicatives exp: la masse, le volume.
- b) **Variables intensives**: elles sont indépendantes de la quantité de la matière exp: la température, la concentration, la masse volumique.

I.2.3. Etat d'équilibre

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

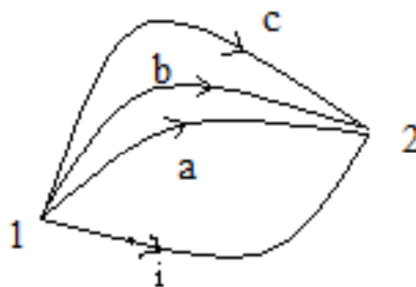
- L'équilibre thermique : $T = \text{cste}$.
- L'équilibre mécanique : $P = \text{cste}$.
- L'équilibre chimique. L'état d'un équilibre chimique d'un système (réaction) est caractérisé par la coexistence à la fois des réactifs et des produits dont les concentrations ne varient pas au cour du temps.

NB : l'état initial et l'état final sont des états d'équilibre.

I.2.4. Fonction d'état

a) Définition :

Un variable d'état qui lors d'un changement d'un système d'un état à un autre, **sa variation ne dépend que de l'état de système et non pas du chemin suivi.**



b) Condition mathématique d'une fonction d'état (Différentielle Totale Exacte(D.T.E))

Soit une foction : $Z=f(x,y)$ la différentielle de Z s'écrit :

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

$$dZ = M dx + N dy$$

$$\text{avec } \begin{cases} M = \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y \\ N = \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x \end{cases} \Rightarrow M \text{ et } N \text{ sont les dérivées partielles}$$

Pour que (dZ) soit une Différentielle Totale Exacte(D.T.E) il faut que :

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y \Leftrightarrow \text{les dérivées partielles secondes croisées soit égales}$$

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)\right]_x \text{ et } \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y = \left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)\right]_y$$

Si la quantité sous le signe intégral f est une D.T.E :

Le résultat de l'intégration ne dépend que du chemin suivi (type de transformation), il ne dépend que de l'état initial (coordonnées initiales) et l'état final (coordonnées finales)

$$Z_2 - Z_1 = \int_1^2 f(x, y) = F(x_2, y_2) - F(x_1, y_1)$$

Exemple :

$$PV = nRT \quad (n = cst, R = cst)$$

$$P = \frac{nRT}{V} \quad P = F(T, V) \text{ est ce que } P(T, V) \text{ est une fonction d'état ?}$$

$$\frac{\partial^2 P}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 P}{\partial V \partial T} ?? \text{ (On doit vérifier cette égalité)}$$

$$1/- \frac{\partial^2 P}{\partial T \partial V} = ?$$

$$\frac{\partial \left(\frac{nRT}{V}\right)}{\partial T} = \frac{nR}{V}$$

$$\frac{\partial \left(\frac{nR}{V}\right)}{\partial V} = - \frac{nR}{V^2} \frac{\partial^2 P}{\partial T \partial V} = - \frac{nR}{V^2} \dots \dots \dots \boxed{1}$$

$$2/- \frac{\partial^2 P}{\partial V \partial T} = ?$$

$$\frac{\partial \left(\frac{nRT}{V} \right)}{\partial V} = - \frac{nRT}{V^2}$$

$$\frac{\partial \left(- \frac{nRT}{V^2} \right)}{\partial T} = - \frac{nR}{V^2} \frac{\partial^2 P}{\partial V \partial T} = - \frac{nR}{V^2} \dots \dots \dots \boxed{2}$$

Alors on a : $\boxed{1} = \boxed{2} \implies dP$ est une DTE et **P est une fonction d'état.**

I.2.5. Les différents types de transformation

Est une modification du système de l'état d'origine. C-à-d au moins une de ses grandeurs d'état a varié. On distingue :

- a. Transformation isotherme :** transformation s'effectuant à température constante (T=cte).
- b. Transformation isobare :** transformation s'effectuant à pression constante (P=cte).
- c. Transformation isochore :** transformation s'effectuant à volume constant (V=cte).
- d. Transformation adiabatique :** transformation au cours de laquelle le système n'échange pas de chaleur avec le milieu extérieur (Q=0).
- e. Transformation cyclique :** Lorsqu'un système thermodynamique effectue un ensemble de transformations successives et revient à son état d'équilibre initial, cet ensemble de transformations est dit cycle thermodynamique.
- f. Transformations réversibles** ou (idéales) : ce sont les transformations infiniment lentes d'une succession d'états d'équilibres.
- g. Transformations irréversibles** (réelles) : ce sont des transformations rapides et brutales hors équilibre.

I.3. Les gaz parfaits

Le gaz parfait est un modèle thermodynamique qui permet de décrire le comportement des gaz réels à basse pression. Ce modèle s'applique où :

- L'interaction entre les molécules se limite à des chocs élastiques. Il n'existe pas des forces d'attraction et/ou de répulsion entre elles;
- Les molécules n'occupent pas d'espace (volume nul);
- Les molécules se déplacent aléatoirement.

I.3.1. Equation d'état d'un gaz parfait

Pour des pressions suffisamment faibles, on observe expérimentalement les trois lois énoncées ci-dessous.

a) Loi de Boyle et Mariotte :

La pression d'une quantité de gaz maintenue à une température constante est inversement proportionnelle à son volume.

$$V \propto \frac{1}{P} \Rightarrow PV = \text{constante}$$

b) Loi de Charles et Gay-Lussac :

Le volume d'une quantité de gaz maintenue à une pression constante est directement proportionnel à sa température absolue.

$$V \propto T \Rightarrow \frac{V}{T} = \text{constante}$$

Une autre forme d'expression de cette loi met en évidence que, pour une quantité donnée de gaz à volume constant, la pression du gaz est proportionnelle à la température.

$$P \propto T \Rightarrow \frac{P}{T} = \text{constante}$$

c) Loi d'Avogadro :

A pression et à température constantes, le volume d'un gaz est directement proportionnel au nombre de moles de gaz présentes.

$$V \propto n \Rightarrow \frac{V}{n} = \text{constante}$$

Si nous combinons les trois lois des gaz que nous avons déjà étudiées, soit :

Loi de Boyle et Mariotte: $V \propto \frac{1}{P}$ (n et T étant constants)

Loi de Charles et Gay – Lussac: $V \propto T$ (n et P étant constants)

Loi d'Avogadro : $V \propto n$ (T et P étant constants)

Nous obtenons une seule équation générale qui décrit le comportement des gaz parfaits

$$\Rightarrow V \propto \frac{1}{P} \times T \times n$$

$$\Rightarrow V = R \frac{nT}{P}$$

Alors, la loi des gaz parfaits est :

$$\mathbf{PV=nRT}$$

Ou :

P : pression (Pa)

V : volume (m³)

n : nombre de mole (mole)

T : température (K)

R : constante des gaz parfaits. Ses valeurs sont :

$$R = 0,082 \text{ l.atm.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$R = 8,32 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$R = 1,98 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

I.3.2. Mélange gazeux idéal, pression partielle

a) Loi de Dalton :

La pression totale d'un mélange de gaz parfait à volume constant et température constante est égale à la somme des pressions que chaque gaz exercerait s'il était seul (les pressions partielles) dans le volume total V_T :

Soit un mélange de (i) constituants de gaz parfait

On applique l'équation d'état de gaz parfait sur le mélange gazeux

$$P_T V_T = n_T R T \quad \text{et} \quad n_T = \sum n_i$$

Donc

$$P_T V_T = \sum n_i R T \Rightarrow P_T = \sum n_i \frac{RT}{V_T} = n_1 \frac{RT}{V_T} + n_2 \frac{RT}{V_T} + \dots + n_i \frac{RT}{V_T} = \sum P_i \quad (P_i \text{ pression partielle})$$

$$\begin{cases} P_i = n_i \frac{RT}{V_T} \\ P_T = \sum n_i \frac{RT}{V_T} \end{cases} \Rightarrow \frac{P_i}{P_T} = \frac{n_i}{\sum n_T} = x_i \Rightarrow P_i = x_i P_T \quad (\text{Loi de Dalton})$$

Exemple : Un mélange de 3 gaz : O_2 , N_2 , CO_2 Quelle est la pression partielle de O_2 à $P_T = 1 \text{ atm}$ et $T = 273,15 \text{ K}$?

Si $n(N_2) = 0.1 \text{ mole}$, $n(CO_2) = 0.4 \text{ mole}$, $n_T = 2 \text{ mole}$

$P(O_2) = ?$

$$P(O_2) = x(O_2) \cdot P_T$$

$$\text{On a: } n_T = n(N_2) + n(O_2) + n(CO_2) \rightarrow n(O_2) = n_T - [n(N_2) + n(CO_2)]$$

A.N:

$$n(O_2) = 2 - (0.1 + 0.4) = 1.5 \text{ mole} \rightarrow n(O_2) = 1.5 \text{ mole}$$

$$x(O_2) = \frac{n(O_2)}{n_T} \text{ A.N: } x(O_2) = \frac{1.5}{2} = 0.75 \quad **P(O_2) = x(O_2) \cdot P_T \text{ Donc: } P(O_2) = 0.75 \text{ atm}$$

7.2. loi d'Amagat :

Dans un mélange de gaz, le volume totale d'un mélange de gaz parfait à pression constante et température constante est la somme des volumes partiels des gaz constitutifs exerçant :

Pour un mélange de i gaz parfaits, nous avons :

$$V_T = \sum V_i = V_1 + V_2 + V_3 + \dots + V_i$$

$V_1, V_2, V_3, \dots, V_i$: sont les volumes partiels des constituants 1, 2, 3, ..., i

La relation entre V_i et la pression totale est :

$$\Rightarrow V_i = R \frac{n_i T}{P_T}$$

Le volume partiel du constituant i est reliée au volume total du mélange par :

$$V_i = x_i V_T$$

I.3.3. Diagramme de Clapeyron

Généralement, le diagramme de Clapeyron est utilisé pour représenter l'état d'un gaz. C'est une représentation graphique simple de la pression en fonction du volume $P = f(V)$

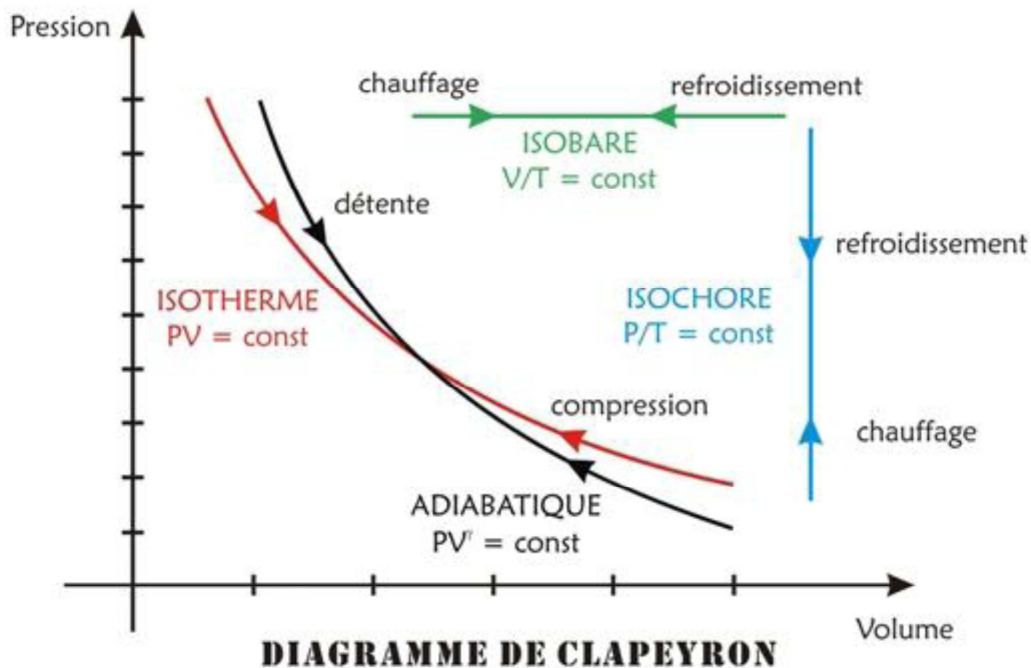


Figure (I-5) : Diagramme de Clapeyron

I.4. Equation de Van der Waals d'un gaz réel :

L'équation d'état de Van der Waals s'applique aux gaz réels, dans certaines conditions, et tient compte, dans une certaine mesure, des forces d'interaction entre les particules qui les constituent. $(P + n^2 a / V^2)(V - nb) = nRT$

Ou :

a : est la constante de proportionnalité du pression.

b : est la constante de proportionnalité entre la réduction du volume (covolume).

I.5. Notions de travail et de chaleur

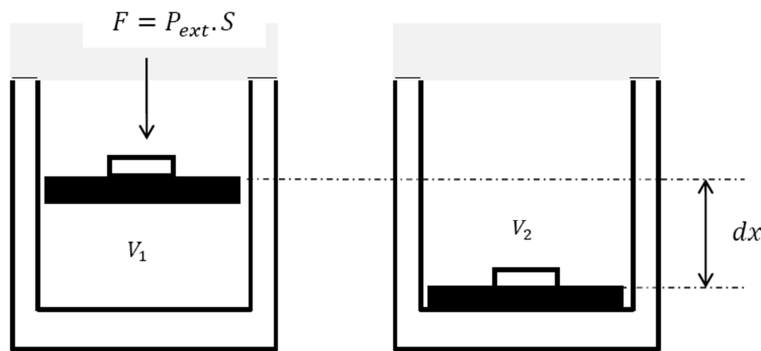
Au cours d'une transformation, un système peut échanger de l'énergie avec le milieu extérieur sous différentes formes. Dans ce cours, seuls les échanges sous forme de chaleur et de travail mécanique seront pris en considération.

I.5.1. Travail mécanique W (travail des forces de pression)

Le travail mécanique résulte d'une variation du volume due aux forces de pression qui s'exercent sur le système.

Considérons un gaz contenu dans un cylindre fermé par un piston. Appliquons une force de pression sur le piston.

a) Supposons que le piston subit un déplacement dx tel que le volume du gaz diminue (le gaz subit une compression) :



Compression ($dV < 0$)

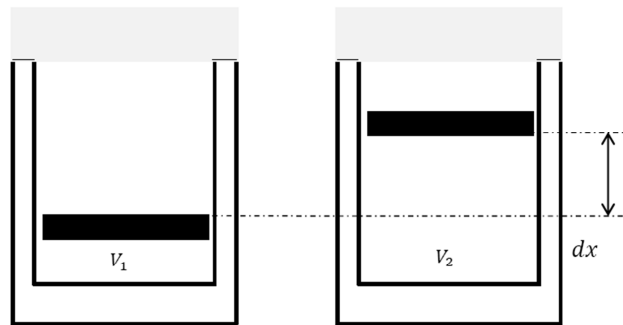
Le travail reçu par le système est donné par :

$$dW = F \cdot dx = P_{ext} \cdot S \cdot dx = P_{ext} dV$$

Par convention le travail reçu $W > 0$, et pour une compression $dV < 0$,

d'où le signe (-) et $dW = -P_{ext} dV$

b) Envisageons le cas contraire : C à d le gaz subit une détente. Le travail fournit au système est toujours donné par l'expression (I-12).



détente ($dV > 0$)

En effet : $dw = F dx = P_{ext} dV$

Par convention W fournit par le système est < 0 et pour une détente $dV > 0$ d'où le signe (-).

- Pour les transformations isobares :

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

V_1 = volume initial, V_2 = Volume final

- Pour une transformation réversible : la pression du gaz P est égale à la pression externe :

$$dW = -P dV$$

- Pour les transformations réversibles isothermes:

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

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

- pour les transformations irréversibles qui sont des transformations rapides et spontanées: $P \neq P_{ext}$, le travail est donné par l'équation:

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

Remarque : le travail n'est pas une fonction d'état; il dépend du chemin suivi.

I.5.2. Notion de chaleur (Q)

Lorsque le système échange de la chaleur (énergie calorifique) avec le milieu extérieur, cette chaleur provoque une variation de la température ou un changement de son état physique.

a) Variation de la température, notion de capacité calorifique :

Dans ce cas, la quantité de chaleur notée « Q » échangée est proportionnelle à l'écart de température provoqué (ΔT) et à sa masse (m). La quantité de chaleur est exprimée par la relation:

$$\boxed{dQ = m \cdot c \cdot dT} \text{ et } \boxed{Q = \int_{T_i}^{T_f} m \cdot c \cdot dT}$$

Avec :

T_i et T_f représentent respectivement la température initiale et la température finale. La constante c représente **la capacité calorifique massique (ou la chaleur massique)**: par définition, elle est égale à la quantité de chaleur nécessaire pour élever de un (01) degré la température de un (01) kg du corps considéré. Elle est exprimée en **J/kg.K** ou en **cal/kg.K**.

Si on utilise la quantité de matières (moles) et non la masse, on définit **la capacité calorifique molaire ou la chaleur molaire** C et la chaleur est donc exprimée par :

$$\boxed{dQ = n \cdot C \cdot dT} \text{ et } \boxed{Q = \int_{T_i}^{T_f} n \cdot C \cdot dT}$$

Donc : $\boxed{c = \frac{1}{m} \left(\frac{dQ}{dT} \right)}$ et $\boxed{C = \frac{1}{n} \left(\frac{dQ}{dT} \right)}$

- Les capacités calorifiques massiques et molaires sont des fonctions de la température, cependant, sur un intervalle de température limitée, on peut souvent faire une approximation et considérer c et C comme constantes, on utilisera alors les expressions suivantes :

$$\boxed{Q = m \cdot c \cdot \Delta T} \text{ ou } \boxed{Q = n \cdot C \cdot \Delta T}$$

- Les capacités calorifiques massiques ou molaires dépendent du mode d'échauffement (isobare ou isochore), ainsi, on définit pour chaque corps pur:

La capacité calorifique molaire " C_p " (ou massique c_p) à pression constante.

La capacité calorifique molaire C_v (ou massique c_v) à volume constant.

Ainsi :

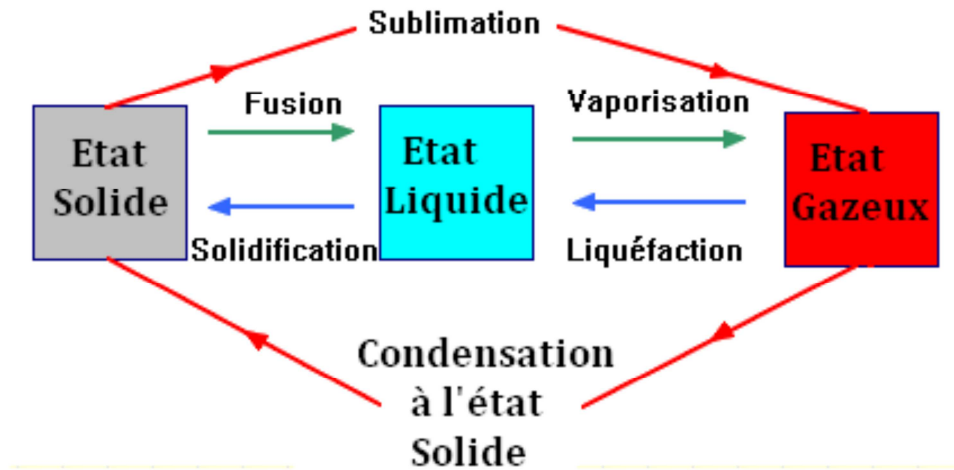
$dQ = n.C_p.dT$ ou $dQ = m. c_p. dT$ si la transformation s'effectue à $P = \text{cste}$.

$dQ = n.C_v.dT$ ou $dQ = m. c_v.dT$ si la transformation s'effectue à $V = \text{cste}$.

➤ Pour les gaz parfait C_p et C_v sont reliées par la **relation de Mayer** :

$$C_v - C_p = R$$

b) Changement de l'état physique



Dans ce cas, on définit la chaleur latente du changement d'état "L" qui correspond à la quantité de chaleur nécessaire pour transformer une mole (ou 1 kg) de la matière, Q est exprimée par : $Q = nL_n$

Avec : n est le nombre de moles et L_n est la **chaleur latente molaire** exprimée en **J.mol⁻¹ ou en cal.mol⁻¹**.

ou $Q = mL_m$

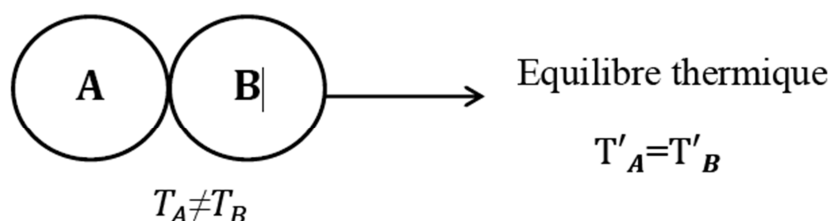
Avec : m est la masse du corps et L_m est la **chaleur latente massique** en **J.kg⁻¹ ou cal.kg⁻¹**

Exemple : fusion de la glace : $H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l)$

$$L_{\text{fus}} = 334 \text{ kJ. kg}^{-1}, L_{\text{solidification}} = -334 \text{ kJ. kg}^{-1}$$

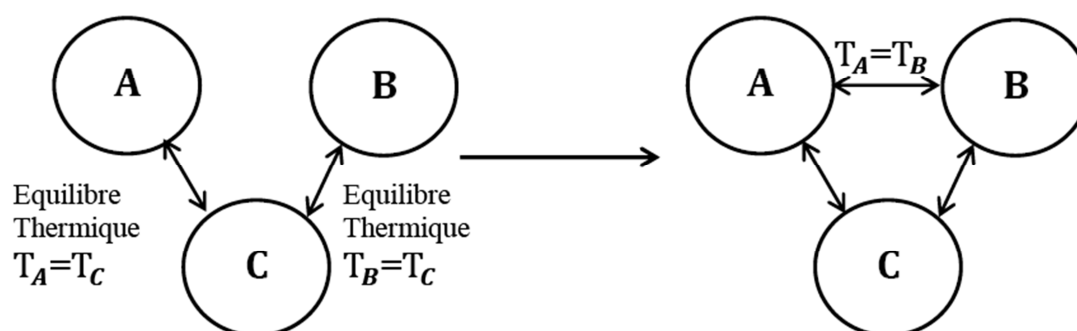
I.6. Principe zéro de la thermodynamique

Rappelons qu'un corps en équilibre thermique possède la même température en chacun de ses points. L'expérience montre que : deux corps mis en contact prolongé se mettent en équilibre thermique :



Il existe un principe Zéro de la thermodynamique :

Principe Zéro : Deux corps en équilibre thermique avec un troisième se trouvent en équilibre entre eux.



I.7. Calorimétrie

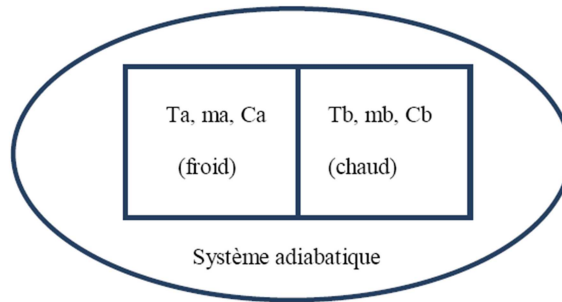
C'est la mesure de la chaleur (Q) en utilisant un calorimètre. Le mot calorimètre désigne l'appareil qui sert à cette mesure, il est calorifuge : isolant thermiquement.

$Q > 0$ lorsque le système thermodynamique a reçu de la chaleur : La transformation est endothermique

$Q < 0$ lorsque le système thermodynamique a perdu de la chaleur : la transformation est exothermique

Pour un \mathcal{E} thermodynamique isolé \Rightarrow pas d'échange de chaleur avec l'extérieur $\Rightarrow Q=0$

Exemple : Si le système est adiabatiquement isolé du milieu extérieur on aura :



Un système isolé adiabatiquement du milieu extérieur: $\Sigma Q = 0$

$$\begin{aligned} \Rightarrow Q_1 + Q_2 &= 0 \\ \Rightarrow m_a C_a \int_{T_a}^{T_m} dT + m_b C_b \int_{T_b}^{T_m} dT &= 0 \\ \Rightarrow m_a C_a (T_m - T_a) + m_b C_b (T_m - T_b) &= 0 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow T_m = T_{eq} = \frac{m_a C_a T_a + m_b C_b T_b}{m_a C_a + m_b C_b}$$

Exemple 2 : On mélange 20 g d'eau à 20°C et 40 g d'eau à 60°C. Calculer la température d'équilibre si on considère que le mélange est un système adiabatique.

$$T_m = \frac{(m_a T_a + m_b T_b)}{(m_a + m_b) C} = \frac{m_a T_a + m_b T_b}{m_a + m_b}$$

$$T_m = \frac{20 \cdot 20 + 40 \cdot 40}{20 + 40} = 44,66 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Tableau 1 : les unités de mesure de la température les plus utilisées

Kelvin (K)	T(K) = T (°C) + 273.15
Fahrenheit (F)	T(F) = 9/5 T (°C) + 32 T(F) = 9/5 T(K) - 255.38
Rankine (R)	T(R) = 9/5 T (°C) + 491.67 T(R) = 9/5 T(K)

Tableau 2 : quelques unités et valeurs numériques utilisés en thermodynamique

	Système MKSA	Autres unités
Pression $P = F/S$	Pascal $Pa = N \cdot m^{-2}$	atmosphère (atm), bar, mmHg $1 \text{ atm} = 1.01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ $1 \text{ bar} = 1.01325 \text{ Pa}$ $1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg}$
Travail mécanique $dW = F \cdot dx$	Joule $J = N \cdot m$	calorie (cal) $1 \text{ cal} = 4.185 \text{ J}$
Chaleur Q	Joule	calorie

Chapitre II : Premier principe de la thermodynamique

II. 1. Introduction

Un système peut échanger de la masse et de l'énergie avec le milieu extérieur, alors son état thermodynamique change par gain ou par perte de masse ou d'énergie. On dit que le système subit une transformation qui entraîne une variation des variables d'état.

II. 2. Le 1^{er} principe de la thermodynamique

II. 2.1. Energie interne (U)

L'énergie interne (U) caractérise le niveau énergétique du système thermodynamique. L'énergie interne d'un système peut varier suite à des échanges d'énergie avec le milieu extérieur. Il est pratiquement impossible de déterminer la valeur de U, mais nous pouvons calculer sa variation au cours d'une transformation. Les énergies sont principalement échangées sous forme de chaleur (Q) et de travail (W).

L'énergie interne du système varie donc pendant la transformation entre l'état (1) et l'état (2):

$$U_2 - U_1 = \int \delta Q + \int \delta w = Q + W$$

II. 2. 2. Enoncé du 1^{er} principe de la thermodynamique

La somme algébrique du travail (W) et de la chaleur (Q) échangés par le système avec le milieu extérieur est égale à la variation (ΔU) de son énergie interne.

- Cette variation est indépendante de la nature des transformations, c'est-à-dire du chemin suivi par cette transformation.
- Cette variation **ne dépend que** de l'état initial (1) et de l'état final (2).
- En d'autres termes, l'énergie interne est une **fonction d'état**, sa variation ne dépend pas du chemin suivi par la transformation.

Le premier principe de la thermodynamique s'annonce comme suit :

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

II.3. Définition de l'enthalpie (H) :

La fonction d'état qui permet de suivre les variations d'énergie du système à pression constante est l'enthalpie H. (Enthalpie vient du mot grec qui signifie échauffement) A pression constante et sans autre travail que celui des forces de pression, le transfert thermique reçu par le système est égal à sa variation d'enthalpie.

$$\Delta H = Q_p$$

Ainsi, à pression constante,

$$dU = \delta Q_p + \delta W$$

pour une transformation isobare de l'état initial (1) à l'état final (2).

$$U_2 - U_1 = Q_p - P_{\text{ext}}(V_2 - V_1) = Q_p - P_{\text{ext}}V_2 + P_{\text{ext}}V_1$$

$$Q_p = (U_2 + P_{\text{ext}}V_2) - (U_1 + P_{\text{ext}}V_1)$$

L'enthalpie H est la fonction d'état définie par :

$$H = U + PV$$

II.4. Applications du premier principe aux gaz parfaits

II.4.1 Energie interne d'un gaz parfait

L'énergie interne du système varie pendant la transformation entre l'état (1) et l'état (2) :

$$U_2 - U_1 = \int \delta Q + \int \delta w = Q + W$$

Pour une transformation infinitésimale isochore ($V = \text{cst}$) :

$$dU = Q + W \quad (dV=0, \text{ donc } W=0)$$

Donc :

$$\Delta U = (U_2 - U_1) = Q_V = nC_V \Delta T = mC_V \Delta T$$

Pour une transformation infinitésimale :

$$\Delta U = Q_V = n \int_1^2 C_V dT$$

Ce qui donne :

$$C_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V$$

II.4.2. Enthalpie d'un gaz parfait

L'enthalpie H est la fonction d'état définie par :

$$\Delta H = \Delta U + d(PV)$$

$$\Delta H = Q + W + PdV + VdP$$

Avec : $W = -PdV$

$$\text{Donc : } \Delta H = Q - PdV + PdV + VdP$$

Pour une transformation e isobare ($P = \text{cst}$, $dP=0$) :

$$\Delta H = (H_2 - H_1) = Q_p = nC_p \Delta T = mC_p \Delta T$$

Pour une transformation infinitésimale :

$$\Delta H = Q_p = n \int_1^2 C_p dT$$

Ce qui donne :

$$C_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p$$

II.4.3. Relation entre C_p et C_v (relation de MAYER):

Sachant que : $dH = dU + d(PV)$

Et que : $dH = nC_p dT$ et $dU = nC_v dT$

Donc on aura : $nC_p dT = nC_v dT + d(PV)$

Et pour un gaz parfait $PV = nRT$ donc : $nC_p dT = nC_v dT + d(nRT)$

$$nC_p dT = nC_v dT + nRdT$$

On aura la relation de MAYER: $C_p - C_v = R$

Exemple: Une mole de N₂ Considéré comme un gaz parfait passe de 20 °C à 100 °C.

Calculer la chaleur Q

1- Pour une transformation isochore

2- Pour une transformation isobare

$$C_p = 33 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}, R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Solution :

1. Transformation isochore : ($V = \text{cst}$)

$$Q_V = ?$$

$$\delta Q_V = nC_V dT \quad Q_V = \int nC_V dT = nC_V \Delta T = n(T_2 - T_1)$$

$$n = 1 \text{ mo}, \Delta T = 80 \text{ °C}, C_V = C_p - R = 33 - 8,31 = 24,69$$

A.N : $Q_V = 1 \times 24,69 \times 80 = 1975,2 J$

2. Transformation isobare : (P=cst)

$$Q = Q_P = ?$$

$$Q_P = \int \delta Q_P = n C_P dT = n C_P \int dT = n C_P (T_2 - T_1)$$

$$n = 1 \text{ mo}, \Delta T = 80 \text{ }^\circ\text{C}, C_P = 33 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

A.N : $Q_P = 1 \times 33 \times 80 = 2640 J$ $\Delta H = Q_P = 2640 J$

II.4.4. Relation entre ΔH et ΔU : (Relation entre Q_P et Q_V) :

Soit un système se transformant d'un état initial (1) vers un état final (2) :

$$\Delta H = H_2 - H_1 \text{ et } H = U + PV \text{ d'où :}$$

$$\Delta H = (U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_1 V_1)$$

$$\Delta H = (U_2 - U_1) + (P_2 V_2 - P_1 V_1)$$

$$\boxed{\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \Leftrightarrow Q_P = Q_V + \Delta(PV)}$$

➤ Pour $P = \text{cste}$:

$$Q_P = Q_V + P(V_2 - V_1) \Rightarrow$$

$$\boxed{Q_P = Q_V + P\Delta V \Leftrightarrow \Delta H = \Delta U + P\Delta V} \quad (II-)$$

➤ Pour $V = \text{cste}$:

$$\boxed{Q_P = Q_V + V\Delta P \Leftrightarrow \Delta H = \Delta U + V\Delta P}$$

II.5. Applications aux transformations thermomécaniques

Soit un système effectuant une transformation réversible d'un état initial (1) vers un état final (2). Appliquons le premier principe aux différentes transformations

II.5.1. Transformation isochore :(V=Cste)

Dans ce cas : $W = 0$ et $\Delta U = Q_V$

si $C_V = cste$: $\Delta U = Q_V = nC_V(T_2 - T_1)$ et

$$\Delta H = \Delta U + V(P_2 - P_1) = \Delta U + V\left(\frac{nRT_2}{V} - \frac{nRT_1}{V}\right)$$

$$\Delta H = \Delta U - nR(T_2 - T_1)$$

Or: $R = C_P - C_V$ d'où:

$$\Delta H = nC_V(T_2 - T_1) + (C_P - C_V)(T_2 - T_1)$$

$$\Delta H = n(T_2 - T_1)(C_V + C_P - C_V) = nC_P(T_2 - T_1)$$

$$\Delta H = Q_P = nC_P(T_2 - T_1) \quad (2^{\text{ème}} \text{ loi de Joule})$$

II.5.2. Transformation isobare :(P=Cst)

On a : $\Delta U = Q_P + W$

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV \implies W = -P(V_2 - V_1) \quad (\text{éq. (I-13)})$$

D'une autre part : $\Delta U = nC_P(T_2 - T_1) - P(V_2 - V_1)$

$$\Delta U = +nC_P(T_2 - T_1) - P\left(\frac{nRT_2}{P} - \frac{nRT_1}{P}\right)$$

$$\Delta U = nC_P(T_2 - T_1) - nR(T_2 - T_1)$$

$$\Delta U = -n(C_P - C_V)(T_2 - T_1) + nC_P(T_2 - T_1)$$

$$\Delta U = nC_V(T_2 - T_1) = Q_V \quad (1^{\text{ère}} \text{ loi de Joule})$$

II.5.3. Transformation isotherme :(T=Cste)

Dans ce cas : $\Delta U = 0$; $\Delta H = 0$

Or : $Q + W = \Delta U = 0 \implies Q = -W$

Pour une transformation isotherme, le travail est exprimé par l'équation

$$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{d'où :} \quad Q = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad ($$

II.5.4. Transformation adiabatique :(Q=0)

Rappelons qu'une transformation adiabatique obéit à la loi de Laplace :

$$PV^\gamma = Cste \quad \text{avec} \quad \gamma = C_P/C_V$$

Démontons cette relation :

- $\Delta U = W + Q \Rightarrow dU = dW$

$$dU = dW = nC_v dT = -PdV \Rightarrow nC_v dT + PdV = 0 \quad (1)$$

- Pour un gaz parfait :

$$PV = nRT ; d(PV) = nRdT$$

$$dPV + PdV = nRdT \Rightarrow dT = \frac{VdP + PdV}{nR} \quad (2)$$

on remplace (2) dans (1) et on multiplie par R:

$$nC_v \left(\frac{VdP + PdV}{nR} \right) + PdV = 0$$

$$C_v \cdot VdP + C_v PdV + R PdV = 0 \rightarrow C_v \cdot V \cdot dP + PdV(C_v + R) = 0$$

$$C_v \cdot VdP + C_p PdV = 0 \rightarrow C_v \cdot \frac{VdP}{PV} + C_p \cdot \frac{PdV}{PV} = 0$$

$$C_p \cdot \frac{dV}{V} + C_v \cdot \frac{dP}{P} = 0 \rightarrow \frac{C_p}{C_v} \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0$$

On pose :

$$\frac{C_p}{C_v} = \gamma \text{ d'ou: } \gamma \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0$$

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

$$\gamma \log V + \log P = cste \rightarrow \log V^\gamma + \log P = cte \rightarrow \log P \cdot V^\gamma = cste$$

$$\mathbf{P \cdot V^\gamma = cste}$$

On combinant l'équation de gaz parfait avec l'équation de Laplace on aura :

$$\mathbf{T \cdot V^{\gamma-1} = cste; \quad T^\gamma \cdot P^{1-\gamma} = cste}$$

❖ **Pour le bilan énergétique :**

$$\Delta U = Q + W \Leftrightarrow \boxed{\Delta U = W = nC_v(T_2 - T_1)} \quad \text{si : } C_v = cste.$$

Aussi, W peut être calculé comme suit :

$$W = nC_v \left(\frac{P_2 V_2}{nR} - \frac{P_1 V_1}{nR} \right) = \frac{C_v}{R} (P_2 V_2 - P_1 V_1)$$

$$W = \frac{C_v}{C_p - C_v} (P_2 V_2 - P_1 V_1)$$

$$W = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\frac{C_p}{C_v} - 1}$$

$$W = \frac{P_2V_2 - P_1V_1}{\gamma - 1}$$

❖ Pour ΔH on a :

$$\Delta H = \Delta U + \Delta PV \rightarrow \Delta H = \Delta U + (P_2V_2 - P_1V_1)$$

$$\Delta H = nC_V(T_2 - T_1) + (nRT_2 - nRT_1)$$

$$\Delta H = nC_P(T_2 - T_1) \quad (2^{\text{ème}} \text{ loi de Joule})$$

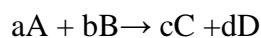
Remarques :

- 1) Toutes ces équations sont valables pour les systèmes fermés.
- 2) $C_P = \frac{5}{2}R$ et $C_V = \frac{3}{2}R$ lorsqu'il s'agit d'un gaz monoatomique.
 $C_P = \frac{7}{2}R$ et $C_V = \frac{5}{2}R$ lorsqu'il s'agit d'un gaz diatomique.
- 3) Les gaz réels monoatomiques sont assimilables aux gaz parfaits.

II.6) Application aux réactions chimiques (Thermochimie)

II.6.1) Chaleur de réaction :

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



À volume constant, la chaleur de cette réaction est égale à l'énergie calorifique échangée avec le milieu extérieur :

$$V = \text{Cste} \quad Q_V = \Delta U_R$$

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

$$P = \text{Cste} \quad Q_P = \Delta H_R$$

Généralement, les réactions chimiques sont réalisées à $P = \text{cste}$ et la chaleur de réaction ΔH_R est encore appelée : **Enthalpie de réaction**.

- Si : $\Delta H_R < 0$ → la réaction est **exothermique**.

- Si : $\Delta H_R > 0$ → la réaction est **endothermique**.

Pour pouvoir comparer entre les chaleurs des différentes réactions, il est nécessaire de préciser les conditions dans lesquelles ces réactions sont effectuées. On définit alors **l'enthalpie standard de réaction** ΔH_R° pour chaque réaction qui présente la variation d'enthalpie accompagnant la réaction dans les **conditions standards**.

Rappelons que l'état standard correspond à l'état physique dans lequel le réactif ou le produit est à l'état le plus stable, sous une pression de 1 atm et à la température envisagée T (généralement, T= 25°C).

Relation entre Q_P et Q_V

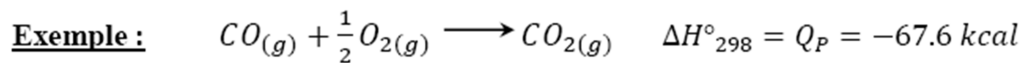
A P = cste : $Q_P = Q_V + P(V_f - V_i)$

Pour les gaz parfaits : $PV = nRT$ donc : $Q_P = Q_V + P\left(\frac{n_f RT}{P} + \frac{n_i RT}{P}\right)$

$\Rightarrow Q_P = Q_V + RT(n_f - n_i) \Leftrightarrow Q_P = Q_V + \Delta n RT$ (II-21)

Ou encore $\Delta H = \Delta U + \Delta n RT$ avec : $\Delta n = \sum n_f - \sum n_i$

n_f et n_i représentent respectivement le nombre de moles final et le nombre de moles initiale.



Calculons la chaleur de cette réaction à V= cste: $Q_V = \Delta U$

$$Q_P = Q_V + \Delta n RT$$

$$\Delta n = \sum n_f - \sum n_i = -0.5$$

D'où : $Q_V = -67.3 \text{ kcal} = \Delta U$

NB :

- 1) Si la transformation s'effectue sans variation de nombre de mole ($\Delta n = 0$) : $Q_P = Q_V$.
- 2) La relation $Q_P = Q_V + \Delta n RT$ est toujours applicable même si certains produits ou réactifs sont solides ou liquides ; Δn représentant la variation du nombre de moles gazeux.

II. 6.2. Loi de HESS

Par définition, on appelle enthalpie standard de formation d'un corps dans un état physique donné, la variation d'enthalpie correspondante à la réaction de sa formation dans les conditions standards d'une mole de ce corps à partir des corps simples pris également dans les conditions standards et symbolisés par ΔH_f° ; elle est nulle pour un corps simple tel que :

$$\Delta H_f^0 (O_2)g = 0 ; \quad \Delta H_f^0 (H_2)g = 0 \quad ; \quad \Delta H_f^0 (N_2)g = 0 ; \quad \Delta H_f^0 (Fe)s = 0$$

Exemple:

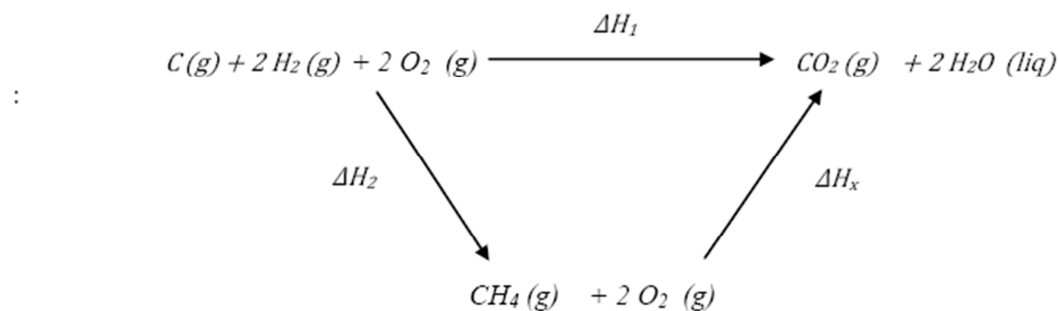
On veut calculer ΔH_f^0 de la réaction suivante en utilisant d'autres réactions chimiques:



Sachant que :



En utilisant les trois réactions, on aura :



Donc on faisant un bilan énergétique on aura :

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_x \Rightarrow \Delta H_x = \Delta H_1 - \Delta H_2$$

Or on a : $\Delta H_1 = \Delta H_f^0 (CO_2)_{(g)} + 2 \Delta H_f^0 (H_2O)_{(liq)}$

Et $\Delta H_2 = \Delta H_f^0 (CH_4)_{(g)}$

Donc:

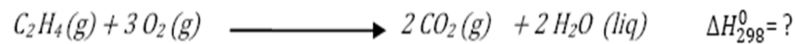
$$\Delta H_x = \Delta H_1 - \Delta H_2 = \Delta H_f^0 (CO_2)_{(g)} + 2 \Delta H_f^0 (H_2O)_{(liq)} - \Delta H_f^0 (CH_4)_{(g)}$$

Donc, à partir de cette équation on remarque que l'enthalpie standard d'une réaction chimique (ΔH_f^0) peut être aussi est égale à la somme des enthalpies de formation des produits moins celles des réactifs qu'on peut exprimer par la relation générale suivante dite la **Loi de HESS**.

$$\Delta H_{R(298)}^0 = \sum \Delta H_f^0 (\text{Produits}) - \sum \Delta H_f^0 (\text{Réactifs})$$

Exemple :

Calculer l'enthalpie standard de la réaction suivante en appliquant la loi de Hess.



En appliquant la **Loi de HESS** :

$$\Delta H_{R(298)}^0 = \sum \Delta H_f^0(\text{Produits}) - \sum \Delta H_f^0(\text{Réactifs})$$

$$\Delta H_{R(298)}^0 = 2 \Delta H_f^0 (CO_2)g + 2 \Delta H_f^0 (H_2O)liq - 3 \Delta H_f^0 (O_2)g - \Delta H_f^0 (C_2H_4)g$$

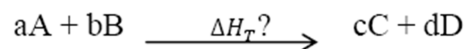
Sachant que : $\Delta H_f^0 (O_2)g = 0$ (corps pur)

On aura : $\Delta H_{R(298)}^0 = 2 (- 94,05) + 2 (- 68,32) - (12,5)$

$\Delta H_{R(298)}^0 = - 337,24 \text{ Kcal.mole}^{-1} < 0$	⇒ Réaction exothermique
---	-------------------------

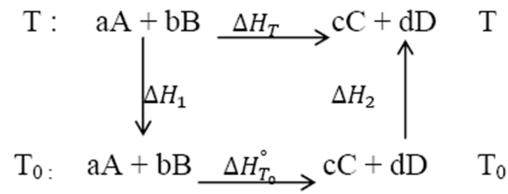
II. 6. 3. Loi de KIRCHOFF (variation de chaleur de réaction avec la température)

Soit la réaction chimique suivante effectuée à P= cste à une température T :



Supposons qu'on connaît la chaleur de cette réaction ΔH_{T_0} à une température T_0 . Pour déterminer ΔH_T on peut imaginer 2 processus :

- Le processus direct : la réaction est effectuée à la température T.
- Le processus indirect :
 1. On fait passer la température des réactifs de T à T_0 .
 2. On effectue la réaction à T_0 .
 3. On fait passer la température des produits de T_0 à T.



D'après Hess : $\Delta H_T = \Delta H_1 + \Delta H_{T_0}^\circ + \Delta H_2$.

Or : $\Delta H_1 = \int_T^{T_0} a C_p(A) dT + \int_T^{T_0} b C_p(B) dT$

$$\Delta H_2 = \int_{T_0}^T c C_p(C) dT + \int_{T_0}^T d C_p(D) dT.$$

$$\rightarrow \Delta H_T = \underbrace{\int_{T_0}^T [c \cdot C_p(C) + d \cdot C_p(D)] dT}_{\sum n C_p(\text{produits})} - \underbrace{\int_{T_0}^T [a \cdot C_p(A) + b \cdot C_p(B)] dT}_{\sum n C_p(\text{réactifs})} + \Delta H_{T_0}$$

On pose : $\sum n C_p(\text{produits}) - \sum n C_p(\text{réactifs}) = \Delta n C_p$

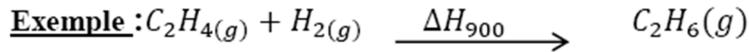
$$\boxed{\Delta H_T = \Delta H_{T_0}^\circ + \int_{T_0}^T \Delta n C_p dT} \quad \text{1}^{\text{ère}} \text{ relation de Kirchhoff}$$

Si : $\Delta n C_p = \text{cste}$:

$$\boxed{\Delta H_T = \Delta H_{T_0}^\circ + \Delta n C_p (T - T_0)}$$

- Si la réaction est effectuée à volume constant :

$$\boxed{\Delta U_T = \Delta U_{T_0}^\circ + \int_{T_0}^T \Delta n C_V dT} \quad \text{2}^{\text{ème}} \text{ relation de Kirchhoff}$$



Calculons ΔH_{900} sachant qu'on connaît ΔH_{298}° :

$$\Delta H_{900} = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^{398} \Delta n C_p dT$$

$$\Delta H_{900} = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^{398} [C_p(C_2H_6)_g] - [C_p(C_2H_4)_g + C_p(H_2)_g] dT$$

$$\Delta H_{900} = \Delta H_{298}^\circ + \Delta n C_p (900 - 298)$$

Données : $\Delta H_{298}^\circ = -137.2 \text{ k J.mol}^{-1}$; $C_p (C_2H_6(g)) = 52.5 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$;

$C_p (C_2H_4(g)) = 42.9 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$; $C_p (H_2(g)) = 28.8 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$

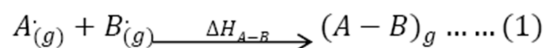
AN: $\Delta H_{900} = -148.76 \text{ k J.mol}^{-1}$

Attention !

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

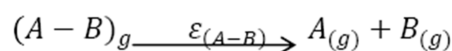
II. 6.4. Energie de la liaison covalente

L'énergie d'une liaison covalente est l'énergie libérée au cours de la formation de cette liaison covalente entre deux atomes supposés libres à l'état gazeux.



ΔH_{A-B} = l'énergie de la liaison covalente (A-B), elle correspond à la variation d'enthalpie nécessaire pour réaliser la réaction (1).

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

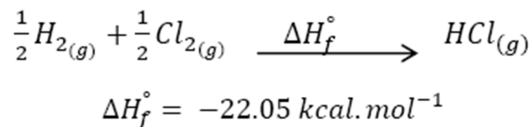


$$\epsilon_{(A-B)} = - \Delta H_{A-B}$$

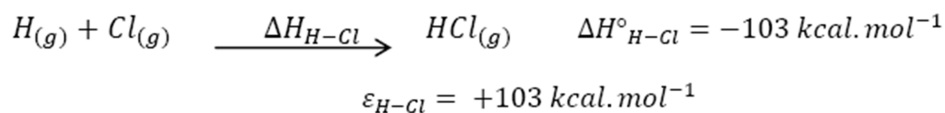
N.B : $\Delta H_{A-B} < 0$ et $\epsilon_{(A-B)} > 0$

a) Distinction entre et l'énergie de liaison covalente

Exemple :



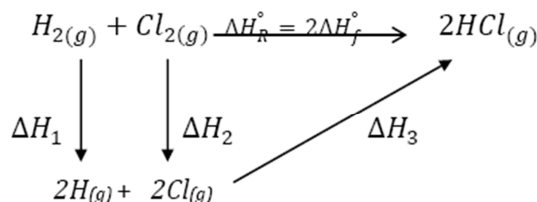
L'enthalpie de formation ΔH_f° correspond à l'énergie de la formation de HCl à partir de ses constituants simples à l'état moléculaire H_2 et Cl_2 . (Synthèse).



L'énergie de liaison ΔH_{H-cl} correspond à la formation de HCl à partir de ses constituants à l'état atomique gazeux : $H_{(g)}$ et $Cl_{(g)}$.

b) Calculs des énergies de liaison

Exemple 1 :



$$\Delta H_R^\circ = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

$$\Delta H_1 = \varepsilon_{(H-H)}^\circ, \quad \Delta H_2 = \varepsilon_{(Cl-Cl)}^\circ, \quad \Delta H_3 = 2\Delta H_{(H-Cl)}^\circ$$

$$2\Delta H_f^\circ = \varepsilon_{(H-H)}^\circ + \varepsilon_{(Cl-Cl)}^\circ + 2\Delta H_{(H-Cl)}^\circ = \varepsilon_{(H-H)}^\circ + \varepsilon_{(Cl-Cl)}^\circ - 2\varepsilon_{(H-Cl)}^\circ$$

d'où, on conclue que :

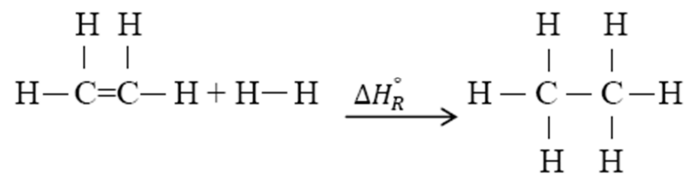
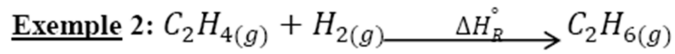
$$\Delta H_R^\circ = \sum n\varepsilon^\circ(\text{réactifs}) - \sum n\varepsilon^\circ(\text{produits})$$

Ou
$$\Delta H_R^\circ = \sum n\Delta H_{liaison(p)}^\circ - \sum n\Delta H_{liaison(R)}^\circ$$

$$\varepsilon_{(H-H)}^\circ = -\Delta H_{(H-H)}^\circ = 436 \text{ kJ. mol}^{-1}; \quad \varepsilon_{(Cl-Cl)}^\circ = -\Delta H_{(Cl-Cl)}^\circ = 242 \text{ kJ. mol}^{-1};$$

$$\varepsilon_{(H-cl)}^\circ = -\Delta H_{(H-cl)}^\circ = 431 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

On retrouve que : $\Delta H_R^\circ = 2\Delta H_f^\circ = -44.10 \text{ kcal. mol}^{-1}$



$$\Delta H_R^\circ = \sum n\Delta H_{\text{liaison}(p)}^\circ - \sum n\Delta H_{\text{liaison}(R)}^\circ$$

$$\sum n\Delta H_{(p)}^\circ = \Delta H_{(C-C)}^\circ + 6\Delta H_{(C-H)}^\circ$$

$$\sum n\Delta H_{(R)}^\circ = \Delta H_{(C=C)}^\circ + 4\Delta H_{(C-H)}^\circ + \Delta H_{(H-H)}^\circ$$

Données :

$$\Delta H_{(C-C)}^\circ = -263.3 \text{ kJ. mol}^{-1}; \quad \Delta H_{(C=C)}^\circ = -611.8 \text{ kJ. mol}^{-1}; \quad \Delta H_{(C-H)}^\circ = -413.8 \text{ kJ. mol}^{-1};$$

$$\Delta H_{(H-H)}^\circ = -436 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

AN : $\Delta H_R^\circ = -43.1 \text{ kJ. mol}^{-1}$

CHAPITRE III: Deuxième principe de la thermodynamique

III.1. Introduction :

Le premier principe qui affirme l'équivalence entre les différentes formes d'énergie, ne peut pas nous renseigner sur les sens d'une évolution donnée.

Exemple : contact d'un corps chaud et un corps froid : la chaleur passe du corps chaud au corps froid jusqu'à l'équilibre thermique. La transformation inverse n'a jamais lieu spontanément, or le premier principe n'interdit pas cette transformation, il exige seulement la conservation de l'énergie.

En chimie, il est important de connaître le sens d'évolution de la réaction, ainsi on fait appel au 2^{ème} principe de la thermodynamique qui est un principe d'évolution basé sur la notion **d'entropie**.

III. 2. Définition thermodynamique

Considérons un système fermé qui se transforme d'un état initial (1) vers un état final (2) en échangeant la chaleur avec le milieu externe à la température T. On définit une nouvelle fonction d'état appelé « **Entropie** » notée **S**, liée au désordre moléculaire, dont la différentielle est dont la variation (ΔS) est :

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

dS : est une différentielle total exacte (DTE), elle est exprimée en $J.K^{-1}$

δQ : n'est pas une DTE

$\frac{1}{T}$: s'appelle le facteur intégrant

L'entropie ΔS est une quantité extensive (donc additive) donnée par l'expression suivante :

$$\Delta S_{\text{sys}} = \Delta_e S + \Delta S_{\text{créé}}$$

ΔS_{sys} : variation d'entropie de système.

$\Delta_e S$: variation d'entropie du milieu extérieur.

$\Delta S_{\text{créé}}$: l'entropie créée ou formée, elle est ≥ 0

a) **Pour une transformation réversible :**

L'entropie créée est nulle : $\Delta S_{\text{créé}} = 0$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T_e}$$

Où : δQ , est la chaleur absorbée à la température T_e .

T_e : température thermodynamique du système qui est égale à la température du milieu extérieur

b) Pour une transformation irréversible :

L'entropie créée est positive : $\Delta S_{crée} > 0$

$$\Delta S_{sys} = \Delta_e S + \Delta S_{crée}$$

$$\int \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \frac{1}{T_{ext}} \int \delta Q_{irrev} + \Delta S_{crée}$$

$$\frac{1}{T_{ext}} \int \delta Q_{irrev} : \text{term d'échangé } \Delta_e S$$

$\Delta S_{crée}$: terme de source il est dû à l'irréversibilité.

$\delta Q_{rév}$: la chaleur échangé d'une manière réversible

$\delta Q_{irrév}$: la chaleur échangé d'une manière irréversible

T_{ext} : température extérieur = température finale = Cste

Pour déterminer la valeur de ΔS_{sys} au cours d'une transformation irréversible on imagine que le système se transforme d'une manière, réversible en l'amenant du même état initial ou même état final (S et une fonction d'état). ΔS ne dépend pas du chemin et de la manière dont se déroule la transformation la valeur de ΔS dépend des états initial et final.

Exemple :

a) Calculer la variation d'entropie de 2 moles de gaz parfait qui se détend de 30 à 50 litres de manière isotherme et irréversible.

b) Calculer l'entropie créée.

Solution :

$$1- \Delta S_{sys} = \Delta S_{échangée} + \Delta S_{crée}$$

quelque soit la transformation : $\Delta S_{syst} = \frac{\delta Q}{T}$

- pour une transformation réversible $\Delta S_{crée} = 0$

$$\Rightarrow \Delta S_{sys} = \Delta S_{échangée}$$

- pour une transformation irréversible $\Delta S_{crée} > 0$

$$\Rightarrow \Delta S_{sys} > \Delta S_{échangée}$$

a) La variation d'entropie lors de la détente isotherme irréversible

$$\Delta S_{\text{sys}} = \frac{\delta Q}{T} \text{ et } dU = \delta Q + \delta W$$

La variation de l'énergie interne $dU = nC_v dT = 0$ car $T = \text{constante}$ (transformation isotherme)

$$\delta Q = -\delta W = p dV$$

$$dS = \frac{p dV}{T} = \frac{nRT dV}{TV} = \frac{nR dV}{V}$$

Entropie du système :

$$\Delta S_1^2 = nR \int_1^2 \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S_1^2 = 2.2 \ln \frac{50}{30} = 2.04 \text{ cal/K}$$

Entropie échangée :

$$\Delta S_1^2 \text{ (échangée)} = \frac{Q_{\text{irr}}}{T} = \frac{W_{\text{irr}}}{T} = P \frac{\Delta V}{T}$$

$$\Rightarrow \Delta S_1^2 \text{ (échangée)} = nR \frac{\Delta V}{V}$$

$$\Rightarrow \Delta S_1^2 \text{ (échangée)} = nR \frac{\Delta V}{V_2}$$

$$\Rightarrow \Delta S_1^2 \text{ (échangée)} = 2.2 \frac{20}{50} = 1.6 \text{ cal/K}$$

b) entropie créée : $\Delta S_{\text{créée}} = \Delta S_{\text{sys}} - \Delta S_{\text{échangée}}$

$$\Delta S_{\text{créée}} = 2.04 - 1.6 = 0.44 \text{ cal/K}$$

III.3. signification physique de l'entropie

La notion d'entropie est liée aux possibilités de mouvements existants à l'échelle microscopique (mouvements de vibration, de rotation et translation). L'entropie constitue en quelque sorte une mesure du **désordre régnant à l'échelle moléculaire**.

L'entropie = désordre

La variation d'entropie, au cours d'une transformation, caractérise l'ordre perdu ou gagné lors de cette transformation :

- Si $\Delta S > 0$: augmentation du désordre à l'échelle microscopique

- Si $\Delta S < 0$: l'ordre augmente à l'échelle microscopique

III.4. Enoncé du 2^{ème} principe

Le 2^{ème} principe de la thermodynamique dans sa formulation la plus générale affirme que : qu'au cours d'une transformation d'un système, l'entropie totale ne peut diminuer :

$$\Delta S_{univers} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{ext} \geq 0$$

- Pour une transformation réversible, l'entropie est conservative (bilan nul) :

$$\Delta S_{univers} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{ext} = 0 \rightarrow \Delta S_{sys} = -\Delta S_{ext}$$

- Pour une transformation irréversible, il y a création d'entropie (bilan positif) :

$$\Delta S_{univers} > 0 \rightarrow \Delta S_{sys} + \Delta S_{ext} > 0$$

Ainsi, on conclue que:

- Si l'entropie totale augmente, la transformation est irréversible
- Si l'entropie totale reste constante, la transformation est réversible.
- Si l'entropie diminue, la transformation est impossible.

III.5. Calcul de la variation d'entropie :

On peut calculer l'entropie d'un système thermodynamique selon le type et la nature de la transformation qu'il subisse.

III.5.1. Transformation réversible isotherme :

Cette transformation se fait à température constante, $dT = 0$, donc pour un gaz parfait, lorsque la quantité de gaz est gardée constante, $n = \text{cte}$. Nous voulons calculer

$$\Delta S = \int \frac{dQ_{rev}}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 dQ = \frac{Q_{rev}}{T}$$

Entre deux points de l'isotherme. Il est plus facile de faire appel à la première loi, où $dU = 0$ pour $dT = 0$; donc $T = C^{ste} \rightarrow Q = -W$

Donc :

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

On aura

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = nRT \ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right)$$

III.5.2. Transformation réversible isobare :

Cette transformation se fait à pression constante, $dP = 0$, donc pour un gaz parfait, lorsque la quantité de gaz est gardée constante, $n = C^{ste}$. Nous voulons calculer à pression constante ($P = C^{ste}$):

$$dQ_{rev} = nC_p dT$$

$$\Delta S = \int \frac{dQ_{rev}}{T} = \int_1^2 \frac{dQ_p}{T} = \int_1^2 \frac{nC_p dT}{T} = nC_p \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

III.5.3. Transformation réversible isochore :

Cette transformation se fait à volume constant, $dV = 0$, donc pour un gaz parfait, lorsque la quantité de gaz est gardée constante, $n = C^{ste}$. Nous voulons calculer à volume constant ($V = C^{ste}$):

$$dQ_{rev} = nC_v dT$$

$$\Delta S = \int \frac{dQ_{rev}}{T} = \int_1^2 \frac{dQ_v}{T} = \int_1^2 \frac{nC_v dT}{T} = nC_v \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

III.5.4. Transformation réversible adiabatique :

Il est trivial de voir, puisqu'ici :

$$dQ_{rev} = 0 \rightarrow \Delta S = \int \frac{dQ_{rev}}{T} = 0$$

C'est pour cette raison que plusieurs auteurs utilisent l'expression isentropique au lieu de adiabatique.

III.5.5. Variation d'entropie au cours d'un changement d'état :

La quantité de chaleur qui accompagne un changement d'état physique de matière est la chaleur latente.

$$Q_{rev} = \Delta H$$

$$\Delta S = \int \frac{dQ_{rev}}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 dQ = \frac{Q_{rev}}{T} = \frac{\Delta H}{T}$$

Avec : ΔH La chaleur latente de Vaporisation, fusion ou sublimation. T : température du changement d'état physique de matière.

III.6. Expressions différentielles de la fonction entropie

Pour un gaz parfait les expressions de dS en fonction des divers couples de variables sont :

III.6.1. L'entropie en fonction des variables T et V :

Selon le premier principe de la thermodynamique et pour une mole de gaz parfait :

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

Selon le 2^{ème} principe : $\Delta S = \frac{\delta Q}{T}$

$$dU = TdS - PdV$$

$$\text{donc: } dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV; \text{ avec } \frac{P}{T} = \frac{nR}{V}$$

$$dS = nC_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \text{ variables (T, V)}$$

III.6.2. L'entropie en fonction des variables T et P :

Selon le premier principe de la thermodynamique et pour n mole de gaz parfait :

$$dH = dU + d(PV) \rightarrow \delta Q = dH = dU + PdV + VdP$$

$$\rightarrow dH = TdS - PdV + PdV + VdP$$

$$\rightarrow dH = TdS + VdP$$

Donc

$$nC_p dT = TdS + nRT \frac{dP}{P}$$

$$dS = nC_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P} \text{ variables (T, P)}$$

III.6.3. L'entropie en fonction des variables P et V :

D'après les deux expressions dS(T,P) et dS(T,V)

$$dS = nC_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} = nC_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}$$

$$nR \frac{dV}{V} = n(C_p - C_v) \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}$$

Or, selon la relation de MAYER : $C_p - C_v = nR$

$$\text{donc: } nR \frac{dV}{V} = n(C_p - C_v) \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}$$

$$\frac{dT}{T} = \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} \dots \dots (*)$$

remplaçant l'équation (*) dans l'expression dS (T, P)

$$dS = nC_p \left(\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} \right) - nR \frac{dP}{P}$$

donc on obtient : $dS = nC_v \frac{dP}{P} + nC_p \frac{dV}{V}$ variables (P, V)

Exemple :

Calculez la variation d'entropie de 2 moles de l'eau chauffée de 127C° à 277C°, la pression initiale est égale 1.25 atm et la pression finale est égale 2.5 atm.

$C_p = 8,22 + 0,15 \cdot 10^{-3} T + 1,34 \cdot 10^{-6} T^2$ (cal K⁻¹ mol⁻¹)

On considère que la transformation est réversible et la vapeur d'eau est un gaz parfait.

Donné : R = 2 cal K⁻¹ mol⁻¹

Solution :

$P_1 = 1.25 \text{ atm}$	$P_2 = 2.5 \text{ atm}$
$V_1 = 52.48 \text{ L}$	$V_2 = 36.08 \text{ L}$
$\xrightarrow{\text{transformation réversible}}$	
$T_1 = 127C^\circ$	$T_2 = 277C^\circ$

La transformation est réversible donc : $dW = -PdV$

on a : $dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dU - dW}{T} = \frac{nC_v dT - PdV}{T}$

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v dT}{T} + nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

R=2 cal/K.mol

$C_v = C_p - R = 6.22 + 0.15 \times 10^{-3} T + 1.34 \times 10^{-6} T^2$

$$\Delta S = 2 \int_{T_1}^{T_2} \frac{6.22 + 0.15 \times 10^{-3} T + 1.34 \times 10^{-6} T^2}{T} dT + nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = 2 \left[6.22 \ln \frac{T_2}{T_1} + 0.15 \times 10^{-3} (T_2 - T_1) + \frac{1.34 \times 10^{-6}}{2} (T_2^2 - T_1^2) \right] + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$\Delta S = 2.6987 \text{ cal/K}$

III.7. L'entropie absolue d'un corps pur (3^{ème} principe) :

La thermodynamique statistique montre que l'entropie d'un corps pur, parfaitement cristalin, au zéro absolu (T = 0 K) est nul. Ceci constitue le troisième principe de la thermodynamique

$S(0K)=0$

De cette manière on peut déterminer l'entropie absolue de n'importe quelle substance. En effet on peut exprimer dH de deux manières différentes. A pression constante :

$$dH = nC_p dT = TdS$$

Ce qui s'intègre, en l'absence de transition de phase :

$$S_T^\circ - S_0^\circ = \int_0^T \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_0^T \frac{C_p dT}{T}$$

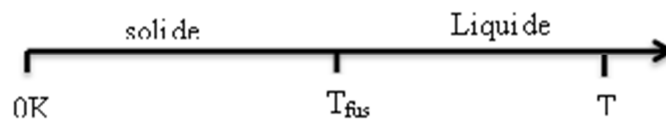
On générale on peut déterminer l'entropie absolue de n'importe quelle température :

$$S_T^\circ = S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\delta Q_{rev}}{T} = S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{C_p dT}{T}$$

Remarque 1 : Les valeurs des entropies standards S° sont données dans des tables. Elles sont à 298 K (25 °C) et sous une pression de 1 Atm.

Remarque 2 : Ces expressions sont valables uniquement si le système à la température T ne change pas d'état physique (l'état solide). Dans le cas où le système subit un changement de l'état physique, il faut prendre en considération la variation de S liée à ce changement.

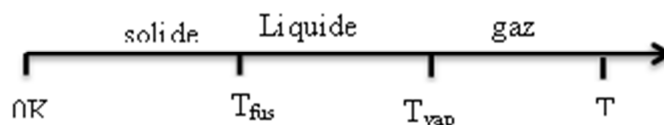
a) Le système à la température T est à l'état liquide :



$$\Delta S = S_T - S_{0K} = S_T$$

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

b) Le système à T est à l'état gazeux :



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

Exemple :

On mélange dans une enceinte adiabatique 360 g d'eau à 25 °C avec 36 g de glace à 0°C.

1. Calculer la température d'équilibre thermique.
2. Calculer la variation d'entropie accompagnant cette transformation.

On donne : Chaleur spécifique molaire de l'eau liquide : $C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 75,25 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Variation d'enthalpie de fusion de la glace : $\Delta H^\circ_{\text{fusion},273}(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 5,94 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

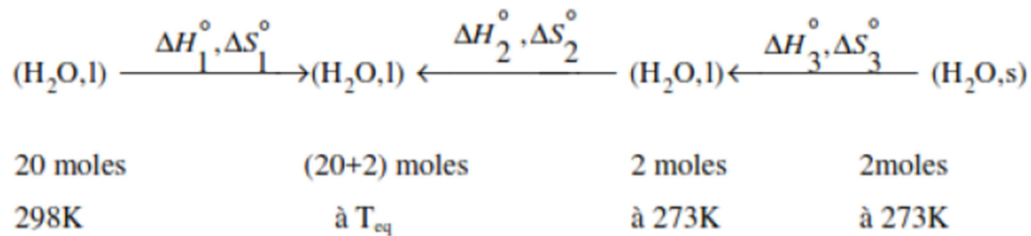
Solution :

1. calcul de la température d'équilibre T_{eq} :

le nombre de mole est $n_i = m_i / M_i$

on a $n_1 = 360 / 18 = 20$ moles d'eau à 25°C

$n_2 = 36 / 18 = 2$ moles de glace à 0°C



La transformation se fait dans un milieu adiabatique à pression constante

A pression constante la quantité de chaleur dégagée est égale à la variation de l'enthalpie

$\Rightarrow Q_i = Q_p = \Delta H^\circ_i$

Transformation adiabatique $\Rightarrow \sum Q_i = 0 \Rightarrow \sum \Delta H^\circ_i = 0 \Rightarrow \Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2 + \Delta H^\circ_3 = 0$

L'enthalpie de refroidissement du corps chaud est :

$\Delta H^\circ_1 = n_1 C_p \Delta T$

$\Delta H^\circ_1 = 20 \cdot 75,24 (T_{\text{eq}} - 298) = 1504,8 (T_{\text{eq}} - 298)$

L'enthalpie d'échauffement du corps froid est :

$\Delta H^\circ_2 = n_2 C_p \Delta T$

$\Delta H^\circ_2 = 2 \cdot 75,24 (T_{\text{eq}} - 273) = 150,48 T_{\text{eq}}$

L'enthalpie de fusion du corps froid est ;

$\Delta H^\circ_3 = n_2 L_{\text{fusion}}$

$\Delta H^\circ_3 = 2 \cdot 5,94 \times 10^3 = 11880 \text{ J}$

A partir de $\sum \Delta H^\circ_i = 0$ on trouve $T_{\text{eq}} = 288,5 \text{ K}$

2. Calcul de la variation de l'entropie de transformation :

$\sum \Delta S^\circ_i = \Delta S^\circ_1 + \Delta S^\circ_2 + \Delta S^\circ_3$

L'entropie de refroidissement du corps chaud est :

$$\Delta S^{\circ}_1 = \int_{298}^{288.5} \frac{n C_p(H_2O, l) dT}{T}$$

$$\Delta S^{\circ}_1 = 20.75,25 \ln \frac{288.5}{298}$$

$$\Delta S^{\circ}_1 = -48.7 \text{ J/K}$$

L'entropie d'échauffement du corps froid est :

$$\Delta S^{\circ}_2 = \int_{298}^{288.5} \frac{n_2 C_p(H_2O, l) dT}{T}$$

$$\Delta S^{\circ}_2 = 2.75,25 \ln \frac{288.5}{298}$$

$$\Delta S^{\circ}_2 = 8.3 \text{ J/K}$$

L'entropie de fusion du corps froid est ;

$$\Delta S^{\circ}_3 = n_2 L_{\text{fusion}} / T_{\text{fusion}}$$

$$\Delta S^{\circ}_3 = 43,5 \text{ J/K}$$

$$\Rightarrow \Delta S^{\circ}_{\text{transf}} = \sum \Delta S^{\circ}_i = 3,1 \text{ J/K}$$

III.8. La variation d'entropie d'une réaction chimique :

La variation d'entropie d'une réaction chimique à une température constante se calcule selon la loi de Hess. A l'état standard (T=298), la variation de l'entropie de la réaction est :

$$\Delta S_r = \sum_{\text{produits}} v_j S_j^{\circ} - \sum_{\text{reactifs}} v_i S_i^{\circ}$$

A la température variable, sa détermination passe par la loi de kirchoff.

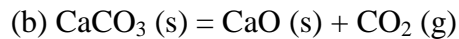
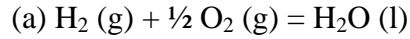
$$\Delta S_T^{\circ} = \Delta S_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p dT}{T}$$

avec

$$\Delta C_p = \sum_{\text{produits}} v_j C_p^{\circ} - \sum_{\text{reactifs}} v_i C_{pi}^{\circ}$$

Exemple :

1. Calculer l'entropie standard à 298 K des réactions :



Commenter le signe des valeurs trouvées.

2. Calculer l'entropie standard de la seconde réaction à 800 K.

3. Calculer l'entropie molaire de l'eau (gaz) à 200 °C connaissant l'entropie standard de l'eau liquide à 25°C ainsi que l'enthalpie de vaporisation de l'eau à 100 °C : $\Delta H_r^\circ = 2,24 \text{ kJ.g}^{-1}$.

Données:

Corps pur	H ₂ (g)	O ₂ (g)	H ₂ O (l)	H ₂ O (g)	CaCO ₃ (s)	CaO (s)	CO ₂ (g)
S° ₂₉₈ kJ. K ⁻¹ .mol ⁻¹	130	205	70		93	40	214
C _p ° J. K ⁻¹ .mol ⁻¹			75.3	33,5	82	42,7	36,8

Solution :

1) a. $\Delta S_r = S^\circ(\text{H}_2\text{O}) - [S^\circ(\text{H}_2) + 1/2 S^\circ(\text{O}_2)]$

$\Delta S_r = 70 - 130 - 1/2(205) = -162 \text{ kJ/K}$ donc $\Delta S_r < 0$ (reaction impossible)

b. $\Delta S_r = S^\circ(\text{CaO}) + S^\circ(\text{CO}_2) - S^\circ(\text{CaCO}_3)$

$\Delta S_r = 40 + 214 - 93 = 161 \text{ kJ/K}$ donc $\Delta S_r > 0$ (reaction irreversible)

2) selon la loi de Kichhoff

$$\Delta S_{r,800K} = \Delta S_{r,298K} + \int_{298}^{800} \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

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

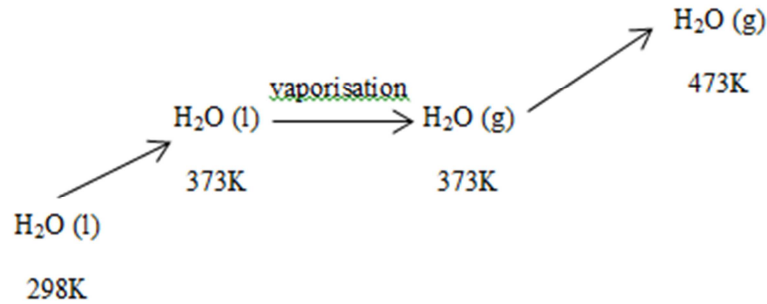
$$\Delta C_p = C_p(\text{CO}_2) + C_p(\text{CaO}) - C_p(\text{CaCO}_3)$$

$$\Delta C_p = 36.8 + 42.7 - 82 = -2.5 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{r,800K} = 161 \times 10^3 - 2.5 \int_{298}^{800} \frac{1}{T} dT$$

$$\Delta S_{r,800K} = 161 \times 10^3 - 2.5 \ln \frac{800}{298} = 160.99 \text{ kJ/K}$$

3)



$$\Delta S^\circ_{473K} = \Delta S^\circ_{(l)} + \Delta S^\circ_{(vap)} + \Delta S^\circ_{(g)}$$

$$\Delta S^\circ_{473K} = \int_{298}^{373} \frac{nC_{p,l}}{T} dT + n \times M_{H_2O} \frac{\Delta H_{vap}}{T_{vap}} + \int_{373}^{473} \frac{nC_{p,g}}{T} dT$$

$$\Delta S^\circ_{473K} = 75.3 \int_{298}^{373} \frac{dT}{T} + 18 \times \frac{2.24 \times 10^3}{T_{vap}} + 33.5 \int_{373}^{473} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S^\circ_{473K} = 75.3 \ln \frac{373}{298} + 18 \times \frac{2.24 \times 10^3}{T_{vap}} + 33.5 \ln \frac{473}{373}$$

$$\Delta S^\circ_{473K} = 210.3 \text{ kJ/K}$$

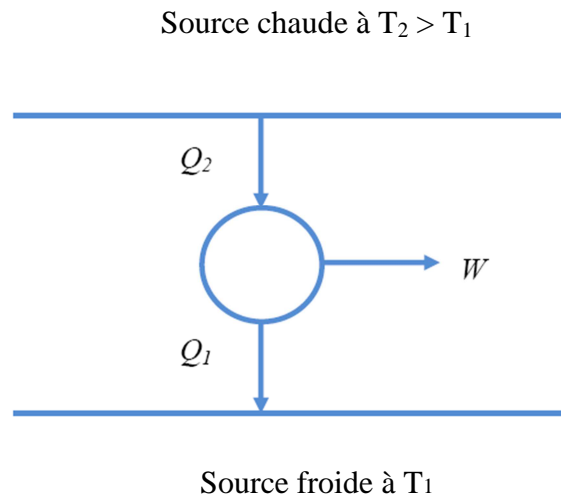
III. 9. Les machines thermiques

Puisqu'il est impossible d'après le deuxième principe de prélever de la chaleur et de la transformer intégralement en travail, une machine thermique doit nécessairement fonctionner entre au moins deux sources de chaleur.

- La transformation de chaleur (Q) en travail (W) à partir d'une source chaude n'est donc possible qu'à la condition de rejeter une partie de la chaleur à une autre source froide (cycle ditherme). Cette chaleur rejetée est donc perdue et influera sur les performances de la machine thermique, d'où la notion de rendement thermique.
- Un transfert de chaleur ne s'effectue jamais d'une source froide vers une autre chaude, d'où la nécessité d'un travail de moteur supplémentaire.
- Donc, on peut distinguer entre deux types de machines thermiques avec deux principes de fonctionnement distincts.

III. 9. 1. Machines thermodynamiques (T.D)

Les machines thermodynamiques (T.D) sont des machines thermiques produisant du travail, dite machines motrices. Ces des machines thermiques qui transforment une partie de la quantité de chaleur prélevée d'une source chaude en travail mécanique et le reste sera perdue.



Principe de fonctionnement d'une machine thermodynamique

Exemples de machine thermodynamiques :

- Machines à vapeur.
- Moteurs à combustion à essence ou à diesel.
- Centrales thermiques ou nucléaires de production d'électricité.

Si on fait un bilan énergétique sur cette machine (T.D) ; on peut écrire :

Selon le 1er principe de la thermodynamique: $Q_2 = W + Q_1$

Selon le 2ème principe de la thermodynamique :

(Notion de rendement); $\eta = \frac{W_{fourni}}{Q_{prélevée}} = \frac{W}{Q} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2}$

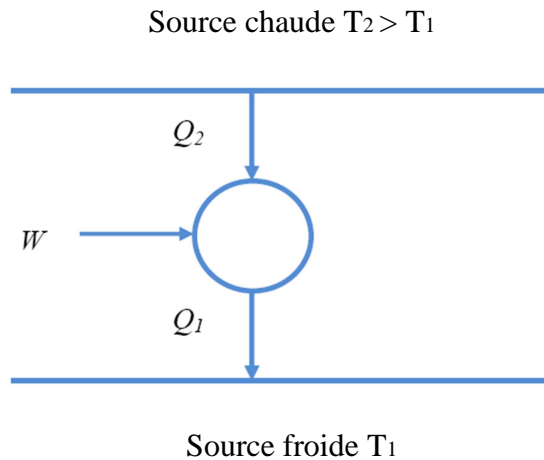
$$\eta = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} < 1$$

Le rendement de cette machine (T.D) est toujours inférieur à l'unité, puisque la quantité de chaleur prélevée de la source chaude n'est jamais transformée intégralement en travail (énoncé de Kelvin).

III. 9.2. Machines dynamo-thermiques (D.T)

Les machines dynamo-thermiques (D.T) dites machines réceptrices, sont des machines de transfert de chaleur d'une source vers une autre chaude avec la nécessité d'avoir un travail supplémentaire pour assurer ce transfert, c'est le cas des :

- Machines frigorifiques ou les pompes à chaleur.
- Liquéfacteurs de gaz.



Principe de fonctionnement d'une machine dynamothermique

Si on fait un bilan énergétique sur cette machine (D.T) ; on peut écrire :

Selon le 1^{er} principe : $Q_2 = W + Q_1$

Selon le 2^{ème} principe :

$$\text{(notion de coefficient de performance): } \eta = \frac{Q_1}{W} = \frac{Q_1}{Q_2 - Q_1} > 1$$

III. 10. Cycles thermodynamiques

Les machines thermodynamiques fonctionnent avec plusieurs transformations successives formant ainsi un cycle.

Dans la pratique, ces transformations ne sont pas réversibles, alors on remplace ces processus irréversibles par des transformations réversibles plus facilement calculables, d'où on obtient des machines idéales.

Il existe plusieurs cycles thermodynamiques :

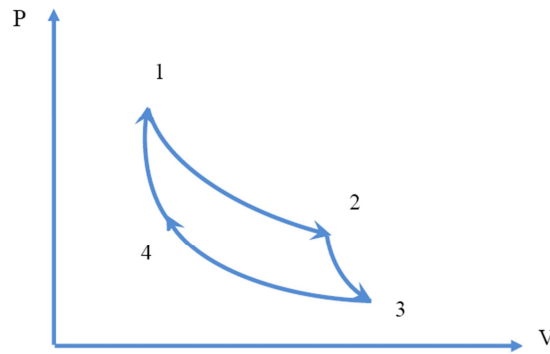
III. 10. 1. Cycle de Carnot

C'est un cycle de rendement maximal et le plus efficace. L'efficacité des autres cycles et des machines réelles est toujours comparée à celle du cycle de Carnot par le biais du rendement.

Le cycle de Carnot est un cycle thermodynamique théorique pour un moteur fonctionnant entre deux sources de chaleur, constitué de quatre processus réversibles :

- 1→2: Détente isotherme (avec apport de chaleur).

- 2→3: Détente adiabatique.
- 3→4: compression isotherme (avec refroidissement).
- 4→1: Compression adiabatique.



Cycle théorique de moteur de Carnot

Le rendement du cycle de Carnot pour une machine thermodynamique est :

$$\eta = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}$$

Avec :

Q_1 est la quantité de chaleur perdue à la source froide de température T_f ; donc $Q_1 = Q_f$

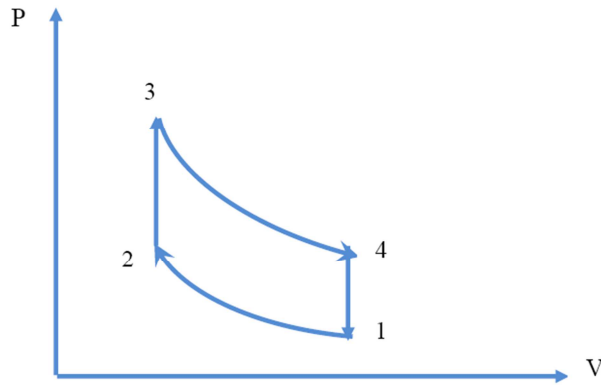
Q_2 est la quantité de chaleur prélevée de la source chaude de température T_c ; donc $Q_2 = Q_c$

Donc :

$$\eta = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_f}{Q_c} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

III. 10. 2. Cycle de Beau Rochas (OTTO)

C'est un cycle théorique des moteurs à combustion interne à allumage commandé. Exemple du moteur à essence. Ce cycle appelé cycle de Beau Rochas ou Otto (1862) est aussi dit cycle de moteur à essence.



Cycle théorique de Beau Rochas

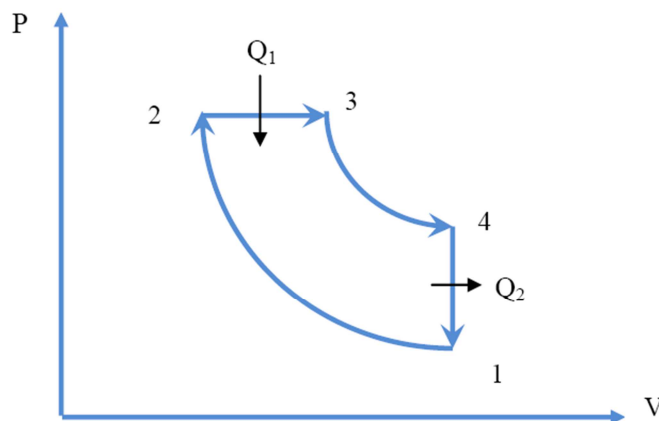
Le cycle théorique est composé des transformations suivantes :

- 1→2 : compression adiabatique du mélange (air-carburant). Le rapport de compression (V_1/V_2) est entre 4 et 10.
- 2→3 : Combustion (apport de chaleur) isochore.
- 3→4 : détente adiabatique.
- 4→1 : refroidissement (mise à l'atmosphère) isochore.

III. 10. 3. Cycle de Diesel

Le moteur Diesel est conçu par Rudolf Diesel (1893-1897). Le moteur Diesel est un moteur à combustion interne dont l'allumage est spontané au contraire du moteur à essence.

Le cycle théorique du moteur Diesel est composé de quatre transformations réversibles représenté dans le diagramme de Clapeyron ci-dessous :



Cycle de moteur de Diésel

- 1→2 : compression adiabatique qui s'effectue seulement sur l'air. Le rapport de compression (V_1/V_2) est entre 14 et 25.

- En point 2, le carburant est injecté dans la chambre de combustion remplie d'air porté à la température $T_2 < T_i$ (température d'inflammation du carburant).
- 2→3 : combustion du carburant (apport de chaleur) isobare.
- 3→4 : détente adiabatique.
- 4→1 : mise à l'atmosphère par échappement (refroidissement) isochore.

III. 10. 4. Cycle de Rankine

Il est à la base des machines utilisant la vapeur d'eau dans les centrales thermiques ou nucléaires, comme les turbines à vapeur il comprend : Le cycle théorique est composé de quatre transformations réversibles suivantes :

- 1→2 : Compression adiabatique.
- 2→3 : Vaporisation isobare.
- 3→4 : Détente adiabatique.
- 4→1 : Liquéfaction isobare.

III. 10. 5. Cycle de Stirling

C'est le cycle du moteur à air chaud qui comprend :

- Deux transformations isothermes (compression et détente).
- Deux transformations isochores.

CHAPITRE IV : L'enthalpie libre et les équilibres chimiques

IV. 1. Introduction

La fonction entropie permet de prévenir le sens de la transformation mais son utilisation n'est pas évidente pour les réactions chimiques. En effet l'entropie à considérer est celle de l'univers (système + milieu extérieur) alors qu'il est préférable de définir des conditions liées directement au système étudié sans se soucier de l'extérieur. Ce dernier peut comporter plusieurs systèmes et les variations de ses entropies ne sont pas toujours faciles à déterminer. Ainsi, on définit deux (02) nouvelles fonctions d'état : « **l'enthalpie libre G** » et « **l'énergie libre F** » qui permettent d'atteindre cet objectif.

IV. 2. L'enthalpie libre :

D'après le 2ème principe de la thermodynamique, une transformation est spontanée (irréversible) si :

$$\Delta S_T = \Delta S_{syst} + \Delta S_{ext} > 0$$

Ou :

$$\Delta S_{ext} = \frac{-Q_{syst}}{T} \quad (Q_{ext} = -Q_{syst})$$

$$\text{avec } Q_{ext} = -Q_{syst}$$

lorsque la transformation est effectuée à une température constante T

Pour une transformation isobare

$$-Q_{syst} = \Delta H_{syst} \Rightarrow \Delta S_{ext} = \frac{-\Delta H_{syst}}{T}$$

$$d'ou \Delta S_{ext} - \frac{\Delta H_{syst}}{T} > 0 \Rightarrow T\Delta S_{syst} - \Delta H_{syst} > 0$$

$$\Rightarrow \Delta H_{syst} - T\Delta S_{syst} < 0$$

Par définition le terme : $\Delta H - T\Delta S$ est appelé « **enthalpie libre** » ou « **fonction de GIBBS** » noté ΔG d'où :

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

$$\text{et } dG = dH - TdS$$

$$G=H-TS$$

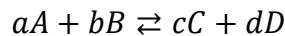
Ainsi on conclue que :

Si $\Delta G < 0$: la transformation est spontanée (G diminue).

Si $\Delta G > 0$: la transformation ne peut pas avoir lieu spontanément (G augmente).

Si $\Delta G = 0$: ($G=Cste$) le système est à l'état d'équilibre.

Pour une réaction chimique :



Si $\Delta G < 0$: la réaction a lieu dans le sens direct ; elle est spontanée

Si $\Delta G > 0$: la réaction a lieu dans le sens inverse.

Si $\Delta G = 0$: le système est à l'état d'équilibre la réaction a lieu dans les deux sens.

NB : l'enthalpie libre est appelé également « **potentiel thermodynamique** ».

Exemple :

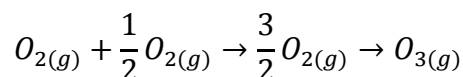
Calculer l'enthalpie libre standard de formation de l'ozone (O_3) à 298K à partir des valeurs données ci-dessous : $\Delta H^\circ_f(O_3) = 34 \text{ kcal.mol}^{-1}$

$$S^\circ(O_2)_g = 49 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$S^\circ(O_3)_g = 56.8 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Solution:

calcul de l'enthalpie libre standard (ΔG°) :



Par définition : $G=H-T.S$

Pour une variation : $\Delta G = \Delta H - \Delta(T.S)$

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

Etat standard : $T=298K = Cste \rightarrow \Delta T=0$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \text{ avec } \Delta S^\circ = S^\circ(O_3) - 3/2 S^\circ(O_2)$$

A.N: $\Delta S^\circ = 56.8 - (3/2) \cdot 49 = -16.7 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

$$\Delta H^\circ = 34 \text{ kcal.mol}^{-1} = 34 \cdot 10^3 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = 34 \cdot 10^3 - 298(-16.7) = 38976.6 \text{ cal.mol}^{-1}$$

Remarque: $\Delta G^\circ > 0 \rightarrow$ la réaction n'est pas spontanée sinon il n'existera plus d'oxygène dans l'atmosphère et tout se transformera en ozone.

IV. 3. L'énergie libre :

Pour une transformation isotherme s'effectuant à $V = \text{cste}$, on définit une fonction d'état notée « F » appelée « **Energie libre** » ou « **fonction de Helmholtz** » tel que :

$$F=U-TS$$

$$\text{Donc } dF=dU-TdS$$

$$\text{et } \Delta F=\Delta U-T\Delta S$$

De même :

Si $\Delta F < 0$: la transformation est spontanée (sens direct de la réaction)

Si $\Delta F > 0$: la transformation ne peut être spontanée (sens inverse de la réaction).

Si $\Delta F = 0$: le système est à l'équilibre.

Relation entre G et F :

On a :

$$F = U - TS, G = H - TS \text{ et } H = U + PV$$

$$\rightarrow G = U + PV - TS = U - TS + PV$$

$$\mathbf{G=F+PV}$$

Exemple :

Calculer la variation de l'énergie libre et l'enthalpie libre pour 2 moles de gaz parfait dues à la compression du gaz de 5.10^3 Pa à 1.10^4 Pa à la température 773K .

On donne : $R=2 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Solution :

1- calcule de ΔF :

Par définition : $F=U-TS$

Pour une variation $\Delta F=\Delta U-\Delta(TS)= \Delta U-T.\Delta S-S.\Delta T$

Transformation isotherme : $T=\text{Cste} \rightarrow dT=0$ donc $S.\Delta T=0$

et $\Delta U=0$ (1^{er} loi de joule)

donc $\Delta F=-T.\Delta S$

pour une transformation réversible isotherme

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T}$$

$$\Delta U = Q + W = 0 \Rightarrow \begin{cases} Q = -W = - \int -P_{ext} dV \\ P_{ext} = P_{int} = \frac{nRT}{V} \\ \Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{T} \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \end{cases}$$

$$T = Cste \Rightarrow P_1 V_1 = P_2 V_2 \rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$\Delta F = -nR \ln \frac{P_1}{P_2}$$

A.N : $P_1=5.10^3$ Pa $P_2=1.10^4$ Pa

$$\Delta F = -2 \times 2 \times 773 \ln \frac{5.10^3}{1.10^4} = 2143.2 \text{ cal}$$

2- calcul de ΔG :

Par définition $\Delta G = \Delta H - S \cdot \Delta T - T \cdot \Delta S$

Etat standard : $T=298K = Cste \rightarrow \Delta T=0$

et $\Delta H=0$ (2ème loi de joule)

$$\Delta G = - T \cdot \Delta S = \Delta F = 2143.2 \text{ cal}$$

IV. 4. Calcul de l'enthalpie libre et ses Variations

IV. 4.1. Transformation physique

Considérons une transformation physique d'un corps pur. Le signe de qui lui correspond dépend de $\Delta H - T\Delta S$; 04 cas sont possibles :

$\Delta H < 0$ $\Delta S > 0$	La transformation est exothermique avec une augmentation de l'entropie $\Rightarrow \Delta G < 0 \forall$ la température (la transformation est spontanée)
$\Delta H > 0$ $\Delta S < 0$	La transformation est endothermique avec une diminution de l'entropie $\Rightarrow \Delta G > 0 \forall$ la température (la transformation n'est pas spontanée)
$\Delta H < 0$ $\Delta S < 0$	La transformation est exothermique avec une diminution de l'entropie : Le signe de ΔG dépend aussi de la température : $\Rightarrow \Delta G < 0 \text{ si } : T < \frac{\Delta H}{\Delta S} = T_{critique}$

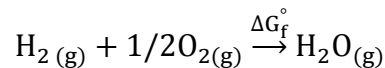
<p>$\Delta H > 0$</p> <p>$\Delta S > 0$</p>	<p>La transformation est endothermique avec une augmentation de l'entropie : Le signe de ΔG dépend de la température :</p> $\Rightarrow \Delta G < 0 \text{ si } : T > \frac{\Delta H}{\Delta S} = T_{\text{critique}}$
---	--

IV. 4.2. Les réactions chimiques

a) L'enthalpie libre standard de formation (ΔG_f°)

On appelle enthalpie libre standard de formation d'un composé (ΔG_f°), la variation d'enthalpie libre accompagnant la formation d'une mole de ce composé à partir de ses éléments constituants dans les conditions standards.

Exemple :

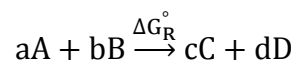


Pour un corps simple : $\Delta G_f^\circ = 0$

$$\Delta G_f^\circ(\text{O}_2) = \Delta G_f^\circ(\text{H}_2) = \Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 0$$

b) L'enthalpie libre d'une réaction chimique

Soit une réaction chimique s'effectuant à $P = \text{cste}$ et $T = \text{cste}$:



Par définition, l'enthalpie libre standard de la réaction est donné par :

$$\Delta G_R^\circ = \sum \Delta G_f^\circ(\text{produits}) - \sum \Delta G_f^\circ(\text{réactifs})$$

IV. 5. L'enthalpie libre molaire

IV. 5.1. Influence de la pression

La pression influence les gaz :

$$\text{On a : } G = H - TS = U + PV - TS$$

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

or : $dU = TdS - PdV$, d'où :

$$dG = T dS - P dV + P dV + V dP - T dS - S dT$$

$$dG = VdP - SdT$$

à T = cste on aura: $dG = V dP$ d'où pour une variation de pression de P_1 à P_2 :

$$\Delta G = \int_{p_1}^{P_2} V dP$$

$$\Delta G = G_T^{P_2} - G_T^{P_1} = \int_{p_1}^{P_2} V dP$$

Pour un gaz parfait :

$$\Delta G = G_T^{P_2} - G_T^{P_1} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$G_T^{P_2} = G_T^{P_1} + nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Dans les conditions standards, on définit l'enthalpie libre molaire standard à la température T noté G_T° et l'enthalpie libre molaire du gaz à la température T et à la pression P est donnée par l'expression :

$$G_T^P = G_T^\circ + nRT \ln \frac{P}{P_{atm}}$$

$$G_T^P = G_T^\circ + nRT \ln P$$

➤ Dans le cas d'un mélange gazeux supposé parfait : l'enthalpie libre molaire de chaque constituant i sous sa pression partielle P_i à la température T est donné par :

$$G_T^P(i) = G_T^\circ(i) + nRT \ln P_i$$

L'enthalpie libre total du mélange (G_{tot}) est donné par :

$$G_T^P(tot) = \sum n_i G_T^P(i)$$

IV. 5.2. Cas général. L'activité

Dans le cas où le système est constitué d'un mélange de phases liquides, solides et gaz, l'enthalpie libre molaire du constituant i est donnée par l'expression suivante :

$$G_T^p = G_T^\circ + RT \ln \frac{a_i}{a_0}$$

Le terme a présente l'activité du constituant i , et a_0 est l'activité dans les conditions standards.
L'activité chimique est définie par l'expression :

$$a_i = \gamma_i x_i$$

Avec :

γ_i : le coefficient d'activité, il est égale à 1 pour les systèmes parfaits ($\gamma_i=1$). x_i dépend de l'état physique du constituant :

- ❖ x_i = fraction molaire pour les solides et les liquides.
- ❖ x_i = pression partielle pour les gaz comme il a été déjà démontré ($x_i=P_i$).
- ❖ x_i = concentration molaire pour les solutions ioniques ($x_i=C_i$).

L'activité chimique dans les conditions standards est toujours égale à 1 quel que soit la phase ($a_i^\circ=1$). Ainsi, l'enthalpie libre molaire du constituant i sera donnée par l'expression :

$$G_T^p = G_T^\circ + RT \ln a_i$$

Dans ce cours on prend toujours l'approximation $a_i \approx x_i$ (c à d : $\gamma=1$ et les systèmes sont parfaits).

- Pour les solides : $x_i=1$ ($a_i=1$) d'où :

$$G_T^p(i) = G_T^\circ(i)$$

La pression n'a pas d'influence sur les solides

- Pour les liquides: $x_i=a_i$ d'où :

$$G_T^p(i) = G_T^\circ(i) + RT \ln x_i$$

- Pour les solutions ioniques : $a_i=C_i$ d'où :

$$G_T^p(i) = G_T^\circ(i) + RT \ln C_i$$

- Pour les gaz : $a_i=P_i$ d'où :

$$G_T^p(i) = G_T^\circ(i) + RT \ln P_i$$

➤ Pour le mélange :

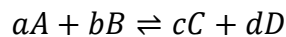
$$G_{tot} = \sum n_i G_i$$

IV. 6. Les équilibres chimiques :

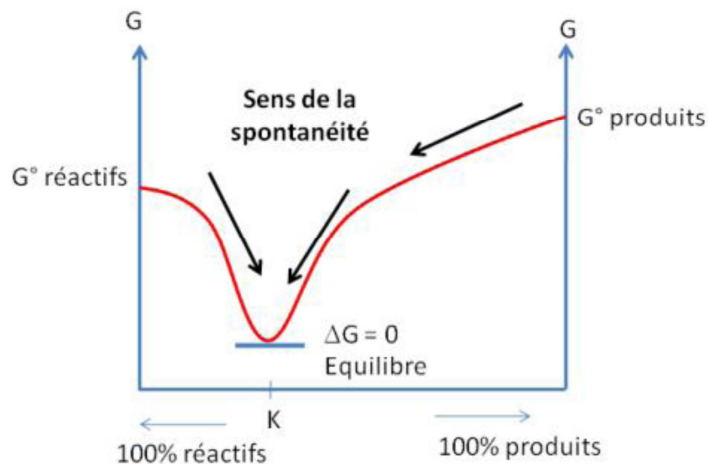
Un système chimique atteint un état d'équilibre lorsque sa composition ne varie plus. L'état d'équilibre ne signifie pas que le système est figé mais que les vitesses des réactions dans les sens direct et indirect sont identiques.

IV. 6.1 Condition de l'équilibre thermodynamique

Nous avons vu dans le chapitre précédant que les conditions d'évolution d'un système sont liées au signe de l'enthalpie libre ΔG (pour les transformations isobares) :



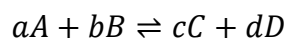
- Si $\Delta G < 0$: la réaction évolue dans le sens directe.
- Si $\Delta G > 0$ la réaction évolue dans le sens inverse.
- Le système est à l'état d'équilibre si $\Delta G = 0$: C à d que dans un état donné (T, P et composition définie), il n'y a pas de différence entre l'enthalpie libre des produits et celui des réactifs ($G_{produits} = G_{réactifs}$).



Evolution de l'enthalpie libre d'une réaction chimique

IV. 6.2. Loi d'équilibre, Constante d'équilibre

Soit un système fermé siège d'un équilibre chimique :



Au cours de cette réaction, l'activité et l'enthalpie libre des réactifs diminuent alors que ceux des produits augmentent. A l'instant t, la variation de l'enthalpie libre est donnée par:

$$\Delta G = G_{\text{produits}} - G_{\text{réactifs}} = [cG(C) + dG(D)] - [aG(A) + bG(B)]$$

Or, l'enthalpie molaire de chaque constituant est donné par:

$$G(i) = G^\circ(i) + RT \ln a_i$$

$$\Delta G = [c(G(C) + RT \ln a_C) + d(G(D) + RT \ln a_D)] - [a(G(A) + RT \ln a_A) + b(G(B) + RT \ln a_B)]$$

$$\Delta G = [c(G(C) + d(G(D)) - [a(G(A) + b(G(B))] + RT[(\ln a_C^c + \ln a_D^d) - (\ln a_A^a + \ln a_B^b)]$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

L'équilibre est atteint lorsque : $\Delta G = 0$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} = 0$$

$$K = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \text{ est appelé constant d'équilibre}$$

Cette relation représente la « loi d'équilibre » qu'on appelle également « loi d'action de masse » ou encore « loi de Guldberg et Waage ». Elle s'applique uniquement pour les systèmes fermés.

$$\text{donc } \Delta G^\circ + RT \ln K = 0$$

$$\text{donc } \Delta G^\circ = -RT \ln K \text{ ou } K = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}}$$

La constante K dépend de la température et des coefficients stœchiométriques, elle n'a ni dimension, ni unité.

IV. 6.3. Constante d'équilibre en phase gazeuse :

Dans ce cas, K est notée K_p et $a_i = P_i$ donc :

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

On peut également définir la constante K_c relative à la concentration :

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

IV. 6.4. Relation entre K_p et K_c :

$$\text{on a } PV = nRT \Rightarrow P = \frac{n}{V}RT = CRT$$

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

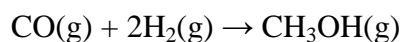
$$K_p = \frac{K_c \cdot (RT)^{c+d}}{(RT)^{a+b}} = K_c \cdot RT^{[(c+d)-(a+b)]}$$

On pose : $(c+d) - (a+b) = \Delta v$ on aura :

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta v}$$

Exemple :

Le méthanol est fabriqué par la réaction :



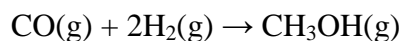
Une expérience à 309 °C et à pression constante $P=172,2$ bar a permis d'atteindre à l'équilibre la composition molaire suivante exprimée en fractions molaires : $x(\text{H}_2)= 0.629$; $x(\text{CO}) = 0.136$; $x(\text{CH}_3\text{OH}) = 0.235$.

-Exprimer la constante d'équilibre puis en déduire sa valeur à 309 °C.

-Déterminer ΔG°_{298K} de la réaction à 298 K (sous 1 bar). Justifier le signe de ΔS_r° .

-En déduire la constante d'équilibre à 298 K.

Détermination du constante d'équilibre K_p à 309°C :



Solution:

À 309°C la composition du mélange réactionnel, exprimée en fraction molaires, est:

$$x_{\text{H}_2} = 0,629; x_{\text{CO}} = 0,136; x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,235$$

$$K_p = \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{P_{\text{H}_2}^2 P_{\text{CO}}} = \frac{x_{\text{CH}_3\text{OH}} P_T}{(x_{\text{H}_2} P_T)^2 x_{\text{CO}} P_T} = \frac{x_{\text{CH}_3\text{OH}}}{x_{\text{H}_2}^2 x_{\text{CO}} P_T^2}$$

$$\text{A. N: } K_p = \frac{0,235}{0,629^2 \times 0,136 \times 172,2^2} = 1,47 \cdot 10^{-4}$$

$$\Delta G_{582}^0 = -RT \ln K_p = -8,32 \times 582 \ln 1,47 \cdot 10^{-4} = 53882,8 \text{ cal}$$

Détermination de l'enthalpie libre standard de la réaction à 298 K :

$$\Delta H_{298K}^0 = \sum \Delta H_f^0(\text{produits}) - \sum \Delta H_f^0(\text{réactifs})$$

$$\Delta H_{R,298K}^0 = \Delta H_f^0(\text{CH}_3\text{OH}) - \Delta H_f^0(\text{CO}) - 2\Delta H_f^0(\text{H}_2) = -201,2 + 110,5 = -90,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{R,298K}^0 &= S_f^0(\text{CH}_3\text{OH}) - S_f^0(\text{CO}) - 2S_f^0(\text{H}_2) = 238,0 - 197,9 - 2 \times 130,7 \\ &= -221,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H^0 - T\Delta S_{298}^0 = -90700 - 298 \times (-221,3) = -24752,6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Justification du signe de ΔS° .

L'entropie est une mesure du désordre : dans ce cas il y a une diminution flagrante du désordre, on passe de 3 moles de molécules gazeuses à une seule.

L'entropie des produits (état finale) est inférieure à l'entropie des réactifs (état initiale).

$$\Delta S^0 = S_F^0 - S_I^0 \quad S_F^0 < S_I^0 \Rightarrow \Delta S^0 < 0$$

En déduire la constante d'équilibre à 298 K.

$$K_p = e^{-\frac{\Delta G_{582}^0}{RT}} = e^{\frac{24752,6}{8,32 \times 298}} = e^{9,98} = 2,17 \cdot 10^4$$

4- Influence de la température et de la pression sur l'équilibre:

Principe de Le Chatelier :

Lorsque la température augmente, l'équilibre se déplace dans le sens endothermique.

Lorsque la pression diminue, l'équilibre se déplace vers l'augmentation du nombre de mole des constituants en phase gazeuse.

Influence de la température :

$\Delta H_{R,298K}^0$ est négative : la réaction est exothermique ; une augmentation de température favorise la réaction dans le sens inverse (droite vers la gauche).

Dans le cas de cet exercice, lorsque on augmente la température, par exemple de 298K à 582K, ΔG change de signe et par conséquent la réaction change de sens.

A 298K $\Delta G < 0$ donc la réaction est spontanée dans le sens directe (réaction exothermique).

A 582K $\Delta G > 0$ donc la réaction est spontanée dans le sens inverse (réaction endothermique)

Le principe de Le Chateleir est vérifié.

Influence de la pression :

La diminution de la pression totale déplace l'équilibre dans le sens indirecte puisque le nombre de mole passe de 3 mole de réactifs à 1 mole de produit.

IV. 6.5. Les facteurs d'équilibre

On appelle « facteur d'équilibre » tout paramètre intensif qui permet de décrire le système et dont la variation entraîne un déplacement ou une rupture de l'équilibre du système.

- On dit que l'équilibre est déplacé lorsque le même système constitue l'état initial et l'état final.
- On dit que l'équilibre est rompu lorsque l'état final du système est constitué par un nouveau système.

Toute modification d'un facteur d'équilibre (càd lorsqu'on exerce une perturbation) d'un système repose sur le « principe de modération » ou « principe de Le Chatelier ».

Principe de modération :

«Lorsqu'un système est en équilibre stable, toute modification d'un de ses facteurs d'équilibre doit provoquer un processus qui tend à s'opposer à cette modification».

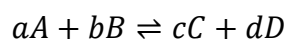
IV. 6.5.1. La température

L'effet de la température est gouvernée par la loi de Van't Hoff :

A pression constante: $\frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$ isobare de Van't Hoff

A volume constant: $\frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{\Delta U^\circ}{RT^2}$ isochore de Van't Hoff

Considérons un équilibre chimique isobare effectué à une température T_1 :



Comment évolue le système lorsqu'on varie la température (de T_1 à T_2) ?

En appliquant l'isobare de Van't Hoff , on aura :

$$d \ln K = \frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{dT}{T^2} \Rightarrow \int_{K_1}^{K_2} d \ln K = \frac{\Delta H^\circ}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

Avec: K_1 la constante d'équilibre à T_1 et K_2 la constante d'équilibre à T_2 .

$$\Rightarrow \ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right]$$

Ainsi, on obtient les combinaisons suivantes :

ΔH°_R	$T_2 > T_1$ (T augmente)	$T_2 < T_1$ (T diminue)
<0	$K_2 < K_1$ Déplacement vers la gauche Sens 2 ←	$K_2 > K_1$ Déplacement vers la droite Sens 1 →
>0	$K_2 > K_1$ Déplacement vers la droite Sens 1 →	$K_2 < K_1$ Déplacement vers la gauche Sens 2 ←
=0	La T n'est pas un facteur d'équilibre	

On conclue que:

- Une augmentation de la température entraîne un déplacement de l'équilibre dans le sens où la réaction est endothermique.
- Une diminution de la température entraîne un déplacement de l'équilibre dans le sens où la réaction est exothermique.

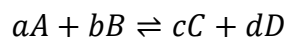
IV. 6.5.2. La pression

❖ Loi de Le Chatelier :

Une augmentation de la pression entraîne un déplacement ou une rupture de l'équilibre dans le sens qui provoque une diminution du volume du système : c à d diminution du nombre de moles gazeux. De même une diminution de la pression entraîne un déplacement ou une rupture de l'équilibre dans le sens où il y a une augmentation du volume du système ; c à d : une augmentation du nombre de moles gazeux.

Démonstration:

Considérons un équilibre chimique isotherme :



Il a été démontré dans le chapitre précédant que :

$$dG = VdP \rightarrow d(\Delta G) = \Delta VdP$$

Si $\Delta V < 0$ et $dP > 0 \Rightarrow d(\Delta G) < 0 \Rightarrow$ déplacement de l'équilibre dans le sens (1 →)

Si $\Delta V > 0$ et $dP < 0 \Rightarrow d(\Delta G) > 0 \Rightarrow$ déplacement de l'équilibre dans le sens (2 ←)

NB : Si : $\Delta V = 0$ (ou $\Delta n = 0$), la pression n'est pas un facteur d'équilibre.

IV. 6.5.3. La composition

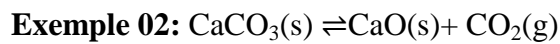
L'augmentation de la quantité d'un constituant d'un système fermé en équilibre à T=cste, entraîne un déplacement (ou une rupture) de l'équilibre dans le sens de la réaction qui provoque une diminution de cette quantité et vice-versa.

Dans ce cas, il ne s'agit pas de la quantité totale de la matière (variable extensive) mais il s'agit de l'activité du constituant c à d : fraction molaire, pression partielle et concentration.



Si on augmente la concentration de l'alcool \Rightarrow déplacement de l'équilibre dans le sens (1 \rightarrow).

Si on diminue la concentration de l'ester \Rightarrow déplacement de l'équilibre dans le sens (2 \leftarrow).



Si on introduit une quantité de $CaCO_3$ ou $CaO \Rightarrow$ l'équilibre ne se déplace pas (asolide = 1)

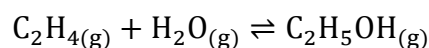
❖ Cas particuliers : Introduction d'un gaz inerte

1) Un ajout isotherme et isochore d'un constituant gazeux inactif ne déplace pas l'équilibre chimique.

2) Un ajout isotherme et isobare d'un constituant gazeux inactif déplace l'équilibre dans le sens d'une augmentation de la quantité de gaz.

Exemple :

- Calculer la variation d'enthalpie libre de la réaction :



Pour : $P(C_2H_5OH)=2$ atm et $P(C_2H_4)=P(H_2O)=2.5$ atm

- Dans quel sens la réaction est-elle thermodynamiquement possible si les pressions partielles des réactifs et du produit sont chacune de 2 atm ?

- Si les pressions partielles de C_2H_4 et de C_2H_5OH sont fixées respectivement à 1 atm et 2 atm ; quelle est la valeur de $P(H_2O)$ quand $\Delta G=0$.

- Dans quel sens faut-il faire varier $P(H_2O)$ pour que ΔG devienne : soit négatif, soit positif ?

Données: $\Delta G^\circ=1.95$ kcal (pour la réaction) $R=2$ cal.K⁻¹.mol⁻¹

Solution :

1- Sens de la réaction :

Appliquons $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K_p$

$$K_p = \frac{P_{C_2H_5OH}}{P_{H_2O} \cdot P_{C_2H_4}}$$

A.N:

$$K_p = \frac{2}{0.25 \times 0.25} = 32$$

$$\Delta G = -1.95 \cdot 10^3 + 2 \times 298 \ln 32 = 115.58 \text{ cal}$$

La réaction est possible dans le sens 2(←)

2- Sens de la réaction avec P=2 atm

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K'_p$$

$$K'_p = \frac{2}{2 \times 2} = 0.5$$

A.N:

$$\Delta G = -1.95 \cdot 10^3 + 2 \times 298 \ln 0.5 = -2363.12 \text{ cal}$$

Dans ce cas : $\Delta G < 0$ La réaction est dans le sens 1 →

3- Valeur de la pression (P(H₂O)) :

Appliquons $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K_p$

$$K_p = \frac{P_{C_2H_5OH}}{P_{H_2O} \cdot P_{C_2H_4}} = \frac{2}{1 \times P_{H_2O}}$$

A l'équilibre $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{2}{1 \times P_{H_2O}} = 0$

$$\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\ln \frac{2}{P_{H_2O}} \Rightarrow \frac{2}{P_{H_2O}} = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right)$$

$$P_{H_2O} = \frac{2}{\exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right)}$$

A.N: $\Delta G^\circ = -1.95 \text{ kcal}$; $R = 2 \text{ cal/K.mol}$; $T = 298 \text{ K}$

$$P_{H_2O} = \frac{2}{\exp\left(\frac{-1.95 \cdot 10^3}{2 \times 298}\right)} = 0.076 \text{ atm}$$

4- Sens de variation de P(H₂O):

$$P_{H_2O} = 0.076 \text{ atm} \Rightarrow \Delta G = 0 \Rightarrow \text{équilibre}$$

$$P_{H_2O} > 0.076 \text{ atm} \Rightarrow \Delta G < 0 \Rightarrow (\text{sens 1} \rightarrow)$$

$$P_{H_2O} < 0.076 \text{ atm} \Rightarrow \Delta G > 0 \Rightarrow (\text{sens } 2 \leftarrow)$$

Références Bibliographiques

1. H.B. Callen, THERMODYNAMICS, Cours, Edition John Wiley and Sons, 1960
2. C. LHUILLIER, J. ROUS, Introduction à la thermodynamique, Edition Dunod
3. R. CLERAC, C. COULON, P. GOYER, S. LE BOITEUX et C. RIVENC, THERMODYNAMICS, Cours et travaux dirigés de thermodynamique, Université Bordeaux 1, 2003
4. O. PERROT, COURS DE THERMODYNAMIQUE, I.U.T. de Saint-Omer Dunkerque, 2011
5. C. COULON, S. LE BOITEUX et P. SEGONDS, THERMODYNAMIQUE PHYSIQUE Cours et exercices avec solutions, Edition DUNOD