THERMODYNAMIQUE & EQUILIBRES CHIMIQUES

1ère Année Tronc Commun

Allal Farida

Avant- propos

La thermodynamique chimique permet d'évaluer les énergies échangées entre un système et son environnement extérieur lorsqu'il est soumis à une transformation ou un changement d'état. C'est la science qui gouverne ces échanges, qui nous renseigne sur la spontanéité des réactions chimiques, le sens de leur déplacement ainsi que leur n accompagnant les changements d'état et les réactions chimiques ainsi que leur nature endothermique ou exothermique.

Ce polycopié de cours intitulé « Thermodynamique & équilibres chimiques » est destiné aux étudiants du tronc commun : SNV, agronomie, études médicales et études pharmaceutiques. Il porte sur la compréhension des échanges d'énergie entre un système thermodynamique fermé, siège d'une transformation et le milieu extérieur. Il comporte cinq chapitres.

Le premier chapitre porte sur les notions de bases de la thermodynamique, comme les signes et les conventions des différentes formes d'énergie, les différents types de systèmes, les variables d'état, les fonctions d'état. Les transformations réversibles et irréversibles sont aussi présentées dans ce chapitre.

Au chapitre 2, nous présentons le 1^{er} principe de la thermodynamique ainsi que son énoncé.

Le chapitre 3 illustre l'application du 1^{er} principe à la chimie.

Le chapitre 4 présente le $2^{ème}$ et le $3^{ème}$ principe de la thermodynamique. Le chapitre 5 traite les équilibres chimiques. Enfin, nous appuyons ce polycopié par une série d'exercices corrigés, soigneusement choisis pour l'illustration des différents aspects de la Thermodynamique et la présentation de niveaux de difficultés variés. Les solutions des exercices sont données pour permettre à l'étudiant de s'auto-évaluer.

Table des matières

Chapitre I : Définitions et Conventions en Thermodynamique

I.1. Introduction

La thermodynamique permet d'étudier les échanges d'énergie entre un système et le milieu extérieur et, en particulier, les transformations de l'énergie calorifique en toute autre forme d'énergie. Elle joue un rôle important en industrie chimique, car elle permet d'étudier la thermodynamique et la cinétique des réactions chimiques.

La thermodynamique se divise en deux catégories : la thermodynamique macroscopique dite classique et la thermodynamique microscopique ou statistique.

La thermodynamique classique se base sur l'étude de l'influence des propriétés macroscopiques de la matière comme, la pression, la température, le volume, la concentration, la fraction molaire, sur les systèmes thermodynamiques. Elle repose sur trois principes établis à partir de données expérimentales. Quant à la thermodynamique statistique : elle a pour but la recherche d'un modèle microscopique permettant d'expliquer les phénomènes chimiques ou physiques complexes observés.

I.2. Définitions et conventions

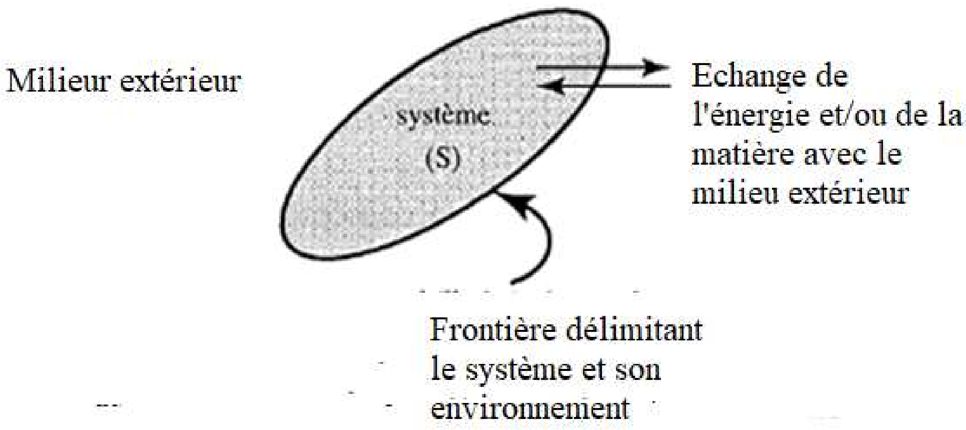
I.2.1.Système et milieu extérieur

I.2.1.1. Définition d'un système

On appelle système, une partie de l'univers, siège d'une transformation et délimité du milieu extérieur par une frontière (réelle ou fictive)

En thermodynamique, l'univers doit être divisé en deux parties : le ***système*** qui constitue le siège des études théoriques et expérimentales, le ***milieu extérieur*** qui constitue le reste de l'univers.

La thermodynamique étudie es échanges d'énergie entre le système et le milieu extérieur (Figure 1).



Système, environnement extérieur et univers

I.2.1.2.Types des systèmes

La thermodynamique classique ou macroscopique étudie les transformations qu'un système peut subir, quand il échange du travail et de la chaleur ainsi que de la matière avec le milieu extérieur.

Lorsque le système échange de la matière avec son environnement, il est dit ***ouvert*** ; si, par contre, tout échange de matière est impossible ou interdit, le système est ***fermé***. Si enfin tout échange de matière et d'énergie est impossible, le système est ***isolé***.

Il est indispensable de décrire parfaitement le système étudié :

I.2.1.3. Constituants d'un système

Un système peut être décrit par un ensemble d'espèces chimiques le constituant par la connaissance de leurs propriétés physiques et leur composition chimique.

I.2.2. Différentes formes de l'énergie et Unités et Conventions de signe utilisées

L'énergie échangée entre un système et le milieu extérieur peut être de différentes formes, on distingue : l'**énergie mécanique, éolienne, solaire, hydrique, calorifique, énergie rayonnante.** Ces différentes formes ont la caractéristique de se transformer directement ou indirectement, les unes dans les autres.

Les transformations faisant l'objet des différentes transformations considérées dans ce qui suit feront intervenir deux formes d'énergie, il s'agit de ***l'énergie calorifique*** ou ***chaleur***, symbolisée par Q, et de ***l'énergie mécanique*** ou ***travail***, symbolisée par W ; ces transformations sont appelées **transformations thermomécaniques.**

L'unité du travail dans le système MKSA, est le joule.

L'unité la mieux adaptée pour l'énergie calorifique est la calorie qui se définit par la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température de 1g d'eau de 14,5°C à 15,5°C ; elle est égale à 4,18 joules.

I.2.3. Conventions de signes utilisées lors des échanges d'énergie entre un système et son environnement extérieur

Lorsqu'un système reçoit de l'énergie du milieu extérieur, elle est affectée de signe (+), Lorsqu'un système cède de l'énergie au milieu extérieur, elle est affectée de signe (-).

Si Q et W sont supérieurs à zéro, le système gagne de l'énergie calorifique et mécanique du milieu extérieur.

Si Q et W sont inférieurs à zéro, le système perd de l'énergie calorifique et mécanique.

La figure 2 montre les différents cas d'échanges d'énergie entre un système et le milieu extérieur

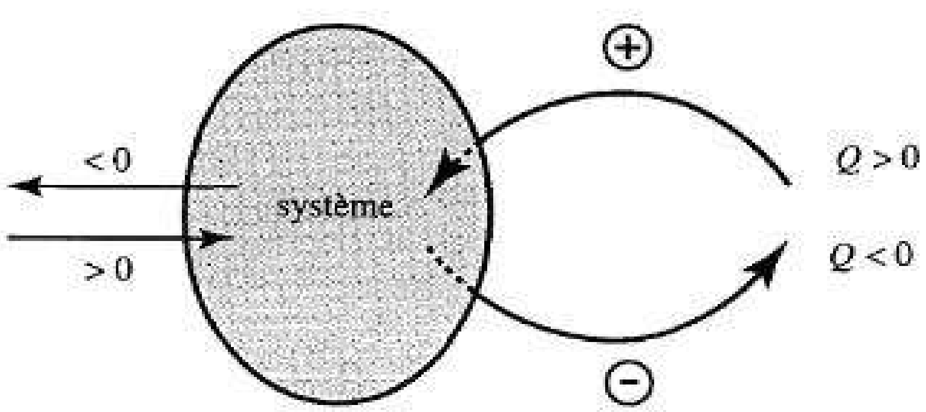


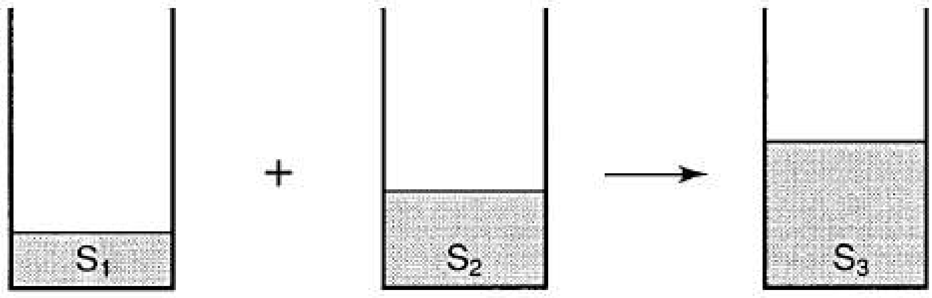
Figure 2 : Conventions de signe lors des échanges d'énergies entre un système et le milieu extérieur

I.2.4. État d'un système

Un système thermodynamique se décrit en connaissant un certain nombre de grandeurs comme la température, la pression, le volume, la composition chimique, dites ***variables d'état***. On distingue les variables d'état extensives et les variables d'état intensives.

- Les variables extensives : elles sont additives, proportionnelles à la quantité de matière du système comme, le volume, la masse, le nombre de moles etc..

Exemple : Soit une solution d'un litre de HCL (1N) à 25°C, on lui ajoute 2 litres de HCl (1N) à 25°C. Le volume final est de 3 litres, c'est la somme des deux volumes des deux solutions de HCl.



- Les variables intensives : elles sont indépendantes de la quantité de matière comme la température, la pression, la composition, la concentration etc…).

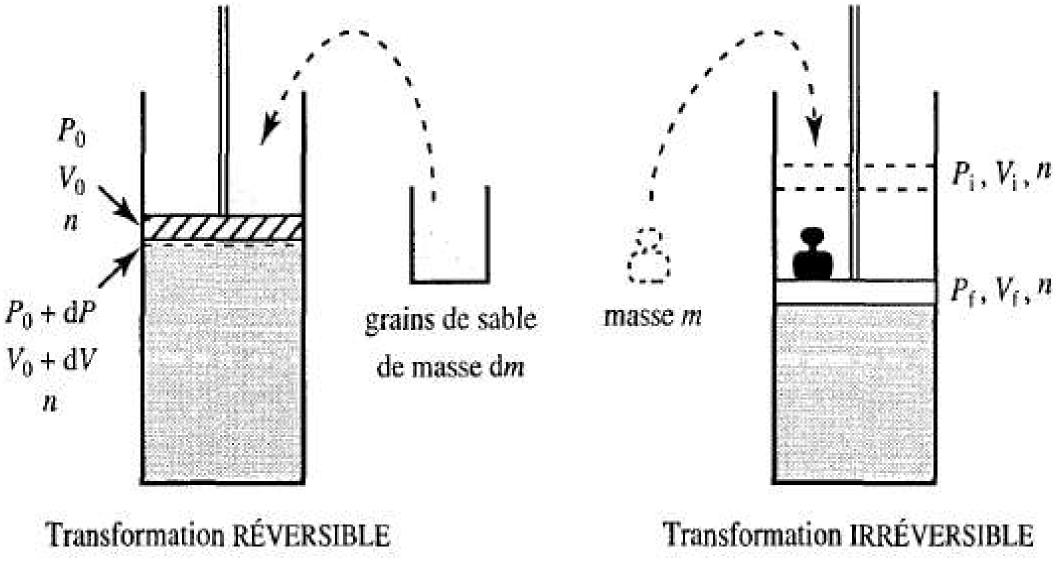
I.2.5. État d'équilibre

Un équilibre thermodynamique est atteint lorsque les variables d'état du système restent constantes. Si en tout point du système, la température, la pression et la composition restent constantes en fonction du temps, le système est en équilibres mécanique, thermique et chimique

I.3. Transformation d'un système

I.3.1.Transformation réversible. Transformation irréversible

Lorsqu'un système subit une transformation, la valeur d'au moins une des variables d'état change et, un nouvel état d'équilibre est atteint et il se caractérise par conséquent, par de nouvelles valeurs de variables d'état.



I.3.1.1.Transformation réversible

Si le système passe infinitésimale d'un état d'équilibre à un autre par le passage d'une succession d'états d'équilibre, la transformation est réversible, elle est caractérisée par des variations infinitésimales des variables d'état entre deux états d'équilibres successives. D'autre part, à chaque instant, les variables d'état du système ne diffèrent de celles du milieu extérieur que de quantités également infinitésimales.

I.3.1.2. Transformation irréversible

Si, par contre les variables d'état changent brusquement d'un état d'équilibre à un autre état d'équilibre, la transformation est alors irréversible.

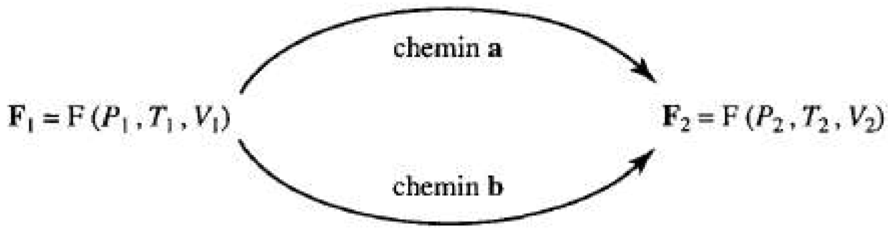
Cas particuliers importants :

- **Cycle thermodynamique :**

Lorsqu'un système subit une succession de transformations qui le ramènent à son état initial, on dit alors qu'il a parcouru un cycle thermodynamique.

I.4. Fonction d'état

Une fonction F (P, V, T) ne dépend pas de la transformation (chemin suivi) qu'un système peut subir, elle est fonction uniquement des variables d'état. Une telle fonction est appelée fonction d'état.



<u>Exemple :</u>

On considère un système thermodynamique formé d'une mole de gaz parfait contenu dans un récipient fermé, siège d'une transformation et décrit à l'aide de deux variables d'état indépendantes, dont le choix des couples de ces dernières est récapitulé dans le tableau ci-dessous :

Variables	$\longrightarrow$	Fonctions
P, T	$\longrightarrow$	V= V(P,T)
V, T	$\longrightarrow$	P=P(P,V)
P,V	$\longrightarrow$	T=T(P,V)

<u>Il est nécessaire lors d'une étude thermodynamique de mettre en évidence le choix des variables.</u>

I.4.1. Traitement mathématique de F(x,y)

Lorsqu'un système subit une transformation infiniment petite, dF est une différentielle totale exacte, donnée par l'expression :

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

Les propriétés caractéristiques d'une différentielle totale exacte sont les suivantes :

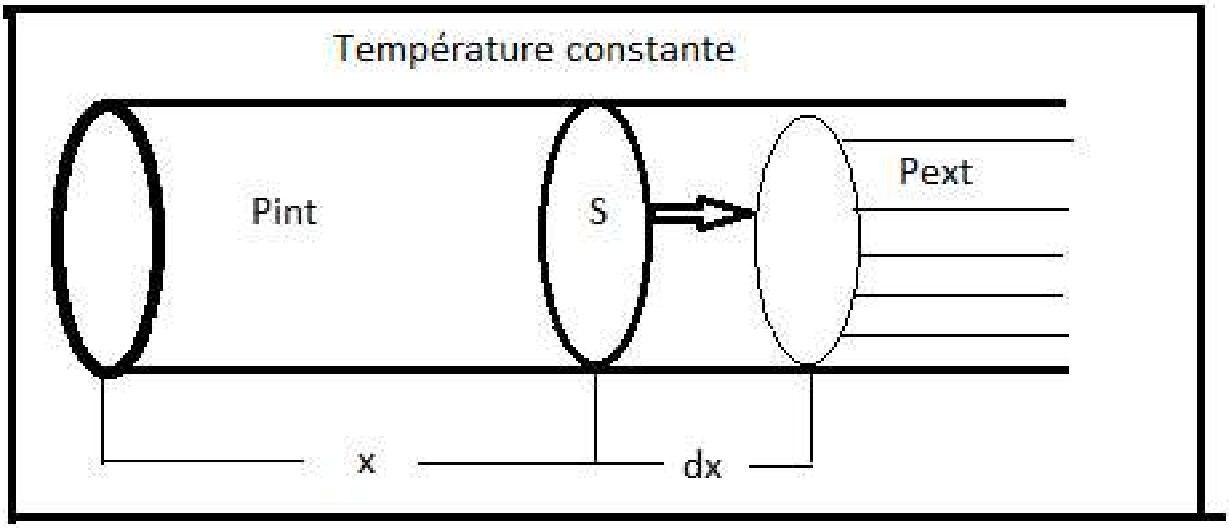
$$\int_{Etat1(x_1,y_1}^{Etat2(x_2,y_2} dF\,(x,y) = F[Etat2(x_2,y_2)] - [F(x_1,y_1)]$$

Pour un cycle thermodynamique fermé :

$$\int dF(x,y) = F(Etat1) - F(Etat\ 1) = 0$$

Et enfin : $\frac{d}{dy}\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right) = \frac{d}{dx}\left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)$

Considérons, un système constitué d'un gaz parfait contenue dans un cylindre fermé par un piston, l'ensemble étant placé dans un thermostat de façon à ce que toutes les transformations effectuées aient lieu à température constante. Le fond du cylindre et les parois forment une frontière fixe avec le milieu extérieur, le piston de section s constitue une frontière mobile. La position du piston dans l'état 1, est repérée par son abscisse x par rapport au fond du cylindre (figure 1).



Travail d'un gaz parfait lors d'une transformation thermomécanique isotherme

Dans l'état 2, le piston a subi un déplacement infiniment petit dx et son abscisse est x + dx. Le travail δW, échangé lors du passage de l'état 1 à l'état 2, est alors

$$\boldsymbol{\delta W = P_{ext} S dx}$$

Or : $Sdx = dV$ variation de volume du système

Donc : $$\boldsymbol{\delta W = P_{ext} dV}$$

Si l'on respecte les conventions de signe adoptées précédemment, δW est positif si le système a reçu du travail et négatif s'il a cédé du travail. Dans le cas de notre exemple on a :

$$x < x + dx$$

D'où dV est positif : le système a subi un accroissement de volume. Lors de cet accroissement, il a cédé du travail ; δW est donc doit être négatif et nous écrivons :

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

Dans le cas où dV est négatif, il y a diminution de volume, le système reçoit du travail et la relation :

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

traduit une valeur positive de δW.

Pour une transformation finie, symbolisée par A, le travail W_A est donné par l'expression :

$$W_A = -\int_A P_{ext}\, dV$$

Dans le cas où la transformation peut être effectuée de façon irréversible, on a alors :

$$W_{irr} = -P_{atm}\int_1^2 dV = -P_{atm}\,(V_2 - V_1)$$

Dans le cas où la **transformation est réversible** :

$$P_{ext} = P_{gaz}$$

Puisque le gaz est parfait

$P_{gaz}V = nRT$ d'où $P_{gaz} = \frac{nRT}{V}$

Le travail $W_{rév}$ sera alors égal à :

$$W_{rév} = -\int_1^2 P_{ext}\, dV$$

$$W_{rév} = -\int_1^2 nRT\frac{dV}{V}$$

$$W_{rév} = -nRTLn\frac{V_2}{V_1}$$

W dépend de la transformation envisagée, ce n'est pas donc une fonction d'état.

I.5. Degré de liberté

C'est le nombre minimum de grandeurs d'état nécessaires à la description de cette transformation. C'est aussi le nombre maximum de grandeurs d'état indépendantes.

I.6. Phases

On appelle phase l'ensemble des portions homogènes ayant les mêmes propriétés quelles que soient leurs situations respectives.

Remarque :

Une phase est par définition homogène, en particulier elle a une composition chimique bien déterminée.

Les propriétés caractéristiques d'une phase doivent être indépendantes de l'étendue de cette phase. Pour les grandeurs extensives on est amené à définir les grandeurs spécifiques correspondantes, c'est-à-dire les valeurs de ces grandeurs rapportées à une fraction de phase de référence définie par son volume, sa masse ou correspondant à une mole.

Exemple :

Masse volumique : $g.l^{-1}$, $g.cm^{-3}$, $kg.m^{-3}$

Volume massique : cm^3g^{-1}, $l.\ g^{-1}$, m^3kg^{-1}

Masse molaire : $g.mol^{-1}$, $kg.mol^{-1}$

Volume molaire : $l.mol^{-1}$, $m^3.mol^{-1}$

I.7. Rappel sur les unités

Volume : $1m^3=10^3$ l (litre)= 10^3 cc (1cc=$1cm^3$=1ml)

Pression : l'unité internationale est le Pascal (Pa) ; 1 atm = 1,013 *10^5 Pa ; 1bar = 10^5 Pa

Energie : l'unité internationale d'énergie est le joule (J) ; Calorie (1cal=4,18 joules)

Température : en °C (degré Celcius) ou Kelvin : 1K=1°C+273,15

Chapitre II : Premier Principe de la Thermodynamique

II.1. Introduction

Supposons un système fermé subissant une transformation d'un état initial 1 à un état final 2. Au cours de cette transformation, il échange avec le milieu extérieur une énergie calorifique Q et une énergie mécanique W.

Dans le premier principe, la somme algébrique W + Q, reste constante, quel que soit le type de transformation. Cette énergie ne peut être ni créée ni détruite ; elle correspond à la variation de l'énergie totale du système, appelée énergie interne U. Ce principe est exprimé par la relation suivante :

$$\boldsymbol{\Delta U = W + Q = Cte}$$

Où ΔU : la variation d'énergie interne du système au cours de la transformation.

ΔU d'un système passant d'un état 1 à un état 2 est égale à la somme algébrique de toutes les énergies échangées avec le milieu extérieur au cours de cette transformation.

L'énergie interne U d'un système dans un état déterminé ne dépende que de l'état du système. ΔU est égale à :

$$\boldsymbol{\Delta U = U_2 - U_1}$$

Si deux processus A et B sont utilisés pour transformer le système qui passe d'un état 1 à un état 2 et si W_A, Q_A et W_B, Q_B, sont les énergies échangées respectivement au cours des processus A et B, on a :

$$\boldsymbol{\Delta U = U_2 - U_1 = W_A + Q_A = W_B + Q_B}$$

Notons que cette égalité : $W_A + Q_A = W_B + Q_B$ n'entraine pas obligatoirement que : $W_A = W_B$ et $Q_A = Q_B$

En effet, W et Q ne sont pas des fonctions d'état car les valeurs de W et

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

ΔU d'une transformation finie est donnée par l'expression :

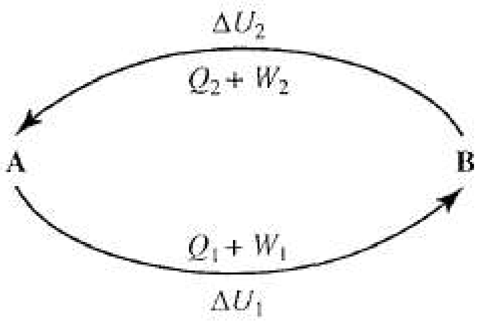
$$\Delta U = \int_1^2 dU = \int_1^2 \delta W + \int_1^2 \delta Q$$

II.2. Cas particuliers

1) Pour un cycle thermodynamique :

$$\Delta U = U_1 - U_1 = 0$$

$$W+Q=0$$



2) Pour un système thermodynamiquement isolé et siège de transformations le conduisant à un état final, nous avons dans ce cas : W=0 ; Q=0 donc ΔU=0.

II.3. Transformations thermomécaniques

Considérons un système dans un état d'équilibre donné, parfaitement connu. Si ce dernier subit une transformation, l'état final peut être déterminé en connaissant la transformation effectuée.

Transformations Thermomécaniques	
Transformation	**Signification**
Isotherme	Transformation à (**T=cte)**
Isobare	Transformation à **(P=cte)**
Isochore	Transformation à **(V=cte)**
Adiabatique	Transformation sans échange de chaleur avec l'extérieur **(Q=0)**

II.3.1. Transformation thermomécanique effectuée à volume contant

D'après le premier principe :

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

A volume constant :

$$\delta W = -P_{ext} dV = 0$$

D'où :

$$dU = \delta Q$$

On a alors : $\Delta U = \int dU = \int \delta Q = Q_V$

Q_V est l'énergie calorifique échangée à volume constant.

II.3.2. Transformation thermomécanique effectuée à pression constante. Fonction enthalpie

Soit une transformation thermomécanique faite sous la pression atmosphérique. Dans l'état initial, le système a, une masse m, une pression P, une température T et un volume V_1. Dans l'état final, il est caractérisé par une masse m (système fermé), une pression P, une température T_2 et un volume V_2. ΔU du système vaut donc :

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

Q_P représente la valeur de la chaleur échangée à pression constante.

Pour une telle transformation :

$$W = -P(V_2 - V_1)$$

D'où :

$$U_2 - U_1 = Q_P - P(V_2 - V_1)$$

On a alors :

$$Q_P = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

La fonction U+PV, symbolisée par H, est la fonction enthalpie. C'est une fonction d'état qui a la dimension d'une énergie.

$$Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H$$

Q_P est l'énergie calorifique échangée à P= Cte.

Dans le cas où la pression est variable, la variation d'enthalpie s'écrirait :

$$\Delta H = H_2 - H_1 = (U_2 + P_2V_2) - (U_1 + P_1V_1)$$

P_1 et P_2 étant respectivement la pression pour les états 1 et 2.

Convention de signe

Toute grandeur reçue par le système sera positive. Toute quantité cédée par le système sera négative.

Un bilan sera un nombre algébrique : le signe indiquera le sens de l'échange et la valeur absolue indiquera la quantité mise en jeu.

III.1. Chaleur de mélange

III.1.1. Chaleur de réaction à volume constant Q_V

Soit la réaction chimique :

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

A volume constant, la réaction ci-dessous échange de l'énergie calorifique Q_V.

Q_V correspond à ΔU entre l'état initial et l'état final : elle devient donc une fonction d'état à V constant.

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_V$$

$Q_V > 0$, la réaction est endothermique, le système reçoit de l'énergie calorifique, l'énergie interne des réactifs (A et B) est inférieure à l'énergie interne des produits (C et D).

$Q_V < 0$, la réaction est exothermique, le système cède de l'énergie calorifique, l'énergie interne des réactifs (A et B) est supérieure à l'énergie interne des produits (C et D).

III.1.2. Chaleur de réaction à pression constante Q_P

Q_P est égale à la variation d'enthalpie ΔH qui accompagne la réaction :

$$Q_P = \Delta H$$

Cela entraîne que Q_P soit une fonction d'état.

$Q_P > 0$, la réaction est endothermique, le système reçoit de l'enthalpie du milieu extérieur, l'enthalpie des réactifs (A et B) est inférieure à l'enthalpie des produits (C et D).

$Q_P < 0$, la réaction est exothermique, le système cède de l'enthalpie à son environnement extérieur : H_1 des réactifs (A et B) est supérieure à H_2 des produits (C et D).

III.2. État standard

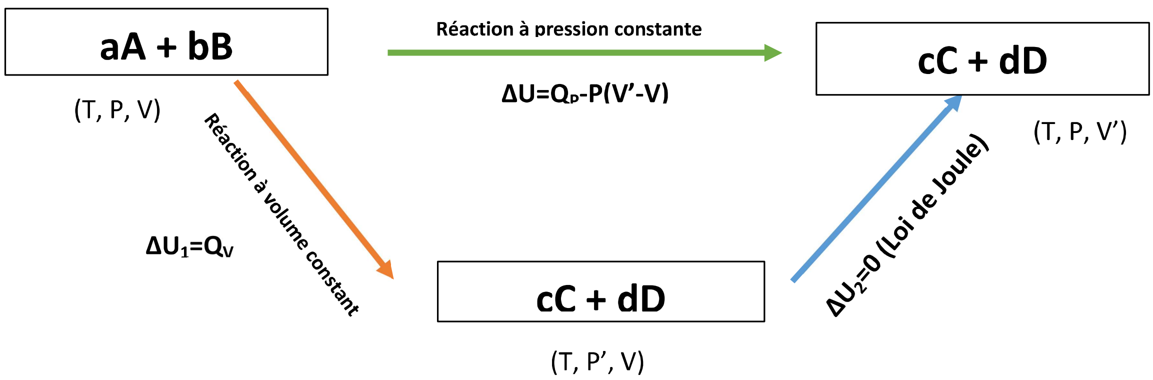
C'est l'état physique le plus stable que peut avoir un corps pur dans les conditions standards (P= 1 atm, et T égale le plus souvent 298 K). Lorsque le corps est solide, l'état standard, à 298 K par exemple, sera représenté par la forme cristalline la plus stable existant à cette température sous une pression de 1 atmosphère. Dans le cas du carbone, l'état standard à 298 K, est représenté par le graphite.

III.3. Relation entre Q_V et Q_P

Soit la réaction ci-dessous, qui s'effectue entre des gaz parfaits à T constante selon le schéma suivant :.

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

-



<u>L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de sa température (effet joule).</u>

D'après le 1er principe de la thermodynamique, nous avons:

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2$$

Donc : $Q_P - P(V' - V) = Q_V + 0 = Q_V$

La réaction s'effectue entre gaz parfaits. On sait que :

$$PV' = (c + d)RT$$

$$PV = (a + b)RT$$

D'où

$$Q_P = Q_V + [(c + d) - (a + b)]RT$$

Ce qui peut s'écrire :

$$Q_P = Q_V + \Delta nRT$$

Où Δn représente la différence entre le nombre de moles de produits gazeux formés et le nombre de moles de réactifs gazeux ; R est la constante des gaz parfaits et T est la température à laquelle on considère les réactifs et les produits.

III.4. Variation des chaleurs de réaction en fonction de T

III.4.1. Capacité calorifique molaire à pression et volume constants

C_V, est l'énergie calorifique qu'une mole d'un corps pur nécessite, pour que sa température augmente de 1K. L'énergie calorifique Q_V est égale à :

$$Q_V = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

D'où : $C_V = \frac{\partial Q_V}{\partial T}$

La capacité calorifique molaire peut s'exprimer par une fonction de la température de la forme :

$$C_V = a + bT + cT^2$$

a, b, c, étant des constantes caractéristiques du corps pur et de l'intervalle de température considéré. Dans ces conditions, la valeur de l'énergie calorifique Q_V est :

$$Q_V = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = \int_{T_1}^{T_2} a dT + \int_{T_1}^{T_2} bT dt + \int_{T_1}^{T_2} cT^2\, dT$$

$$Q_V = a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3}(T_2^3 - T_1^3)$$

Si C_V est constante dans l'intervalle de température (T1, T2), on aura :

$$Q_V = C_V(T_2 - T_1)$$

Le tableau ci-dessous rassemble quelques valeurs des capacités calorifiques molaires à volume constant, C_V de quelques corps purs (gaz) :

Gaz	**Ar**	**He**	**N_2**	**H_2**	**O_2**	**NH_3**	**CO_2**	**CH_4**	**C_2H_2**
C_V cal/mol.K	**2,98**	**2,98**	**4,95**	**4,88**	**5,04**	**6,65**	**6,80**	**6,50**	**8,20**

C_P, est l'énergie calorifique qu'une mole d'un corps pur nécessite, pour que sa température augmente de 1K à pression constante. L'énergie calorifique Q_P est égale à :

$$Q_P = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT$$

d'où : $C_P = \frac{\partial Q_P}{\partial T}$

La capacité calorifique molaire peut s'exprimer par une fonction de la température de la forme :

$$C_P = a + bT + cT^2$$

a, b, c, étant des constantes caractéristiques du corps pur et de l'intervalle de température considéré. Dans ces conditions, la valeur de l'énergie calorifique Q_P est :

$$Q_P = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT = \int_{T_1}^{T_2} a dT + \int_{T_1}^{T_2} bT dt + \int_{T_1}^{T_2} cT^2\, dT$$

$$Q_P = a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}\left(T_2^2 - T_1^2\right) + \frac{c}{3}\left(T_2^3 - T_1^3\right)$$

Si la capacité calorifique molaire C_P peut être considérée comme constante dans l'intervalle de température (T_1, T_2), on aura :

$$Q_P = C_P(T_2 - T_1)$$

III.4.2. Relation entre C_P et C_V

Soit une mole de gaz parfait :

Par définition **H=U+PV**, or **PV=RT** d'où **H=U+PV**

Puisque U n'est fonction que de la température, il en va de même pour H

En dérivant par rapport à la température, on aura :

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{d(PV)}{dT}$$

Et $\left(\frac{dH}{dT}\right)_P = \frac{dH}{dT} = C_P$; $\left(\frac{dU}{dY}\right)_V = \frac{dU}{dT} = C_V$; $\frac{d(PV)}{dT} = \frac{dRT}{dT} = R$

D'où **C_P=$C_V + R$ (relation de Mayer)**

Le rapport des capacités calorifique : $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$

Gaz monoatomique (exemple : Ar, Ne, etc….) : $C_V = \frac{3}{2}R$; $C_P = \frac{5}{2}R$

Gaz diatomique (exemple : H_2, O_2, Cl_2, etc.…) $\boldsymbol{C_V = \frac{5}{2}R;\ C_P = \frac{7}{2}R}$

R est la constante des gaz parfaits :

R=0,082 atm.l.K^{-1}.mol^{-1} = 8,314 J.K^{-1}.mol^{-1} = 2 cal.K^{-1}.mol^{-1}

III.5. Transformation adiabatique

Lors d'une transformation adiabatique, le système n'échange pas de l'énergie calorifique Q (chaleur) avec le milieu extérieur, d'où $\delta Q=0$.

D'après le 1er principe:

$$dU = \partial W + \partial Q$$

D'où : $\boldsymbol{dU = \partial W = -PdV}$

$\boldsymbol{dU = C_V dT = -PdV}$ **; P=RT/V** (gaz parfait)

$\boldsymbol{C_V dT = -\frac{RT}{V}dV}$ donc : $\boldsymbol{C_V \frac{dT}{T} = -R\frac{dV}{V}}$ **d'où** $\boldsymbol{\frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_V}\frac{dT}{T}}$

Comme : C_P-$C_V = R$ on a alors :

$$\boldsymbol{\frac{dT}{T} = -\left(\frac{C_P - C_V}{C_V}\right)\frac{dV}{V} = -\left(\frac{C_P}{C_V} - 1\right)\frac{dV}{V}}$$

Comme $\boldsymbol{\frac{C_P}{C_V} = \gamma}$ donc : $\boldsymbol{\frac{dT}{T} = -(\gamma - 1)\frac{dV}{V}}$

Par intégration **:** $\boldsymbol{lnT = (1-\gamma)lnV + Cte}$ donc : $\boldsymbol{lnT - ln(V)^{1-\gamma} =}$ **Cte** d'où : $\boldsymbol{\frac{T}{V^{1-\gamma}} = Cte \rightarrow}$

<u>Relation entre T et V</u> : $\boldsymbol{TV^{\gamma-1} = Cte}$

<u>Relation entre P et V</u> : PV=nRT ; pour 1 mole de gaz parfait : PV=RT donc : T=PV/R

$$\boldsymbol{\frac{PV}{R}V^{\gamma-1} = Cte \rightarrow PV^{\gamma} = Cte}$$

<u>Relation entre T et P</u> : V=RT/P donc :

$$\boldsymbol{P\left(\frac{RT}{P}\right)^{\gamma} = Cte \rightarrow P^{(1-\gamma)}R^{\gamma}T^{\gamma} = Cte \rightarrow P^{(1-\gamma)}T^{\gamma} = Cte \rightarrow TP^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = Cte}$$

Les expressions des différentes formes d'énergie échangées lorsque la transformation est réversible, sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

Energie	**Travail W**	**Chaleur Q**	**Variation d'énergie**	**Variation d'enthalpie ΔH**

Transformation			interne ΔU	
Transformation isotherme (T=Cte)	$W_{isotherme} = -nRTln\frac{V_{final}}{V_{initial}}$	$Q_{isotherme} = -W_{isotherme}$	$\Delta U_{isotherme} = 0$	$\Delta H_{isotherme} = 0$
Transformation isochore (V=Cte)	$W_{isochore} = 0$	$Q_{isochore} = \Delta U = nC_V(T_{finan} - T_{initial})$	$\Delta U_{isochore} = nC_V(T_{final} - T_{initial})$	$\Delta H_{isochore} = nC_P(T_{final} - T_{initial})$
Transformation isobare (P=Cte)	$W_{isobare} = -P_{ext}(V_{final} - V_{initial})$	$Q_{isochore} = \Delta H = nC_P(T_{final} - T_{initial})$	$\Delta U_{isobare} = nC_V(T_{final} - T_{initial})$	$\Delta H_{isobare} = nC_P(T_{final} - T_{initial})$
Transformation adiabatique (Q=0)	$W_{adiabatique} = C_V(T_{final} - T_{initial})$ $W_{adiabatique} = \frac{1}{\gamma - 1}[P_{final}V_{final} - P_{initial}V_{initial}]$	$Q_{adiabatique} = 0$	$\Delta U_{adiabatique} = nC_V(T_f - T_i)$	$\Delta H_{adiabatique} = nC_P(T_{final} - T_{initial})$

III.6. Chaleur latente de changement d'état

Lorsqu'à pression constante, un corps pur subit un changement d'état, ***fusion***, ***solidification, vaporisation, liquéfaction ou sublimation***, la température demeure constante durant ce changement d'état, mais le système échange de l'énergie calorifique et du travail avec le milieu extérieur.

On considère les changements d'état que subit une mole d'eau liquide, qui va passer de T= 298 K à T=400K sous une pression P (P=1atm) et à la température T, selon le schéma ci-dessous :

$$\begin{array}{c}\textbf{Eau liquide}\\ \mathbf{(H_20)_{Liq}} \textbf{ à T=298 K}\end{array} \xrightarrow{\Delta H_1} \begin{array}{c}\textbf{Equilibre liquide-}\\ \textbf{vapeur à T=373 K}\\ \mathbf{\Delta H_2=L_p}\end{array} \xrightarrow{\Delta H_3} \begin{array}{c}\textbf{Eau gazeuse}\\ \textbf{(H20)gaz à T=400 K}\end{array}$$

D'après la transformation, les énergies échangées sont comme suit :

a) Chaleur nécessaire à l'élévation de la température de 298 à 373 K, soit :

$$\Delta \boldsymbol{H_1} = \int_{298K}^{373K} \boldsymbol{C_{P(H2O\ liq)}\, dT}$$

b) L'enthalpie de vaporisation d'une mole d'eau à 373 K, sous une pression d'1 atmosphère, soit :

$$\Delta \boldsymbol{H_2} = \boldsymbol{L_p}$$

c) Quantité d'énergie absorbée pour passer de 373 K à 400 K, soit :

$$\Delta \boldsymbol{H_3} = \int_{373K}^{400K} \boldsymbol{C_{P(H2O\ gaz)}\, dT}$$

L'énergie calorifique nécessaire pour effectuer la transformation envisagée sera donc :

$$Q_P = \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

soit : $\Delta \boldsymbol{H} = \int_{298K}^{373K} \boldsymbol{C_{P(H2O\ liq)}\, dT} + \boldsymbol{L_p} + \int_{373K}^{400K} \boldsymbol{C_{P(H2O\ gaz)}\, dT}$

III.7. Calcul des chaleurs de réaction à différentes températures

Exemple 1 : Calcul d'une chaleur de réaction à volume constant, à 298 K, en se basant sur une mesure expérimentale à une autre température (voir le cycle de transformation ci-dessous) :

$$\begin{tikzcd}
\mathbf{T_1=400\ K\quad H_2 + Cl_2} \arrow[r, "\Delta U_{400K}"] \arrow[d, "\Delta U_1"'] & \mathbf{2HCL\qquad T_1} \\
\mathbf{T_2=298\ K\quad H_2 + Cl_2} \arrow[r, "\Delta U_{298K}"] & \mathbf{2HCl\qquad T_2} \arrow[u, "\Delta U_2"']
\end{tikzcd}$$

D'après le 1er principe, nous avons :

$$\Delta U_{400K} = \Delta U_1 + \Delta U_{298K} + \Delta U_2$$

d'où la valeur de ΔU_{298K}

$$\Delta U_{298K} = \Delta U_{400K} - \Delta U_1 - \Delta U_2$$

Les valeurs de ΔU_1 et ΔU_2 peuvent être calculées en connaissant CV des réactifs et des produits (supposées constantes dans l'intervalle de température (298K, 400K). On a alors :

$$\Delta U_1 = C_{V(H_2)}(T_2 - T_1) + C_{V(Cl_2)}(T_2 - T_1) \qquad \Delta U_1 < 0$$

$$\Delta U_2 = 2C_{V(HCl)}(T_1 - T_2) \qquad \Delta U_2 > 0$$

Dans ce cas, la valeur de ΔU_{298K} est :

$$\Delta U_{298K} = \Delta U_{400K} + (T_2 - T_1)\left(2C_{V(HCl)} - C_{V(H_2)} - C_{V(Cl_2)}\right)$$

<u>Exemple 2</u> : Calcul d'une chaleur de réaction à pression constante (P=1atm), connaissant sa valeur à 298 K

Ainsi, le schéma suivant permet d'effectuer ce calcul :

$$\begin{tikzcd}
\mathbf{T=298\,K} & C_2H_4 + H_2 \arrow[r, "\Delta H_{298K}"'] \arrow[d, "\Delta H_1"'] & C_2H_6 & \mathbf{T} \\
\mathbf{T_1} & C_2H_4 + H_2 \arrow[r, "\Delta H_{T1}"'] & C_2H_6 \arrow[u, "\Delta H_2"'] & \mathbf{T_1}
\end{tikzcd}$$

$$\Delta H_{298K} = \Delta H_1 + \Delta H_{T1} + \Delta H_2$$

ΔH_{T1} représente la chaleur de réaction effectuée à T_1 K, sous une pression de 1 atm. Connaissant les capacités calorifiques molaires à pression constante des réactifs et des produits, supposées constantes dans l'intervalle de température, on peut calculer ΔH_1 et ΔH_2 :

$$\Delta H_1 = \int_{298K}^{T_1} C_{P(C_2H_4)} + C_{P(H)_2} dT$$

$$\Delta H_2 = \int_{T_1}^{298K} C_{P(C_2H_6)}\, dT$$

Et on déduire la valeur de ΔH_{T1} :

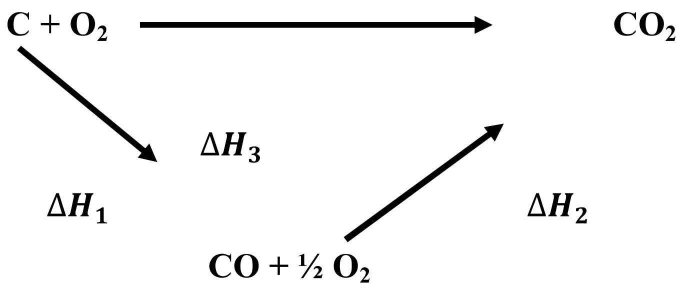
$$\Delta H_{T1} = \Delta H_{298K} - \Delta H_1 - \Delta H_2 = \Delta H_{298K} - \int_{298K}^{T1} (C_{P(C_2H_4)} + C_{P(H)_2} - C_{P(C_2H_6)}) dT$$

III.8. Application des notions de chaleur de réaction

III.8.1. Détermination indirecte des chaleurs de réaction

Soit le processus réactionnel ci-dessous :

Etat initial



Etat final

Le processus direct est la combustion du carbone en gaz carbonique CO_2 pour laquelle la variation d'enthalpie est ΔH_3. Le processus indirect correspond à deux étapes : une première étape qui est l'oxydation de C en CO (ΔH_1) et une seconde étape qui consiste en la combustion de CO en CO_2 (ΔH_2).

L'enthalpie étant une fonction d'état, on aura :

$$\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

d'où : $\Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_2$**=-94+67,6=-26,4 kcal/mole**

III.8.2. Enthalpie de formation

Elle est égale à la ***variation d'enthalpie qui accompagne la réaction de formation d'une mole d'un composé à partir de ses éléments.***

L'enthalpie de formation varie avec la température. ΔH_f° est l'enthalpie standard de formation aux conditions standards de température et de pression.

Exemple : CH_4 se forme à partir de ses éléments, à savoir : carbone, oxygène et hydrogène selon le bilan :

$$\mathbf{C + 2\,H_2 \rightarrow CH_4}$$

Le tableau ci-dessous rassemble quelques enthalpies standards de formation ;

Enthalpies standard de formation en kJ/mol	
CH_3COOH	-485.1
Fe_2O_3	-842.2
C_2H_6	-84.7
CH_4	-74.8
NO_2	+33.2
C_6H_6	+49
C_2H_4	+52.3
C_2H_2	+228
H_2O	-285.6
CO_2	-393.1
SO_2	-296.8
HNO_3	-174.1
$CHCl_3$	-134.5
CH_3COOH	-485.5

III.8.3. Enthalpie de décomposition

C'est l'enthalpie qui accompagne la réaction inverse de formation. Elle est égale en valeur absolue à l'enthalpie de formation.

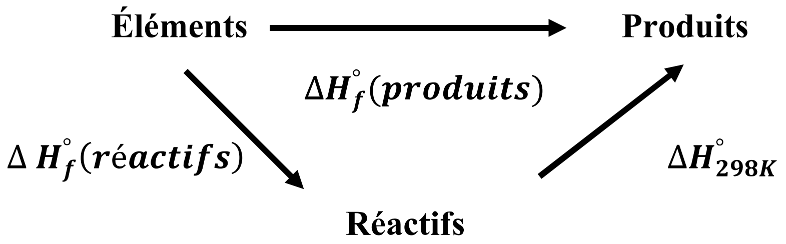
Exemples

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \qquad \Delta H^\circ_{formation}$$

$$CO_2 \rightarrow C + O_2 \qquad \Delta H^\circ_{décomposition}$$

III.8.4. Détermination des chaleurs de réaction par le biais des enthalpies de formation

Les variations d'enthalpie accompagnant les réactions peuvent être déterminées sans expérimentation, en connaissant les enthalpies de formation des réactifs et des produits (loi de Hess), en appliquant le cycle thermodynamique suivant :

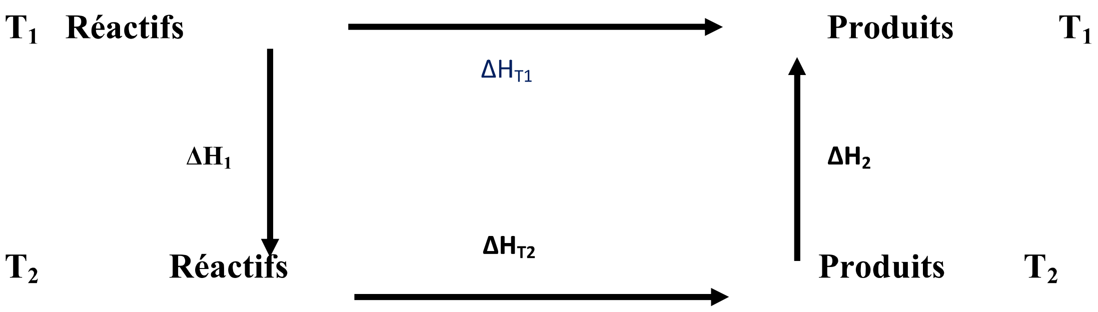


Le bilan thermodynamique de ces réactions est :

$$\Delta H^{\circ}_{298K} = \sum \Delta H^{\circ}_f(produits) - \Delta\ H^{\circ}_f(réactifs) \quad \textbf{(\textit{Loi de Hess})}$$

<u>Loi de Kirchoff</u>

Si, pour une réaction chimique, la variation d'enthalpie ΔH°_{T1} à la température T_1 est connue, mais inconnue à la température T_2, la loi de Kirchoff permet de calculer ΔH°_{T2}
La transformation est effectuée selon le processus :



$$\Delta H^{\circ}_{298K} = \Delta H_1 + \Delta H_{T1} + \Delta H_2$$

$$\Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_{P(réactifs)}\, dT$$

$$\Delta H_2 = \int_{T_2}^{T_1} C_{P(Produits} \, dT = -\int_{T_1}^{T_2} C_{P(produits)} \, dT$$

Et on déduire la valeur de ΔH_{T1} :

$$\Delta H°_{T2} = \Delta H°_{T1} - \Delta H°_1 - \Delta H°_2 = \Delta H°_{T1} + \int_{T1}^{T2} \left(C_{P(produits)} - C_{P(réactifs}\right) dT$$

$\Delta H°_{T2} = \Delta H°_{T1} + \int_{T1}^{T2} \Delta C_P dT$ **(Loi de Kirchoff)**

III.8.5. Énergie de liaison

Énergie de la liaison covalente

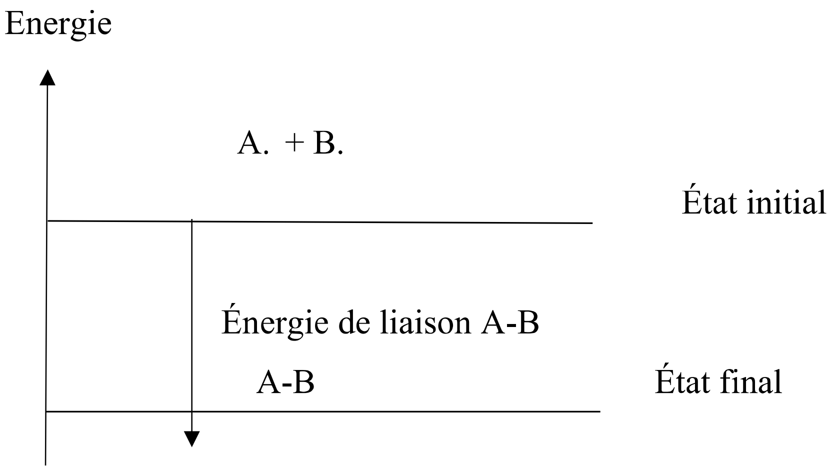
C'est ***l'énergie dégagée lorsque deux atomes à l'état gazeux établissent une liaison covalente.***

Soient deux atomes A et B à l'état gazeux, l'énergie de la liaison A-B est égale à ΔH_{A-B} lors de la réaction suivante dans les conditions standards :

$$\mathbf{A_g + B_g \rightarrow A\text{-}B}$$

ΔH_{A-B} est exprimée en kcal/mole.

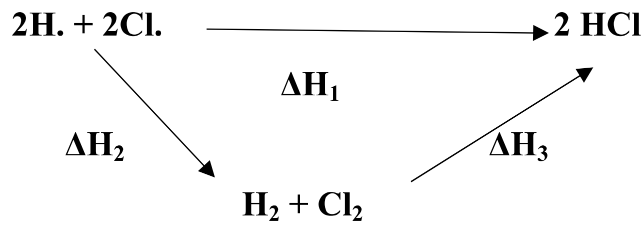
Cette énergie de liaison ΔH_{A-B} est toujours négative ; la figure ci-dessous indique les niveaux énergétiques de l'état initial et de l'état final.



Détermination des énergies de liaison

1er exemple : Calcul de l'énergie de la liaison H-Cl, par le processus thermodynamique suivant :

T = 298 K



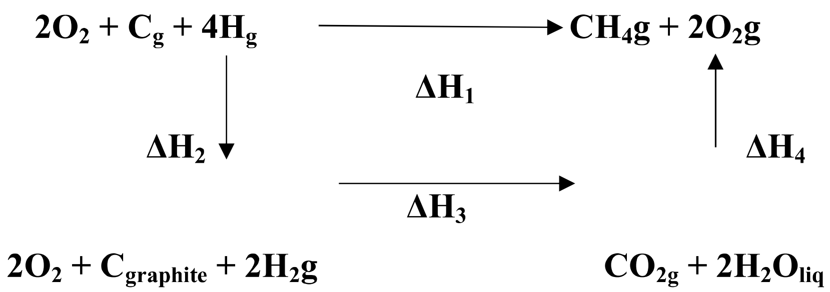
D'après le premier principe de la thermodynamique :

$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$

et : $\Delta H_1 = 2\ \Delta H_{298\ K(H\text{-}Cl)}$

Exemple 2

Calcul de l'énergie de la liaison C-H dans CH_4 en se basant sur le schéma de transformation ci-dessous :



Réaction 1 : Formation de 4 liaisons C-H. La variation d'enthalpie est ΔH_1

Réaction 2 : Transformation du carbone gazeux en carbone graphite, et formation de deux liaisons H-H. La variation d'enthalpie est ΔH_2

Réaction 3 : Combustions du carbone graphite et de l'hydrogène et formation de CO_2 et de H_2O à partir de leurs éléments :

$$\Delta H_3 = \Delta H_{f(CO_2} + 2\Delta H_{f(H_2O)}$$

Réaction 4 : Enfin, la réaction 4 est la réaction inverse de la combustion du méthane.

$$\Delta H_4 = -\Delta H_{combustion\ de\ CH_4)}$$

D'après le premier principe de la thermodynamique :

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$$

$$\Delta H_{298K(C-H)} = \frac{\Delta H_1}{4}$$

Connaissant l'énergie de liaison C-H, on pourra par exemple, calculer l'énergie de liaison C-C en appliquant à l'éthane le schéma suivant :

$$\begin{tikzcd}
\mathbf{7/2\ O_2 + 2C_g + 6H_g} \arrow[r, "\Delta H_1 = \Delta H_{(C\text{-}C)} + 6\,\Delta H_{(C\text{-}H)}"'] \arrow[d, "\Delta H_2"'] & \mathbf{C_2H_6g + 7/2O_{2g}} \\
\mathbf{7/2O_{2g} + 2C_{graphite} + 3H_2g} \arrow[r, "\Delta H_3"'] & \mathbf{2CO_{2g} + 3H_2O_{liq}} \arrow[u, "\Delta H_4"']
\end{tikzcd}$$

- **Calcul d'une chaleur de réaction à partir des énergies de liaison**

On considère la réaction d'hydrogénation de l'acétylène en éthane :

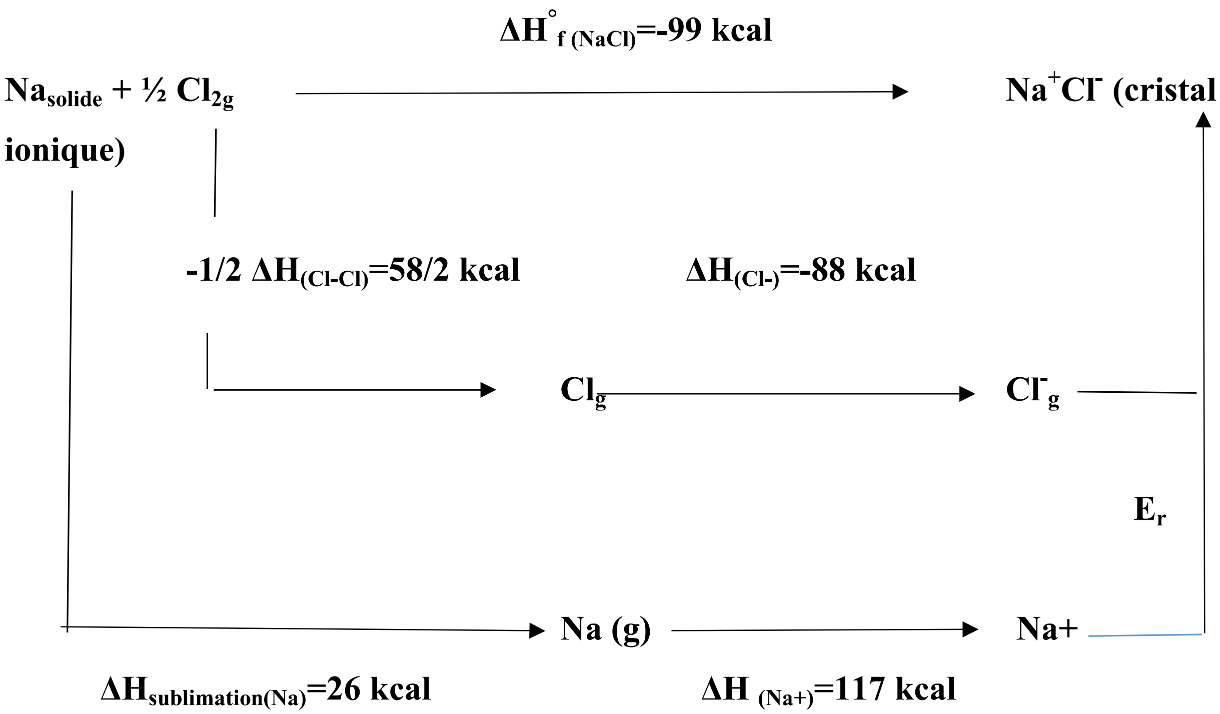
$$\mathbf{H\text{-}C{\equiv}C\text{-}H + 2H_2 \longrightarrow CH_3\text{-}CH_3}$$

La variation d'enthalpie accompagnant cette réaction est égale à :

$$\Delta H = \Delta H_{(C-C)} + 4\Delta H_{(C-H)} - \Delta H_{(C\equiv C)} - 2\Delta H_{(H-H)}$$

III.8.6. Énergie d'un cristal ionique

C'est l'énergie de formation d'une mole du cristal à partir des ions gazeux, appelée « énergie réticulaire » et symbolisée par Er. Elle peut être calculée par un processus cyclique, appelé cycle de Born-Haber et schématisé comme suit :



Le bilan thermodynamique est le suivant :

$$\Delta H_f^{\circ} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + E_r$$

$$E_r = \Delta H_f^{\circ} - \Delta H_1 - \Delta H_2 = -183\ kcal/mole$$

Chapitre IV : Deuxième et troisième principes de la thermodynamique

---

IV.1. Fonction entropie

Les transformations physiques ou chimiques se font selon un sens bien déterminé, ce sont des transformations spontanées appelées encore transformations naturelles. Les transformations inverses ne sont pas spontanées, par exemple : un corps froid ne cède pas de l'énergie calorifique spontanément à un corps chaud. Il est donc important, de connaitre les critères de spontanéité, qui nécessitent la connaissance d'une nouvelle fonction d'état appelée entropie, représentée par S. Sa différentielle totale est dS. En effet, les valeurs de ΔU et de ΔH ne peuvent pas prévoir le sens des réactions chimiques. Des réactions chimiques spontanées peuvent être exothermiques ou endothermiques.

L'expérience montre que certaines transformations sont spontanées et que les réactions inverses ne se produisent jamais sans intervention extérieure. Cela a conduit à énoncer le principe suivant :

Les transformations naturelles sont irréversibles.

- **Notion d'entropie**

  On considère un système thermodynamique, subissant une transformation réversible en échangeant à une température T, de la chaleur avec le milieu extérieur.

  La variation d'entropie au cours de cette transformation est définie par :

$$\boldsymbol{dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}}$$

- Pour une transformation réversible d'un état initial à un état final, la variation d'entropie correspondante sera donc :

$$\Delta S = S_{final} - S_{initial} = \int_{initial}^{final} \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T}$$

Où Q_{rev} est l'énergie calorifique échangée au cours de la transformation réversible.

- Pour un processus spontané effectué à température constante on a :

$$dS > \frac{\delta Q_{irrév}}{T} \; et \; \Delta S > \frac{Q_{irrév}}{T}$$

L'entropie est une fonction d'état, qui ne dépend que de l'état initial et de l'état final. Elle est indépendante du processus

L'énergie calorifique échangée n'est pas la même lorsqu'un processus est réalisé à température constante, selon un processus réversible ou irréversible, nous avons donc, pour toute transformation d'un état initial 1 à un état final 2 :

$$(S_2 - S_1)_{rev} = (S_2 - S_1)_{irrev} = \frac{Q_{rev}}{T}$$

$$(S_2 - S_1)_{rev} = (S_2 - S_1)_{irrev} > \frac{Q_{irrév}}{T}$$

Le deuxième principe implique donc :

$$\frac{Q_{rev}}{T} > \frac{Q_{irrév}}{T}$$

$$Q_{irrév} < Q_{rev}$$

La variation d'entropie d'un processus spontané est déterminée en imaginant un processus réversible, étant donné que S est une fonction d'état :

$$\Delta S = S_{final} - S_{initial} = \int_{initial}^{final} \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

IV.2. Application du deuxième principe au cas des systèmes isolés

Les systèmes isolés n'échangent pas de l'énergie calorifique avec le milieu extérieur.

$$Q_{rev} = 0 \text{ d'où } \Delta S = 0$$

Pour une transformation spontanée :

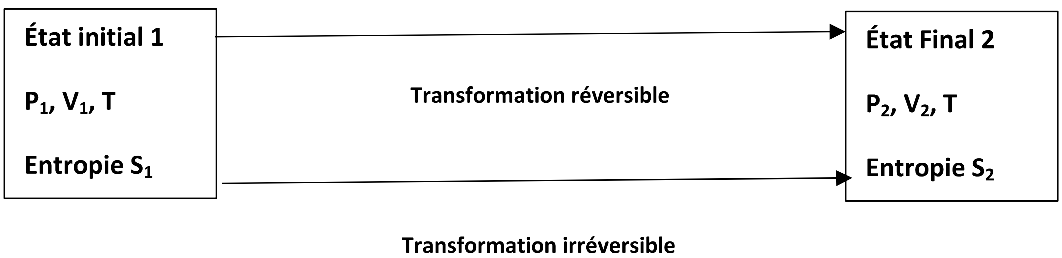
$$Q_{irr\acute{e}v} = 0 \text{ entraîne } \Delta S > 0$$

Pour les systèmes isolés, les processus interdits sont ceux pour lesquels la variation d'entropie est négative.

Exemples de calcul

- **Expansion isotherme d'un gaz parfait**

Soit une mole de gaz parfait caractérisée par les transformations thermodynamiques suivants :



La transformation peut se faire selon deux processus thermodynamiques réversible ou irréversible. La variation de l'entropie est donc :

$$\Delta S = S_2 - S_1$$

Pour une transformation réversible isotherme:

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T}$$

D'après le 1[er] principe,

$$\Delta U = Q_{rev} + W_{rev} = 0 \quad \text{(effet joule)}$$

D'où :

$$Q_{rev} = -W_{rev}$$

$$W_{rev} = -RTLn\frac{V_2}{V_1}$$

Donc l'énergie calorifique est égale à :

$$Q_{rev} = RTLn\frac{V_2}{V_1}$$

et

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{RT}{T}Ln\frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = RLn\frac{V_2}{V_1}$$

Si la transformation isotherme s'effectue sur n moles de gaz parfait, la variation d'entropie sera alors :

$$\Delta S = nRLn\frac{V_2}{V_1}$$

L'entropie est une grandeur extensive.

IV.3. Variation d'entropie lors du changement d'état d'un corps pur

Soit une mole de gaz parfait, qui subit une transformation réversible à pression constante, d'un état initial vers un état final. L'expression de la variation d'entropie s'écrit :

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

IV.4. Variation d'entropie d'un corps pur avec la température

Un corps pur subit une transformation réversible à pression constante. $\Delta \boldsymbol{S}$ est alors :

$$\Delta \boldsymbol{S} = \int_{\text{état } 1}^{\text{état2}} \frac{\boldsymbol{\delta Q_{rev}}}{\boldsymbol{T}}$$

D'après le 1[er] principe de la thermodynamique :

$$\boldsymbol{\delta Q = dH = C_p dT}$$

Où C_p est la capacité calorifique molaire à pression constante.

Si on suppose que C_p constante dans l'intervalle de température considéré, on aura alors :

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

Soit $$\Delta \boldsymbol{S} = \boldsymbol{C_p Ln \frac{T_2}{T_1}}$$

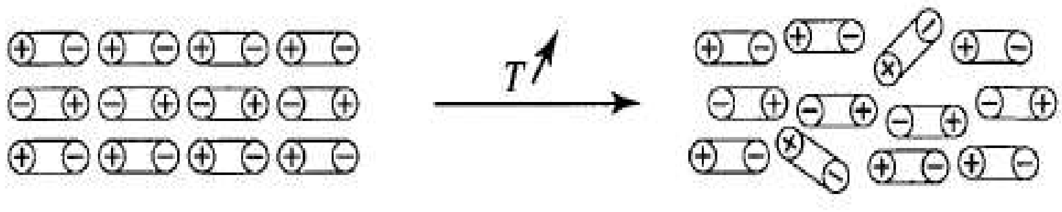
Dans le cas d'une variation de température à volume constant, la variation d'entropie sera exprimer par une expression analogue, faisant intervenirC_v, on aura donc :

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

Soit : $$\Delta \boldsymbol{S} = \boldsymbol{C_v Ln \frac{T_2}{T_1}}$$

I.5. Énoncé du troisième principe

À la température du zéro absolue, les corps purs sont dans un ordre parfaits qui se traduit par une entropie nulle.



Cristal parfait à 0K **Cristal réel à température ambiante**

I.6. Entropies absolues

Le troisième principe de la thermodynamique permet d'attribuer une entropie absolue à tous les corps purs, considérés à n'importe quelle température.

Considérons la transformation thermodynamique suivante :

$$\mathbf{0K} \xrightarrow[\text{du solide}]{\text{Echauffement}} \mathbf{T_{fusion}} \xrightarrow[\text{du liquide}]{\text{Echauffement}} \mathbf{T_{ébullition}} \xrightarrow[\text{du gaz}]{\text{Echauffement}} \mathbf{T}$$

La variation d'entropie est alors :

$$\Delta S = S_T - S_0$$

$$= \int_{0\,K}^{T_f} \frac{C_{p\,solide}}{T} dT + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_{eb}} \frac{C_{p\,liquide}}{T} dT + \frac{\Delta H_{eb}}{T_{eb}} + \int_{T_{eb}}^{T} \frac{C_{p\,gaz}}{T} dT$$

Puisque l'entropie du corps pur cristallisé est nulle au zéro absolu, on aura:

$$S_T = \int_{0\,K}^{T_f} \frac{C_{p\,solide}}{T} dT + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_{eb}} \frac{C_{p\,liquide}}{T} dT + \frac{\Delta H_{eb}}{T_{eb}} + \int_{T_{eb}}^{T} \frac{C_{p\,gaz}}{T} dT$$

Où S : l'entropie absolue du corps pur, à la température T, sous la pression d'une atmosphère. Elle peut être calculée à toute température, en connaissant les capacités calorifiques molaires à l'état solide, liquide, gazeux ainsi que les variations d'enthalpie lors des changements d'état (fusion, vaporisation, sublimation).

Les tableaux 1 & 2 rassemblent les entropies absolues de quelques corps purs dans les conditions standards de température et de pression.

Tableau 1 : Entropies absolues à 298K sous la pression d'une atmosphère exprimées en cal.mole^{-1}.K^{-1} [1] de quelques composés inorganiques

S° en cal.mole^{-1}.K^{-1}									
Solide monoatomiques **Solide polyatomiqes**		**Liquide**		**Gaz monoatomiques**		**Gaz diatomiques**		**Gaz polyatomiques**	
Ag	10,20	Br_2	36,4	He	30,13	H_2	31,21	H_2O	45,1
Al	6,77	H_2O	16,73	Ne	34,95	D_2	34,6	CO_2	51,1
B	1,7	Hg	18,17	Ar	36,98	F_2	48,6	SO_2	59,4
Ba	15,1			Kr	39,19	Cl_2	53,3	H_2S	49,1
C (graphite)	1,37			Xe	40,53	Br_2	58,6	NO_2	57,5
C (diamant)	0,6			H	27,39	CO	47,3	N_2O	52,6
Ca	9,95			F	37,92	NO	50,3	NH_3	46,0
Cu	7,97			Cl	39,46	N_2	45,7	O_3	56,8
Fe	6,49			Br	41,80	O_2	49,0		
I_2	27,76			I	43,18	HF	41,5		
Na	12,2			N	36,61	HCl	44,6		
S	7,62			C	37,76	HBr	47,4		
Si	4,51								
Zn	9,95								
AgCl	23,00								
AgBr	25,6								
AgI	27,6								
BaO	16,8								
$BaCO_3$	26,8								
$BaSO_4$	31,6								
CaO	9,5								
$Ca(OH)_2$	17,4								
$CaCO_3$	22,2								
CuO	10,4								
Cu_2O	24,1								
Fe_2O_3	21,5								
SiO_2	10,0								
ZnO	10,5								

Tableau 2 : Entropies absolues à 298K sous la pression d'une atmosphère exprimées en cal.mole^{-1}.K^{-1} de quelques composés organiques.

Composés organiques			
Gaz	**S°**	**Liquides**	**S°**
Méthane	44,5	Benzène	41,3
Ethane	54,8	$CHCl_3$	48,5
Propane	64,5	CCl_4	51,2
n-Butane	74,1		
Isobutane	70,4		
n-Pentane	83,4		
Isopentane	82,1		
Neopentane	73,2		
Ethylène	52,45		
Acétylène	49,99		
But-1-ène	73,48		
cis-But-2-ène	71,9		
trans-But-2-ène	70,9		
Isobutène	70,2		
Butan-1,3-diène	66,62		
Chlorure de méthyle	55,97		

I.7. Calcul de la variation d'entropie lors d'une réaction chimique

Soit la réaction chimique effectuée à la température T :

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

La variation d'entropie ΔS_T se calcule par l'expression :

$$\Delta S_T = cS_T(C) + dS_T(D) - aS_T(A) - bS_T(B)$$

$$\Delta S_T = \sum S_T(Produits) - \sum S_T\,(réactifs)$$

La variation d'entropie standard ΔS°_{298K} est :

$$\Delta S^{\circ}_{298K} = \sum S^{\circ}_{298K}(Produits) - \sum S^{\circ}_{298K}\,(réactifs)$$

Pour une réaction de formation :

$$A + B \rightarrow AB$$

$$\Delta S^{\circ}_f(AB) = S^{\circ}(AB) - [S^{\circ}(A) + S^{\circ}(B)]$$

Et par conséquent, $\Delta S^{\circ}_f(AB)$ est différent de $S^{\circ}(AB)$ puisque, dans les conditions standard, à 298 K, les entropies absolues $S^{\circ}(A) et S^{\circ}(B)$ des éléments A et B ne sont pas nulles.

Exemples

1. Déterminer la variation d'entropie standard $\Delta S^{\circ}_{f,298K}$de la réaction suivante :

$$\mathbf{1/2\,H_2 + 1/2\,Cl_2 \rightarrow HCl}$$

$$\Delta S^{\circ}_f(HCl) = S^{\circ}(HCl) - [\mathbf{1/2}\,S^{\circ}(\boldsymbol{H_2}) + \mathbf{1/2}\,S^{\circ}(\boldsymbol{Cl_2})]$$

$$\Delta S^{\circ}_f(HCl) = 2{,}4\,u.e$$

La variation d'entropie accompagnant cette réaction est peu élevée car la réaction a lieu en phase gazeuse sans changement du nombre de moles de gaz.

2. On considère la réaction de décomposition CaCO3 effectuée à 298 K, sous une atmosphère :

$$\boldsymbol{CaCO_3(solide) \rightarrow CaO(solide) + CO_2(gaz)}$$

$$\boldsymbol{\Delta S^{\circ}_{298K} = S^{\circ}_{298K}(CaO) + S^{\circ}_{298K}(CO_2) - S^{\circ}_{298K}(CaCO_3)}$$

$$\boldsymbol{\Delta S^{\circ}_{298K} = 38,4\;u.e}$$

La variation d'entropie est positive et elle est grande car, partant du réactif solide, l'un des produits formés est à l'état gazeux. L'état final est moins ordonné que l'état initial.

3. Soit les réactions de formation de l'acétylène et de l'éthane sous une pression d'une atmosphère et à T=298K :

$$\boldsymbol{2C_{graphite} + H_{2(g)} \rightarrow C_2H_{2(g)}}$$

$$\Delta S^{\circ}_{298K}(C_2H_{2(g)}) = S^{\circ}_{298K}(C_2H_{2(g)}) - 2S^{\circ}_{298K}(C_{graphite}) - S^{\circ}_{298K}(H_{2(g)})$$

$$\Delta S^{\circ}_{298K}(C_2H_{2(g)}) = 16,04\ u.e$$

$$\boldsymbol{2C_{graphite} + 3H_{2(g)} \rightarrow C_2H_{6(g)}}$$

$$\Delta S^{\circ}_{298K}(C_2H_{6(g)}) = S^{\circ}_{298K}(C_2H_{6(g)}) - 2S^{\circ}_{298K}(C_{graphite}) - 3S^{\circ}_{298K}(H_{2(g)})$$

$$\Delta S^{\circ}_{298K}(C_2H_{6(g)}) = -41,57\ u.e$$

Lors de la formation de l'éthane, la réaction s'accompagne d'une diminution d'entropie puisque, en particulier, les réactifs comprennent 3 molécules de $(H_{2(g)})$ alors qu'il ne se forme qu'une seule molécule de gaz. Cette diminution du nombre de molécules correspond à une diminution du nombre d'états microscopiques du système. L'état final est plus ordonné que l'état initial. Lors de la formation de l'acétylène c'est le cas inverse qui se produit.

Mais la comparaison des entropies absolues de l'éthane et de l'acétylène, montre que l'éthane a plus de degré de liberté que celle de l'acétylène.

V.1. Enthalpie libre G et énergie utilisable A

L'enthalpie libre est définie par :

$$G = H - TS = U + PV - TS$$

L'enthalpie libre est une fonction d'état, car elle est une différence de deux fonctions d'état. dG est une différentielle totale exacte :

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$dG = dU + PdV + VdP - SdT - TdS$$

L'énergie utilisable A est définie par :

$$A = U - TS$$

A est une fonction d'état, sa différentielle totale exacte dA est donnée par :

$$dA = dU - TdS - Sdt$$

Soit un système fermé siège d'une transformation thermodynamique effectuée à température constante. D'après le 1er principe de la thermodynamique :

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

$$dT = 0$$

Les différentielles totales exactes dG et dA deviennent dans ce cas :

$$dG = dH - TdS = dU + pdV + Vdp - TdS = \delta Q + VdP - Tds$$

$$dA = dU - TdS = \delta Q - PdV - Tds$$

Pour une transformation finie :

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

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S$$

D'après le 2ème principe:

- Transformations réversibles : $\boldsymbol{dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}}$ d'où $\boldsymbol{TdS = \delta Q_{rev}}$

- Transformations irréversibles : $\boldsymbol{dS > \frac{\delta Q_{irrév}}{T}}$ d'où $\boldsymbol{TdS > \delta Q_{irrév}}$

A T et P constantes :

- Pour les processus réversibles : $\boldsymbol{\delta Q_P - TdS = 0}$ $\mathit{soit}\ dH - TdS = 0\ \mathit{ce\ qui\ se\ traduit\ par}\ dG = 0$

- Pour les processus irréversibles : $\boldsymbol{\delta Q_P - TdS < 0}$ soit $\boldsymbol{dH - TdS < 0}$ donc **dG<0**

Et pour une transformation finie :

<u>Processus réversible :</u>

$$\boldsymbol{Q_P - T\Delta S = 0}$$

$$\boldsymbol{\Delta H - T\Delta S = 0}$$

$$\boldsymbol{\Delta G = 0}$$

<u>Processus irréversible :</u>

$$\boldsymbol{Q_P - T\Delta S < 0}$$

$$\boldsymbol{\Delta H - T\Delta S < 0}$$

$$\boldsymbol{\Delta G < 0}$$

A V et T constants :

- ***Processus réversible :***

$$\delta Q_V - TdS = 0$$

$$dU - TdS = 0$$

$$dA = 0$$

Et pour une transformation finie :

$$Q_V - T\Delta S = 0$$

$$\Delta U - T\Delta S = 0$$

Soit : $$\Delta A = 0$$

- ***Processus irréversible :***

$$Q_V - T\Delta S < 0$$

$$\Delta U - T\Delta S < 0$$

Soit : $$\Delta A < 0$$

Les critères d'équilibres se résument comme suit :

- ✓ $\Delta G = 0$ **(T et P constantes)**

- ✓ $\Delta A = 0$ **(T et V constants)**

Les critères de spontanéité :

- ✓ $\Delta G < 0$ **(T et P constantes)**

- ✓ $\Delta A < 0$ **(T et V constants)**

V.2. Enthalpie libre et évolution des réactions chimiques

Une réaction spontanée se traduit par une enthalpie libre négative, qui peut être expliqué par la diminution de l'enthalpie libre des produits. Si la variation de l'enthalpie libre est nulle, le processus est réversible, c'est-à-dire, l'existence en équilibre des deux états du système : l'état initial et final. L'enthalpie libre présente un extremum **dG=0**.

Le tableau ci-dessous récapitule le signe des différentes fonctions thermodynamiques :

	Signe			**Conclusion**
	ΔH	ΔS	ΔG	
1	-	+	-	**Transformation spontanée**
2	+	-	+	**Transformation non spontanée**
3	-	-	?	**Transformation spontanée à basse température**
4	+	+	?	**Transformation spontanée à température élevée**

1. Il s'agit de réactions exothermiques s'effectuant avec augmentation de l'entropie. Ces réactions se produisent spontanément.
2. Il s'agit de réactions endothermiques avec diminution d'entropie. Ces réactions ne se produisent pas spontanément.
3. Il s'agit de réactions exothermiques qui s'effectuent avec diminution d'entropie. Ces réactions se produisent spontanément à basses températures.
4. Il s'agit de réactions endothermiques qui s'effectuent avec augmentation d'entropie. Ces réactions se produisent spontanément à hautes températures.

V.3. Calcul de la variation d'enthalpie libre lors d'une réaction chimique

La variation d'enthalpie libre d'une réaction chimique est égale à :

$$\Delta G_T^0 = \sum \Delta G^{\circ}_{f,T(produits)} - \sum \Delta G^{\circ}_{f,T(réactifs)}$$

ΔG standard de formation

L'enthalpie libre standard de formation d'un corps pur à la température T est égale à la variation de l'enthalpie libre de la réaction de formation de ce corps pur à partir de ses éléments considérés dans leur état physique le plus stable à la température T.

Pour tout élément :

$$\Delta G^{\circ}_{f,T} = 0$$

Exemple : l'enthalpie libre standard de formation de CO_2(g) à 298 K est égale à :

$$\Delta G^{\circ}_{f,298K} = \Delta G^{\circ}_{f,298K}(CO_2) - \Delta G^{\circ}_{f,298K}(C_{graphite}) -= \Delta G^{\circ}_{f,298K}(O_2)$$

$$= \Delta G^{\circ}_{f,298K}(CO_2)$$

Le tableau ci-dessous rapporte les enthalpies libres de formation de quelques composés exprimées en $kcal.mole^{-1}$.

Tableau 1 : Enthalpies libres standard de formation exprimées en $kcal.mole^{-1}$.

$\Delta G^{\circ}_{f,298K}$ ($kcal.mole^{-1}$)							
Gaz		**Solides**		**Liquides**		**Composés organiques**	
H_2O	-54,64	AgCl	-26,22	CH_3OH	-39,73	CH_4	-12,14
H_2O_2	-24,7	AgBr	-22,39	C_2H_5OH	-41,77	C_2H_6	-7,86
O_3	39,06	AgI	-15,81	CH_3COOH	-93,8	C_3H_8	-5,61
HCl	-22,77	BaO	-126,3	C_6H_6	29,76	n-C4H10	-3,75
HBr	-12,72	$BaSO_4$	-350,2	$CHCl_3$	-17,1	C4H10	-4,3
HI	0,31	$BaCO_3$	-272,2	CCl_4	-16,4	n-C_5H_{12}	-2,0
SO_2	-71,79	CaO	-144,4			C_5H_{12}	-3,5
SO_3	-88,52	$CaCO_3$	-269,8			C_6H_{14}	-3,6
H_2S	-7,89	$Ca(OH)_2$	-214,3			C_2H_4	16,28
N_2O	24,9	SiO_2	-192,4			C_2H_2	50,00
NO	20,72	Fe_2O_3	-177,1			C_4H_8	17,09
NO_2	12,39	Al_2O_3	-376,8			*cis*- C_4H_{10}	15,74
NH_3	-3,97	CuO	-30,4			*trans*- C_4H_{10}	15,05
CO	-32,81	Cu_2O	-34,98			Isobutène	13,88
CO_2	-94,26	ZnO	-76,05			Butan-1,3-diène	36,01
						CH_3Cl	-14,0

V.4. Variation de l'enthalpie libre molaire d'un corps pur avec la température et la pression

Dans une transformation thermomécanique, la différentielle de l'enthalpie libre s'écrit :

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

D'après le 1er principe :

$$\delta W = -PdV$$

Si la transformation est réversible :

$$\delta Q = TdS$$

D'où

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

$$dG = VdP - SdT$$

Si la transformation est effectuée à pression constante dP=0, la variation de l'enthalpie libre avec la température est égale à :

$$\left(\frac{\delta G}{\delta T}\right)_P = -S$$

Si la transformation est isotherme dT=0, la variation de l'enthalpie libre avec la pression est :

$$\left(\frac{\delta G}{\delta P}\right)_T = V$$

La variation de l'enthalpie libre d'un gaz parfait qui subit une transformation thermomécanique réversible à température constante est égale à :

$$\Delta G = G_{finale} - G_{initiale} = \int_{P_{initiale}}^{P_{finale}} VdP$$

Le gaz est supposé parfait :

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

D'où

$$\Delta G = RT \ln \frac{P_{finale}}{P_{initiale}}$$

L'expression ci-dessus est valable pour une transformation irréversible isotherme puisque l'enthalpie libre est une fonction d'état.

Si la pression initiale est égale à 1 atmosphère. L'enthalpie libre d'une mole d'un gaz parfait à la température T sous la pression P, est donc égale à :

$$\Delta G = RT \ln \frac{P_{finale}}{1}$$

$$\Delta G = G_T^P - G_T^\circ = RT \ln P$$

G_T° est l'enthalpie libre d'une mole de gaz dans les conditions standard à la température T.

L'enthalpie libre d'une mole d'un gaz parfait à la température T et sous la pression P est donnée par l'expression suivante :

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

V.5. Étude des équilibres

V.5.1. Variation d'enthalpie libre en fonction des pressions partielles lors d'une réaction chimique effectuée entre gaz parfaits

Soit la réaction suivante effectuée à température constante entre gaz parfaits :

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

A l'état initial, nous avons a moles de A et b moles de B. Les pressions partielles de A et B sont respectivement P_A et P_B.

L'état final correspond à c moles de C et d moles de D. Les pressions partielles sont respectivement P_C et P_D.

La variation d'enthalpie libre lors de cette réaction est :

$$\Delta G_T = \Delta G_T^{\circ} + RT \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

V.5.2. Loi d'action de masse

Soit la réaction :

$$aA + bB \leftrightarrow cC + dD$$

À l'équilibre :

$$\Delta G_T = 0$$

$$\ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} = \frac{-\Delta G_T^{\circ}}{RT}$$

Où P_A, P_B, P_C, P_D sont respectivement les pressions partielles de A, B, C et D. ΔG_T° étant la variation d'enthalpie libre dans les conditions standards, elle est constante.

$$\frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} = e^{\frac{-\Delta G_T^{\circ}}{RT}} = K_P(T)$$

K_P est la constante de l'équilibre. Pour une réaction donnée, K_P est fonction de la température :

$$-\Delta G_T^{\circ} = -RT \ln K_P$$

$\frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$ peut être donné en fonction des concentrations de ces mêmes réactifs et produits.

$$[A] = \frac{n_A}{V_{total}}$$

Puisque le gaz est parfait :

$$P_A V = n_A RT$$

Donc $$P_A = \frac{n_A}{V} RT$$

$$P_A = [A]RT$$

Des relations semblables permettent d'exprimer les pressions partielles P_B, P_C et P_D en fonctions des concentrations $[B], [C]\ et\ [D]$

L'expression de K_P peut s'écrire :

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

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

$$K_P = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}[RT]^{\Delta n}$$

Le rapport $\frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$ est constant, il est appelé K_C

Soit :

$$K_P = K_C[RT]^{\Delta n}$$

D'où

$$K_C = K_P[RT]^{-\Delta n}$$

Les équations expriment la loi d'action de masse (loi de Guldberg et Waage).

K_P peut être exprimée en fonction des fractions molaires x_i avec :

$$x_i = \frac{n_i}{n_{tot}}$$

Où n_i est le nombre de moles du constituant i ;

n_{tot} est le nombre de moles total.

La pression molaire partielle d'un constituant i est :

$$P_i = \frac{n_i}{n_{tot}} P = x_i P$$

D'où :

$$K_P = \frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b} P^{\Delta n}$$

Le rapport $\frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b}$ correspond à K_x, la constante d'équilibre à P et T déterminées.

$$K_x(P,T) = \frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b} K_P P^{-\Delta n}$$

V.5.3. Loi du déplacement de l'équilibre

Soit la réaction :

$$aA + bB \leftrightarrow cC + dD$$

À l'équilibre :

$$\ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} = -\frac{\Delta G_T^\circ}{RT} = \ln K_P$$

Si une perturbation extérieure fait varier la valeur de l'un des termes de l'égalité précédente, le système évolue pour atteindre un nouvel état d'équilibre. Ce passage d'un état d'équilibre à un autre sous l'influence d'une perturbation extérieure est appelée déplacement de l'équilibre.

V.5.4. Variation de la constante d'équilibre avec la température

À l'équilibre :

$$\ln K_P = -\frac{\Delta G_T^\circ}{RT}$$

$$\frac{d \ln K_P}{dT} = -\frac{d}{dT}\left(\frac{\Delta G_T^\circ}{RT}\right) = -\frac{1}{R}\frac{d}{dT}\left(\frac{\Delta G_T^\circ}{T}\right)$$

ΔG_T° est une fonction de la température ; nous avons donc :

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{\Delta G_T^\circ}{T}\right) = -\frac{\Delta G_T^\circ}{T^2} + \frac{1}{T}\frac{d\Delta G_T^\circ}{dT}$$

Nous avons :

$$\left(\frac{dG}{dT}\right)_P = -S$$

D'où :

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{\Delta G_T^\circ}{T}\right) = -\frac{\Delta G_T^\circ}{T^2} - \frac{\Delta S_T^\circ}{T}$$

Avec :

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ$$

L'expression devient :

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{\Delta G_T^\circ}{T}\right) = -\frac{\Delta H_T^\circ}{T^2}$$

D'où

$$\frac{d\ln K_P}{dT} = \frac{\Delta H_T^\circ}{T^2}$$ **(équation de Van'tHoff)**

Lorsque ΔH_T° est positive (réaction endothermique, $\frac{d\ln K_P}{dT}$ est positif. K_P croit avec T.

Si la réaction est exothermique (ΔH_T° est négative), $\frac{d\ln K_P}{dT}$ est négatif. K_P décroit avec T

Le sens qualitatif de cette variation est donné par la loi de Le Châtelier :

- Une réaction endothermique est favorisée d'une augmentation de la température
- Une diminution de température favorise une réaction d'équilibre dans le sens où elle est exothermique.

L'équation de Van't Hoff peut être intégrée pour donner une relation entre les constantes d'équilibre à deux températures :

$$\ln\frac{K_{T2}}{K_{T1}} = \int_{T1}^{T2} \frac{\Delta H_T^\circ}{RT^2} dT$$

Si nous supposons ΔH_T° constante dans l'intervalle de température, nous aurons donc :

$$\ln\frac{K_{T2}}{K_{T1}} = \frac{\Delta H_T^\circ}{R}\int_{T1}^{T2} \frac{1}{T^2} dT$$

$$\ln\frac{K_{T2}}{K_{T1}} = \frac{\Delta H_T^\circ}{R}\left[-\frac{1}{T}\right]_{T1}^{T2}$$

$$\ln\frac{K_{T2}}{K_{T1}} = \frac{\Delta H_T^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

V.5.5. Influence de la pression sur les déplacements de l'équilibre

On considère la réaction chimique suivante :

$$aA + bB \leftrightarrow cC + dD$$

Kx est exprimée par l'expression :

$$K_x = \frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b} = K_P P^{-\Delta n}$$

À température constante :

$$\frac{\delta \ln K_x}{\delta P} = -\frac{\Delta n}{P}$$

Si Δn est nul, une variation de pression n'entraîne pas de déplacement de l'équilibre.

Si Δn est différent de zéro, il peut être positif ou négatif

1. Δn est positif, ce qui entraîne que $\frac{\delta \ln K_x}{\delta P}$ soit négatif ; $\ln K_x$ et K_x décroissent avec l'augmentation de la pression. Le système se déplace pour atteindre un nouvel état d'équilibre dans lequel $\frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b}$ est plus petit que dans l'état initial. Le système se déplace dans le sens 2.
2. Δn est négatif, ce qui entraîne que $\frac{\delta \ln K_x}{\delta P}$ soit positif ; $\ln K_x$ et K_x sont des fonctions croissantes avec l'augmentation de la pression. Le système se déplace pour atteindre un nouvel état d'équilibre dans lequel $\frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b}$ est plus grand que dans l'état initial. Le système se déplace dans le sens 1.

V.5.6. Influence d'une modification de composition sur le déplacement de l'équilibre

Modification de composition à température et pression constantes

K_x est donnée par l'expression :

$$K_x = \frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b} = \frac{n_C^c n_D^d}{n_A^a n_B^b} N^{-\Delta n} = \textbf{Cte} \text{ pour T et P constantes}$$

Si Δn est nul, et que l'on ajoute un des constituants A ou B, le système se déplace dans le sens de la disparition de ce constituant puisque $\frac{n_C^c n_D^d}{n_A^a n_B^b}$ doit rester constant.

Lorsque Δn est positif et que l'on ajoute un des constituants A ou B, $\frac{n_C^c n_D^d}{n_A^a n_B^b}$ décroit. Le système se déplace dans le sens de la compensation de C et D c'est-à-dire dans le sens 1.

Si dans les mêmes conditions, l'on ajoute l'un des constituants C ou D, $\frac{n_C^c n_D^d}{n_A^a n_B^b}$ augmente et $N^{-\Delta n}$ décroit. Le système suit la loi de modération est se déplace dans le sens 2, correspondant à la diminution du constituant ajouté.

Si

Δn est négatif, le système réagit aussi généralement dans le sens de la modération du nombre de moles du constituant ajouté.

Influence de l'addition d'une substance inerte sur le déplacement des équilibres

Si Δn est nul, l'équilibre ne subit aucun déplacement ;

Si Δn est différent de zéro, l'équilibre se déplace dans le sens de l'augmentation du nombre de moles, quel que soit le signe de Δn.

Chapitre VI : Exercices d'Application & Corrections

Exercice 1 :

Un gaz parfait défini initialement par (T_A=293k, P_A=1 atm, V_A=12litres) subit les transformations suivantes :

De A à B : transformation adiabatique réversible avec T_B=400 K

De B à C : Compression réversible à T constante jusqu'à V_C=1 litre

De C à D : Détente adiabatique réversible

De D à A : Détente isotherme réversible Calculer le nombre de moles de gaz.

1. Compléter les états thermodynamiques
2. Calculer le travail, la chaleur, la variation de l'énergie interne et la variation d'enthalpie des différentes transformations subis par le gaz parfait.

Données : C_V=3R/2 et R=8,314 $J.K^{-1}.mol^{-1}$.

Solution de l'exercice 1

Le gaz est parfait, il est régi par l'équation :

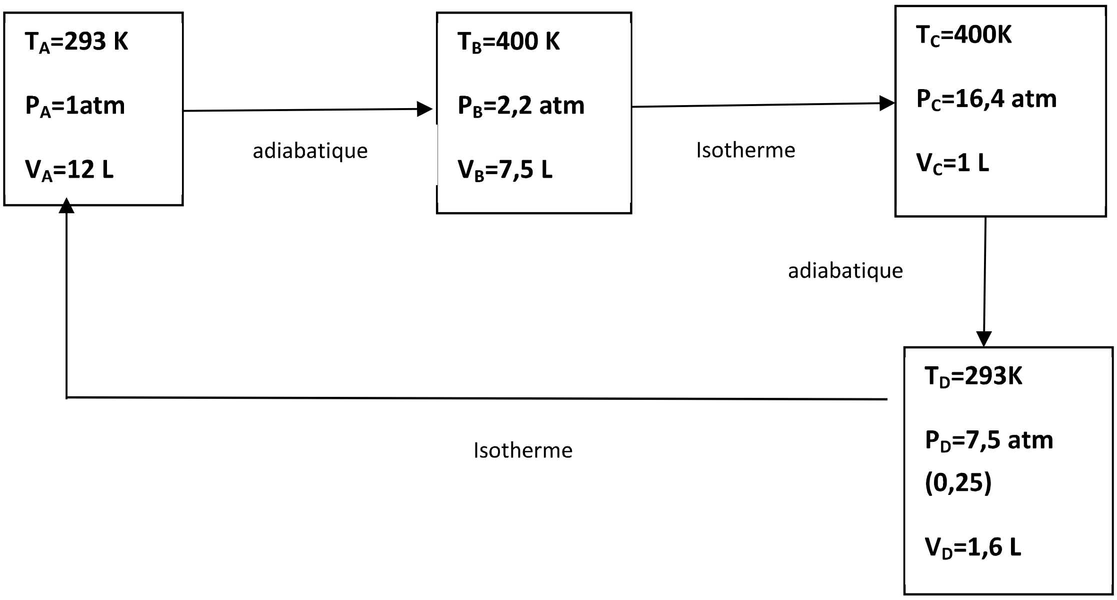
$P_AV_A=nRT_A$

$n=P_AV_A/RT_A$

Le nombre de moles est égal :

n=12/0,082.293= 0,5 mol

Remplissons les états thermodynamiques correspondant aux différentes transformations que le gaz a subies :



2. Calcul de W, Q, ΔU et ΔH des différentes transformations :

Les expressions et les résultats sont récapitulés dans le tableau ci-dessous :

Transformation	W	Q	ΔU	ΔH
Adiabatique	$nC_V(T_B-T_A)$ =667,2 J	Q=0	$nC_V(T_B-T_A)$ =667,2 J	$nC_P(T_B-T_A)$ 1112 J
Isotherme	$-nRTLnV_C/V_B$ =3350 J	$nRTLnV_C/V_B$ = -3350 J	0	0
Adiabatique	$nC_V(T_D-T_C)$ =-667,2 J	Q=O	$nC_V(T_D-T_C)$ = -667,2 J	$nC_P(T_D-T_C)$ = -1112 J
Isotherme	$-nRTLnV_A/V_D$ =-2454 J	$nRTLnV_A/V_D$ =2454 J	0	0

Exercice 2

Soit une mole d'un gaz (NO) considéré comme parfait et que l'ont fait subir le cycle de transformations suivant :

De 1 à 2 : compression réversible à T constante ;

De 2 à 3 : Détente réversible sans échange d'énergie calorifique ;

De 3 à 1 : Un chauffage isobare.

1. Compléter le tableau suivant :

	Etat 1	Etat 2	Etat 3
V(l)			
P(atm)	2	10	2
T(°K)	300		

2. Calculer, les différentes formes d'énergie échangée entre NO et le milieu extérieur.

On donne : Cv=3/2R

Solution de l'exercice 2

Calculant les différentes variables d'état :

	Etat 1	Etat 2	Etat 3
V(l)	12,3	2,46	7,76
P(atm)	2	10	2
T(°K)	300	300	189,3

Calcul pour les différentes transformations, W, Q, ΔU et ΔH

De 1 à 2 :

$$\boldsymbol{W_{isotherme} = -nRTLn\frac{V_2}{V_1}}$$

$$\boldsymbol{W_{isotherme} = -8,314.300Ln\frac{2,46}{12,3}}$$

$$\boldsymbol{W_{isotherme} = 3930\,J}$$

Transformation	W	Q	ΔU	ΔH
Isotherme	$\boldsymbol{W_{isotherme} = -nRTLn\frac{V_2}{V_1}}$ =3930 J	$\boldsymbol{Q_{isotherme} = W_{isotherme} = +nRTLn\frac{V_2}{V_1}}$ =-3930 J	$nC_V(T_B-T_A)$ =0	$nC_P(T_B-T_A)$ 0
Adiabatique	$nC_V(T_C-T_B)$ =-1776 J	Q=O	$nC_V(T_C-T_B)$ = -1776 J	$nC_P(T_C-T_B)$ = -2960 J
Isobare	$\boldsymbol{W_{isobare} = -P_{ext}(V_A - V_C)}$ =-1184 J	$\boldsymbol{Q_{isobare} = \Delta H_{isobare} = nC_P(T_A - T_C)}$=2960 J	$\boldsymbol{\Delta U_{isobare} = nC_V(T_A - T_C)}$=1385 J	$\boldsymbol{\Delta H_{isobare} = nC_P(T_A - T_C)}$=2960 J

Exercice 3

Un gaz parfait (CO_2), est définit dans son état initial A par : V_A= 50 L, T_A = 298 K et et P_A = 1 bar. Il subit les transformations successives suivantes :

a) De l'état 1 à l'état 2 : Compression isotherme jusqu'à V_B = 10 L.

b) De de l'état 2 à l'état 3 : Détente isobare jusqu'à V_C = 20 L.

c) De de l'état 3 à l'état 4 : Détente isotherme jusqu'à V_D= 50 L.

d) Retour à l’état initial par une transformation isochore.

On donne : la constante des gaz parfaits : R = 8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$; C_p = 33,5 $J·mol^{-1}·K^{-1}$; C_v = 25,1 $J·mol^{-1}·K^{-1}$; 1 bar = 10^5 Pa.

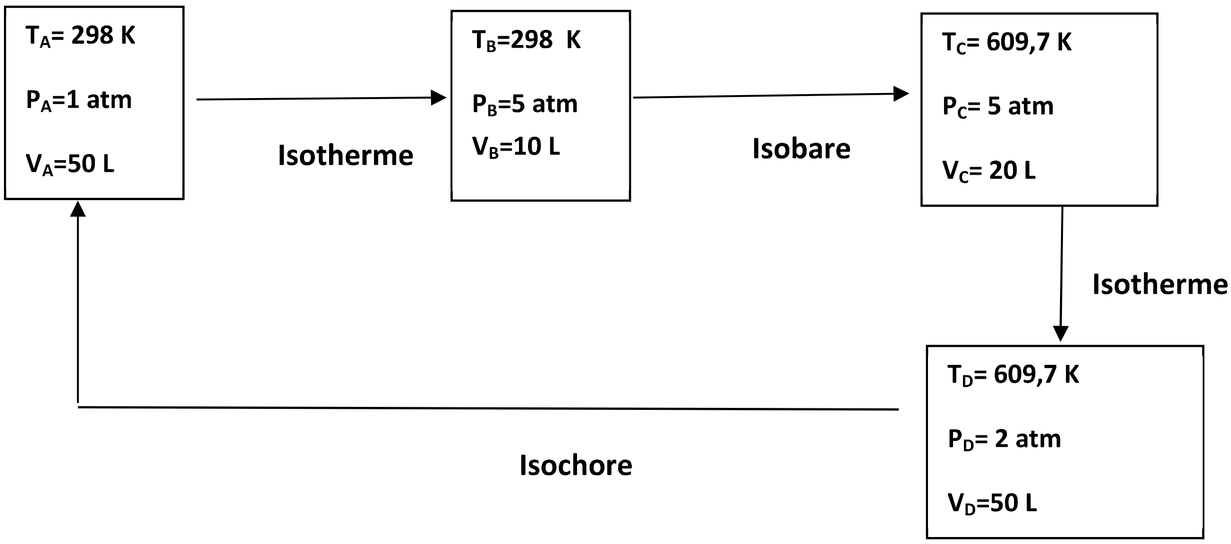
1. Calculer le nombre de moles de CO_2.
2. Remplir les différents états thermodynamiques correspondant aux différentes transformations.
3. Calculer les énergies échanges lors de ces transformations.

Solution de l'exercice 3

Calculer le nombre de moles n du dioxyde de carbone (CO_2)

$n=P_AV_A/RT_A=1.50/0,082.298 = 2$ moles

Compléter les différents états thermodynamiques.



Compléter le tableau ci-dessous :

Transformation	W	Q	ΔU	ΔH
Isotherme	$-nRTLn\ V_B/V_A$ $W_{AB}=797,5$ J	$nRTLn\ V_B/V_A$ -797,5J	0	0
Isobare	$-P(V_C-V_B)$ -5000 J	$nC_P(T_C-T_B)$ =20883 J	$nC_V(T_C-T_B)$ =15647 J	$nC_P(T_C-T_B)$ =20883 J
Isotherme	$-nRTLn\ V_D/V_C$ =-9289,4 J	$nRTLn\ V_D/V_C$ 9289,4 J	0	0
Isochore	0	$nC_V(T_A-T_D)$ =-15647 J	$nC_V(T_A-T_D)$ =-15647 J	$nC_p(T_A-T_D)$ =-20883 J

Exercice 4

Soit la réaction suivante :

CH_4 (g) + 4 Cl_2 (g) --> CCl_4(g) + 4 HCl (g)

La variation d'enthalpie de cette réaction à 298 K est : $\Delta_r H° = -401{,}08$ kJ/mol

Calculer l'enthalpie standard de cette réaction à 650 K.

Calculer l'enthalpie standard de formation de CCl_4 (g).

Données :

Composé	CH_4 (g)	Cl_2(g)	HCl(g)	CCl_4 (g)
ΔH°(kJ/mol)	-74,6	0	-92,3	?
$C_p°(J\ K^{-1}\ mol^{-1})$	35,71	33,93	29,12	83,51

Solution de l'exercice 4

Le calcul de la variation de l'enthalpie à T=650°C se fait par application de la loi de Kirchoff:

$\Delta_r H(650\ K) = \Delta_r H°(298\ K) + \int_{298}^{650} \Delta \boldsymbol{C_P dT}$

$$\Delta \boldsymbol{C_P} = \sum \boldsymbol{C_P(produits)} - \sum \boldsymbol{C_P(réactifs)}$$

$$\Delta \boldsymbol{C_P} = [Cp(CCl_4)+4C_P(HCl)]-[C_P(CH_4)+4C_P(Cl_2)]$$

$$\Delta_r H_{650K} = -391{,}03 \text{ kJ/mol}$$

Connaissant les enthalpies standard de formation des composés à 298 K, calculer l'enthalpie standard de formation de CCl_4 (g).

Par application de la loi de Hess :

$$\boldsymbol{\Delta rH°(298K)} = \sum \boldsymbol{\Delta rH°(produits)} - \sum \boldsymbol{\Delta rH°(réactifs)}$$

ΔrH°(298 K) =[**ΔrH°**(CCl_4)+4 **ΔrH°**(HCl)]-[**ΔrH°** (CH_4)+4 **ΔrH°** (Cl_2)]

ΔrH°(CCl_4)= **ΔrH°**-4 **ΔrH°**(HCl)]+ **ΔrH°** (CH_4)+4 **ΔrH°** (Cl_2)

AN:

ΔrH°(CCl_4)=-106,48 kJ/mol

Exercice 5

Deux moles de gaz diatomique N_2, initialement dans l'état A (V_A=8,2 litres, P_A=1 atm), subissent la suite de transformations réversibles :

Compression isotherme AB

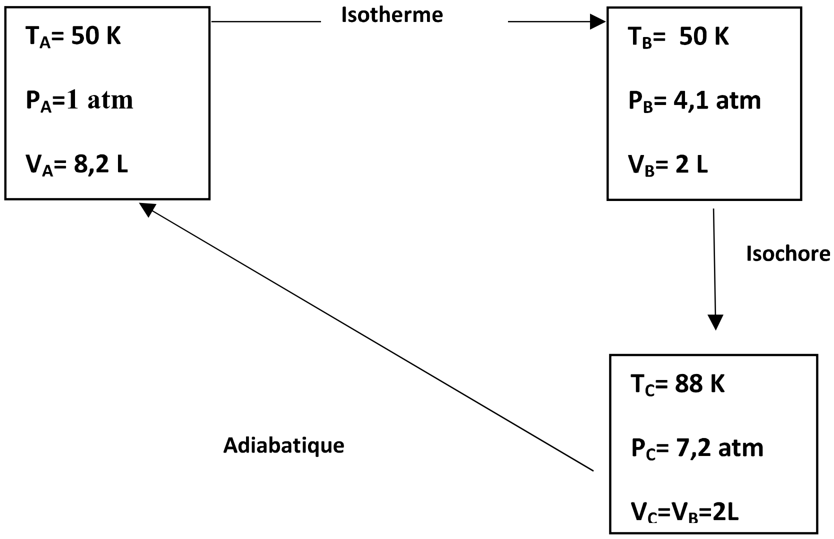
Transformation isochore BC jusqu'à la température T_C

Transformation adiabatique CA jusqu'à l'état initial.

On donne R=0,082atm.L. $K^{-1}mol^{-1}$; R=8,314 $J.K^{-1}.mol^{-1}$; 1 atm=10^5 Pa ; $1m^3=10^3$ litres.

Solution de l'exercice 5

Compléter les états thermodynamiques suivants :



Compléter le tableau ci-dessous :

Transformation	W	Q	ΔU	ΔH
Isotherme	$-nRTLnV_B/V_A$ $=1173J$	$nRTLnV_B/V_A$ $=-1173$ J	0	0
Isochore	0	$Q=nC_V(T_C-T_B)=1579$ J	$\Delta U=nC_V(T_C-T_B)= 1579$ J	$\Delta H=nC_P(T_C-T_B)$ $=2228$ J
Adiabatique	$W= \Delta U=nC_V(T_A-T_C)= -1579$ J	0	$\Delta U=nC_V(T_A-T_C)= -1579$ J	$\Delta H=nC_P(T_A-T_C)$ $=-2228$ J

Exercice 6

Un gaz monoatomique (Ar), subit une détente adiabatique réversible de V_1=0.5 l à V_2= 100 l. La température et la pression de l'argon (Ar) à l'état initial sont 298K et 100kPa.

Calculer :

1. La température finale du gaz,
2. La pression finale du gaz,
3. Les variations d'énergie interne et l'enthalpie du gaz,
4. Le travail effectué pendant la détente.

Données : C_v= 12.48 $J.k^{-1}mol^{-1}$

Solution de l'exercice 6

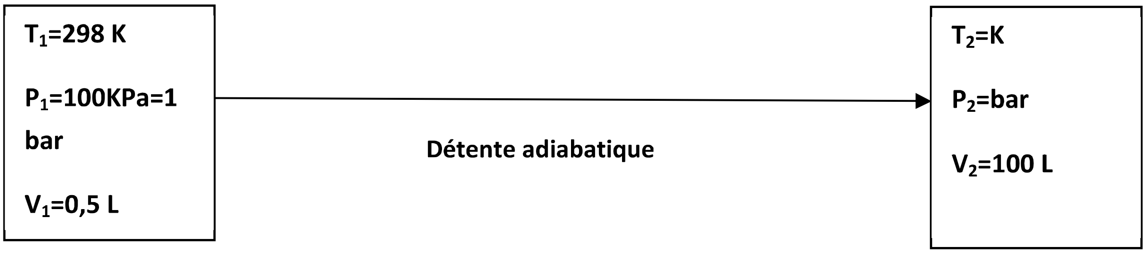
- Détermination de T et p finales

Le gaz est parfait : calcul du nombre de moles :

$$PV = nRT \leftrightarrow n = \frac{PV}{RT}$$

AN :

$$n = \frac{0,5}{0,082 * 298} = 0,02 \; mole$$



- La température finale se calcule à partir de l'équation :

$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$

Le gaz est parfait :

$$P_2 V_2 = nRT_2$$

- Détermination des différentes formes d'énergie mises en jeu lors de cette transformation :

Énergie interne :

$$\Delta U = nC_V(T_2 - T_1)$$

AN :

Enthalpie :

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

AN :

Le travail :

$$W = \Delta U = nC_V(T_2 - T_1)$$

Exercice 7

1. Calculer le travail, la chaleur, ΔU, ΔS et ΔH, d'une mole d'hélium, qui subit une détente adiabatique d'un état initial 1, caractérisé par : T_1=25°C ; P_1=1atm à un état final 2, défini par : P_2=0,1 atm.
2. Déterminer le travail W, la chaleur Q, la variation d'énergie interne, d'entropie et d'enthalpie lors de cette transformation.

<u>Solution de l'exercice 7</u>

- Remplissons les états thermodynamiques 1 et 2 :

T_1=298 K

P_1=1 atm

V_1= 24,4L

Détente adiabatique

T_2=118 K

P_2=0,1 atm

V_2=97 L

- Déterminer W, Q, ΔU, ΔH et ΔS lors de cette transformation.

$$W_{adiabatique} = \Delta U = nC_V(T_2 - T_1)$$

Le gaz est monoatomique :

$$W_{adiabatique} = -3492 \text{ J}$$

$$Q_{adiabatique} = 0$$

$$\Delta U = nC_V(T_2 - T_1)$$

$$\Delta U = -3492 \text{ J}$$

$$\Delta H = nC_P(T_2 - T_1)$$

$$\Delta H = -3742\, J$$

$$\Delta S_{adiabatique} = \frac{Q_{adiabatique}}{T} = 0$$

Exercice 8

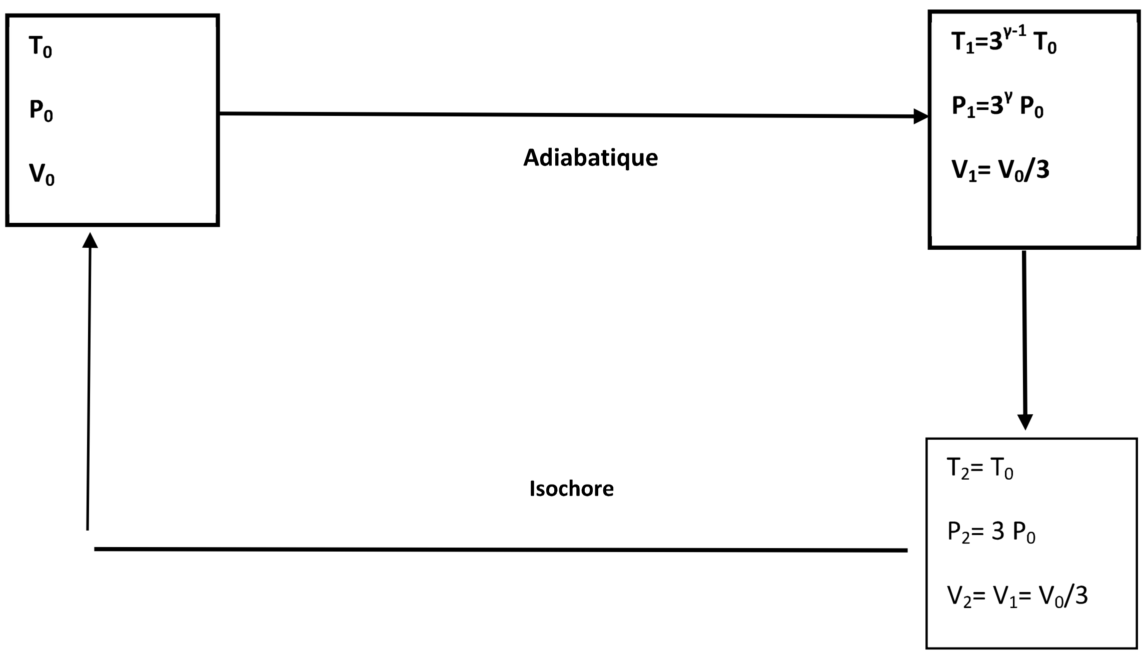
Soit un gaz parfait défini initialement par (P_0, V_0, T_0). On lui fait subir les transformations réversibles suivantes :

- Transformation adiabatique amenant le gaz à l'état ($V_1 = \frac{V_0}{3}, P_1, T_1$).
- Transformation à volume constant amenant le gaz de l'état (P_1, V_1, T_1) à l'état ($V_2 = V_1, P_2, T_2 = T_0$).
- Transformation isotherme qui le ramène de l'état (P_2, V_2, T_2) à l'état initial.
  1. Calculer les variables d'état.
  2. Écrire les expressions du travail et de la chaleur au cours des trois transformations.

N.B : $\gamma \succ 1$

Solution de l'exercice 8

- ✓ Calculons les variables d'état en remplissant le diagramme ci-dessous :



- ✓ Déterminer T_1, P_1, P_2 en fonction de T_0, P_0 et $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$

Récapitulons les coordonnées des différents états thermodynamiques A, B et C :

$$A(T_0, P_0, V_0) \quad B\left(T_1, P_1, V_1 = {V_0}/{3}\right) \quad C\left(T_2 = T_0, P_2 = 3P_0, V_2 = {V_0}/{3}\right)$$

Sachant que :

La transformation est adiabatique caractérisée par les expressions suivantes :

$$PV^{\gamma} = Cte \qquad (1)$$

$$TV^{\gamma-1} = Cte \qquad (2)$$

$$TP^{1-\gamma/\gamma} = Cte \qquad (3)$$

Par application de l'équation 2, nous pouvons déduire T_1

$$T_0 V_0^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}$$

Donc :

$$T_1 = T_0 \left(\frac{V_0}{V_1}\right)^{\gamma-1} = T_0 \left(\frac{V_0}{V_0/3}\right)^{\gamma-1} = T_0 \left(\frac{V_0}{V_0/3}\right)^{\frac{C_P}{C_V}-1}$$

- ✓ Expressions de l'énergie mécanique et calorifique :
  - *Adiabatique :*

$$W_{Adiabatique} = nC_V(T_1 - T_0) \text{ avec } n=1\text{mole}$$

$$W_{Adiabatique} = \Delta U = C_V T_0 (3^{\gamma-1}-1)$$

$$Q_{Adiabatique} = 0$$

  - *Isochore :*

Calcul du travail et de la chaleur échangés lors du passage de l'état B à l'état C

$$W_{Isochore} = 0$$

$$Q_{Isochore} = \Delta U = nC_V(T_2 - T_1)$$

$$Q_{Isochore} = \Delta U = C_V(T_0 - 3^{\gamma-1}T_0) = C_V T_0(1 - 3^{\gamma-1}) = -W_{Adiabatique}$$

- *Isotherme :*

$$W_{Isotherme} = -nRTLn\frac{V_0}{V_2}$$

$$W_{Isotherme} = -RT_0Ln\frac{V_0}{3V_0} = RT_0Ln3$$

$$Q_{Isotherme} = -W = nRTLn\frac{V_0}{V_2} = \ -RT_0Ln3$$

$$\Delta U_{isotherme} = 0$$

Exercice 9

On considère une masse de 1,2 kg de CO_2 sous une pression de 1 atm et contenu dans un volume de 0,8 m^3.

Déterminer en joules et en calories, la quantité de chaleur qu'il faut fournir à ce gaz pour élever sa pression à 5 atm.

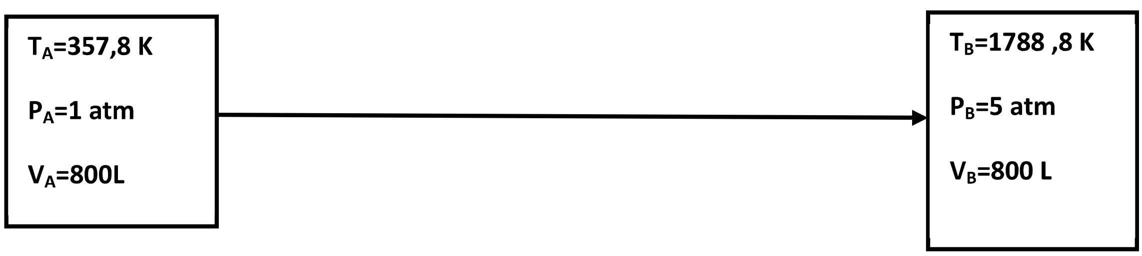
On donne :

A_O=16 g/mol ; A_C=12 g/mol ; γ=1,29; R=8,314 J.mol-1.K^{-1}

Solution de l'exercice 9

Calcul du nombre de mole de gaz supposé parfait :

$$n = \frac{m}{M} = 27,27 \quad moles$$



Par application du 1er principe de la thermodynamique :

$$\Delta U = Q + W$$

$$W = 0$$

D'où

$$Q = nC_V(T_B - T_A)$$

AN : $Q = 1118{,}8$ kJ = 267,7 kcal

Exercice 10

- On considère un gaz parfait de n=1mol, défini dans l'état initial par P_A=1 atm et V_A=10 L. Ce gaz subit une compression adiabatique réversible jusqu'à l'état B défini par : $T_B=1{,}6T_A$
    1. Calculer $\Delta \boldsymbol{S}$ du gaz lors de cette transformation.
    2. Calculer le volume final.
- On part du même état initial (A) pour faire subir à une mole de ce gaz une compression adiabatique irréversible jusqu'à l'état C défini par : P_C=2,5 atm
    1. Calculer V_C et T_C.
    2. Calculer $\Delta \boldsymbol{S}$ du gaz lors de cette transformation.

On donne : C_P=21 $J.K^{-1}.mol^{-1}$; R=8,314 $J.K^{-1}.mol^{-1}$

Solution de l'exercice 10

La transformation est adiabatique Q_{rev}=0

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} = 0$$

Calcul de V_B

Pour une transformation adiabatique :

$$T_A V_A^{\gamma-1} = T_B V_B^{\gamma-1}$$

$V_B = V_A(T_A/T_B)^{1-\gamma}$ avec $\gamma = C_P/C_P - R$

$$V_B = 4{,}9\ L$$

a) D'après le 1er principe :

$$\Delta U = W_{irrev} = \frac{1}{\gamma - 1}(P_C V_C / P_A V_A) = -P_C(V_C - V_A)$$

$$V_C = 6,4\ L$$

Le gaz est parfait :

$$P_C V_C = nRT_C$$

$$T_C = P_C V_C / nR$$

$$T_C = 195\ K$$

Calcul de la variation d'entropie du gaz lors de cette transformation :

$$dS = C_P \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = C_P Ln\, T_C / T_A$$

$$\Delta S = 2,25\ JK^{-1}$$

Exercice 11

Calculer l'entropie du plomb vapeur à 25°C et 1 atm à partir des données suivantes :

C_P(Pb solide)	6,7 cal.K^{-1}.mol^{-1}
C_P(Pb liquide)	6,3 cal.K^{-1}.mol^{-1}
C_P(Pb vapeur)	4,97 cal.K^{-1}.mol^{-1}
T_f (Pb)	600 °K
T_{eb}(Pb)	2023 °K
Entropie de fusion du Pb	1,9 cal.K^{-1}.mol^{-1}
Entropie d'ébullition du Pb	22,4 cal.K^{-1}.mol^{-1}
Entropie de Pb solide à 25°C	15,53 cal.K^{-1}.mol^{-1}

Solution de l'exercice 11

Pb(solide) $\longrightarrow$ **Pb(liquide)** $\longrightarrow$ **Pb (vapeur) T=298K, P=1atm**

$$\Delta S = \Delta S_{25°C} + \Delta S_1 + \Delta S_{fusion} + \Delta S_2 + \Delta S_{vap} + \Delta S_3$$

$$\Delta S_1 = C_{P(Pb\ solide)} Ln \frac{T_f}{298}$$

$$\Delta S_{12} = 6,7 Ln \frac{600}{298} = 4,68\ cal\ K^{-1}$$

$$\Delta S_2 = C_{P(Pb\ liquide)} Ln \frac{T_{vap}}{T_f}$$

$$\Delta S_1 = 6,3 Ln \frac{2023}{600} = 4,68\ cal\ K^{-1} mol^{-1} = 7,65\ cal\ K^{-1}$$

$$\Delta S_2 = C_{P(Pb\ vapeur)} Ln \frac{298}{T_{vap}}$$

$$\Delta S_3 = 4,97 Ln \frac{298}{2023} = 4,68\ cal\ K^{-1} mol^{-1} = -9,5\ cal\ K^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S_{25°C} + \Delta S_1 + \Delta S_{fusion} + \Delta S_2 + \Delta S_{vap} + \Delta S_3$$

AN :

$$\Delta S = 15,53 + 4,68 + 7,65 + 1,9 + 22,4 - 9,5 = 42,64\ cal\ K^{-1}$$

Exercice 12

1. On considère une mole de gaz parfait, soumise à des transformations suivant des processus réversibles :

Ce gaz passe de l'état A défini par les valeurs (P_1, V_1, T_1) à l'état (B) défini par les valeurs (P_1, V_2, T_2). Donner l'expression du travail et de la quantité de chaleur échangés, de la variation d'énergie interne et de la variation d'enthalpie du gaz pendant cette transformation.

2. Cette mole de gaz parfait passe maintenant de l'état (B) défini par les valeurs (P_1, V_2, T_2) à l'état C défini par les valeurs (P_2, V_2, T_1). Exprimer le travail et la quantité de chaleur échangés, la variation d'énergie interne et la variation d'enthalpie du gaz pendant cette nouvelle transformation.
3. Le gaz passe maintenant de l'état (A) défini par les valeurs (P_1, V_1, T_1) à l'état C défini par les valeurs (P_2, V_2, T_1). Que deviennent les variations d'énergie interne et d'enthalpie du gaz ? Donner les expressions du travail et de la quantité de chaleur échangés.

Données :P_A=2atm ;T_A=300K ;T_B=500K ;R=8,31J.K^{-1}.mol^{-1} ;C_v=20,77J.K^{-1}.mol^{-1} ;C_p=29,08J.K^{-1}.mol^{-1}

<u>Solution de l'exercice 12</u>

État A		État B
T_A=300 K		T_B=500 K
P_A=2 atm	→ Transformation isobare →	P_B= P_A=2 atm
V_A=12,3L		V_B= 20,5 L

Remplissons les états thermodynamiques ci-dessus :

Le gaz est parfait, il est régi par l'équation :

$$PV = nRT \text{ avec n=1mole}$$

Calculons V_A

$$P_A V_A = RT_A$$

$$V_A = \frac{RT_A}{P_A}$$

$$V_A = 12{,}3 \text{ L}$$

$$P_B V_B = RT_B$$

$$V_B = \frac{RT_B}{P_B}$$

$$V_B = 20{,}5 \text{ L}$$

Calculons le travail, la chaleur, la variation de l'énergie interne et de l'enthalpie des différentes transformations :

1ère transformation : Transformation isobare :

$$\boldsymbol{W_{AB} = W_{isobare} = -P_{ext}(V_B - V_A)}$$

$$\boldsymbol{W_{AB} = W_{isobare} = -1640\,J}$$

$$\boldsymbol{Q_{AB} = Q_{isobare} = \Delta H_{AB} = C_P(T_B - T_A)}$$

$$\boldsymbol{Q_{isobare} = 5816J}$$

$$\boldsymbol{\Delta U_{AB} = C_V(T_B - T_A)}$$

$$\boldsymbol{\Delta U_{AB} = +4154\,J}$$

Transformation B→C : transformation isochore qui correspond au remplissage des états thermodynamiques B et C ci-dessous :

T_B=500 K P_B=2 atm V_B=20,5L	$\xrightarrow{\text{Transformation isochore}}$	T_C= T_A=300 K P_C=1,2 atm V_C=V_B=20,5L

Calculons le travail, la chaleur, la variation de l'énergie interne et de l'enthalpie de la 2ème transformation : Transformation isochore :

$$\boldsymbol{W_{BC} = W_{isochore} = 0\,J}$$

$$\boldsymbol{Q_{BC} = Q_{isochore} = \Delta U_{BC} = C_V(T_C - T_B)}$$

$$\boldsymbol{Q_{isochore} = -4154\,J}$$

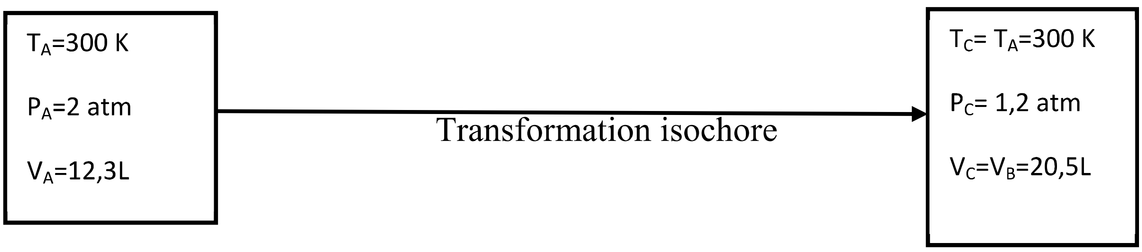
$$\Delta U_{BC} = C_V(T_C - T_B)$$

$$\Delta U_{AB} = -4154\, J$$

$$\Delta H_{BC} = C_P(T_C - T_B)$$

$$\Delta H_{BC} = 5816 J$$

Transformation A→C : transformation isotherme qui correspond au remplissage des états thermodynamiques A et C ci-dessous :



Calculons le travail, la chaleur, la variation de l'énergie interne et de l'enthalpie de la 3ème transformation : Transformation isotherme :

$$W_{AC} = W_{isotherme} = -nRTLn\frac{V_C}{V_A}$$

$$W_{AC} = W_{isotherme} = -1274\, J$$

$$Q_{AC} = Q_{isotherme} = -W_{isotherme} = 1274\, J$$

$$Q_{isotherme} = 1274\, J$$

$$\Delta U_{AC} = C_V(T_C - T_B)$$

$$\Delta U_{AB} = 0\, J$$

$$\Delta H_{AC} = C_P(T_C - T_B)$$

$$\Delta H_{BC} = 0\,J$$

<u>Exercice 13</u>

Une mole d'un gaz parfait monoatomique, d'une température initiale 300 °K passe par une transformation de 10 atm à 1 atm. Calculer T_f, V_f, et W lorsque cette transformation est :

- Réversible
- Irréversible, à pression extérieure constante et égale à 1 atm.

<u>Solution de l'exercice 13</u>

Calculons les variables d'état en remplissant les états thermodynamiques ci-dessous :

État A		État B
T_A=300 K	Transformation adiabatique →	T_B= K
P_A= 10 atm		P_B= 1 atm
V_A= 2,46 L		V_B= L

Pour une transformation adiabatique, nous avons les expressions suivantes :

$$PV^{\gamma} = Cte$$

$$TV^{\gamma-1} = Cte$$

$$TP^{1-\gamma/\gamma} = Cte$$

$$P_A V_A^{\gamma} = P_B V_B^{\gamma}$$

Tirons V_B

$$V_B = \left(\frac{P_A}{P_B}\right)^{1/\gamma} V_A$$

$V_B = 36\ L$

Exercice 14

La réaction de combustion du benzène est :

$$C_6H_6(liq) + 15/2\ O_2(g) \rightarrow 6CO_2(g) + 3H_2O(liq)$$

Les enthalpies molaires standard de formation à 25°C sont portées sur le tableau ci-dessous:

	CO_2(g)	H_2O(liq)	C_6H_6(liq)
$\Delta H°_f$($kJ.mol^{-1}$)	-393.5	-285.8	+49.0

Calculer l'enthalpie standard de combustion du benzène à 25°C.

A 25°C, l'enthalpie standard de la réaction :

$$CO_2(g) \ + \ H_2(g) \ \rightarrow CO(g) \ + \ H_2O(g)$$

est $\Delta H° = -2.84kJ$.

En utilisant les données qui précède, calculer l'enthalpie molaire standard de formation du monoxyde de carbone. On donne l'enthalpie molaire standard de vaporisation de l'eau à 25°C : +44.27 $kJ.mol^{-1}$.

Solution de l'exercice 14

Nous appliquons la loi de Hess :

$$\Delta rH°(298K) = \sum \Delta rH°(produits) - \sum \Delta rH°(réactifs)$$

$$\Delta rH°(298K) = \left(6\Delta H^0_{f(CO2,g)} + 3\Delta H^0_{f(H2O,l)}\right) - \left(\Delta H^0_{f(C6H6,g)} + 15/2\Delta H^0_{f(O2,g)}\right)$$

$$\Delta rH°(298K) = -3169kJmol^{-1}$$

A 25°C, l'enthalpie standard de la réaction :

$CO_2(g) \ + \ H_2(g) \ \rightarrow CO(g) \ + \ H_2O(g)$

est $\Delta H° = -2.84kJ$

Calcul de l'enthalpie molaire standard de formation du monoxyde de carbone. On donne l'enthalpie molaire standard de vaporisation de l'eau à 25°C : +44.27 $kJ.mol^{-1}$.

$$\Delta rH°(298K) = \sum \Delta rH°(produits) - \sum \Delta rH°(réactifs)$$

$$\Delta H^0_{Réaction} = [\Delta H^0_{f(CO)} + \Delta H^0_{f(H2O)}] - [\Delta H^0_{f(CO2)} - \Delta H^0_{f(H2)}]$$

Avec :

$$\Delta H^{\circ}_{Vap,H2O} = \Delta H^{\circ}_{f,H2O(g)} - \Delta H^{\circ}_{f,H2O(l)}$$

Exercice 15

Connaissant l'enthalpie de formation de l'acide cyanhydrique en solution aqueuse à 20°C : $\Delta H^{\circ}_f(HCN,aq) = 105.4$ kj.mol^{-1} et l'enthalpie à 20°C de la réaction de synthèse de l'adénine $C_5H_5N_5$ en solution aqueuse à partir de l'acide cyanhydrique :

$$\mathbf{5\,HCN(aq) \longrightarrow C_5H_5N_5(aq) \qquad \Delta H^{\circ} = -422.4\ kJ}$$

Donner l'enthalpie molaire de formation de l'adénine en solution aqueuse dans les mêmes conditions expérimentales.

Solution de l'exercice 15

$$\Delta rH^{\circ}(298K) = \sum \Delta rH^{\circ}(produits) - \sum \Delta rH^{\circ}(réactifs)$$

$$\Delta rH^{\circ}(293K) = (\Delta Hf^{\circ}_{C5H5N5}) - 5(\Delta Hf^{\circ}_{HCN})$$

$$\Delta Hf^{\circ}_{C5H5N5} = \Delta rH^{\circ}(293K) + 5(\Delta H^{\circ}_{HCN})$$

$$\Delta Hf^{\circ}_{C5H5N5} = 105\ kJ$$

Exercice 16

1. Calculer à 25°C l'enthalpie de la réaction :

$$\mathbf{CO(NH_2)_2(c) + H_2O(l) \longrightarrow CO_2(g) + 2NH_3(g)}$$

Connaissant à la même température, les enthalpies de réactions suivantes :

$1/2H_2(g) + 1/2Cl_2(g) \rightarrow HCl(g)$	**$\Delta H^{\circ}_2 = -92.30$ kJ.mol^{-1}**
$CO(g) + H_2O(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2(g)$	**$\Delta H^{\circ}_3 = -41.13$ kJ**
$CO(g) + Cl_2(g) \rightarrow COCl_2(g)$	**$\Delta H^{\circ}_4 = -112.5$ kJ**
$H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$	**$\Delta H^{\circ}_5 = 44.27$ kJ.mol^{-1}**

$$\mathbf{COCl_2(g) + 2NH_3(g) \rightarrow CO(NH_2)_2(c) + 2HCl(g) \qquad \Delta H°_6 = -201.0\ kJ.}$$

2. La décomposition de l'urée par l'eau CO2 et NH3 est catalysée par l'enzyme uréase en solution aqueuse. En vous aidant du résultat obtenu à la première question, calculer à 25°C l'enthalpie de la réaction :

$$CONH_2(aq) + H_2O(l) \rightarrow CO_2(aq) + 2NH_3(aq)$$

On donne à 25°C les enthalpies molaires de dissolution des composés à dilution infinie :

	Urée	CO_2	NH_3
$\Delta H°_d(kJ.mol^{-1})$	13.93	-19.41	-34.64

<u>Solution de l'exercice 16</u>

La réaction 1 est une combinaison des réactions 2 à 6 :

$$\Delta \boldsymbol{H}_1^{\circ} = 2\Delta \boldsymbol{H}_2^{\circ} + \Delta \boldsymbol{H}_3^{\circ} - \Delta \boldsymbol{H}_4^{\circ} + \Delta \boldsymbol{H}_5^{\circ} - \Delta \boldsymbol{H}_6^{\circ}$$

AN :

$\Delta \boldsymbol{H}_1^{\circ} = \mathbf{132,04}$ $kJ.mol^{-1}$

<u>Exercice 17</u>

Soit la réaction :

$$\mathbf{C_6H_5CH_3(g) + 3H_2(g) \longrightarrow C_6H_{11}CH_3(g)}$$

Quelle est l'enthalpie de la réaction ci-dessus à 25°C ? À 125°C ?

	$C_6H_5CH_3(g)$	$H_2(g)$	$C_6H_{11}CH_3(g)$
$\Delta H°_f(kj.mol^{-1})$	50.0	0	-154.8
$C_p^0(j.k^{-1}mol^{-1})$	81.59	28.53	135.14

Données :

Solution de l'exercice 17

$$\Delta rH°(298K) = \sum \Delta rH°(produits) - \sum \Delta rH°(réactifs)$$

$$\Delta rH°(298\ K) = [\ \Delta rH°(C_6H_{11}CH_3) - \Delta rH°(\ C_6H_5CH_3)]$$

$$\Delta rH°(298\ K) = -205\ kJ/mol$$

À 125°C : nous appliquons la loi de Kirchoff :

$$\Delta_rH(398{,}15\ K) = \Delta_rH°(298{,}15\ K) + \int_{298{,}15}^{398{,}15} \Delta C_P dT$$

$$\Delta C_P = \sum C_P(produits) - \sum C_P(réactifs)$$

$$\Delta C_P = 25\ kJ/mol$$

$$\Delta_rH_{650K} = -202{,}3\ kJ/mol$$

Exercice 18

Déterminer l'énergie de la liaison C-H dans le méthane à partir des données récapitulées dans le tableau :

$\Delta_fH°\ (CH_4)$	$\Delta_{sub}H°\ (Cs)$	$\Delta_LH°\ (H\text{-}H)$
74,8 $kJ.mol^{-1}$	717 kJ	-436 kJ

Solution de l'exercice 18

T = 298 K

$$\begin{tikzcd}
C.(g) + 4H. \arrow[rr, "4\Delta H_{f(C\text{-}H)}"] \arrow[dr, "\Delta H_1"'] & & CH4 \\
& C(s) + 2H_2(g) \arrow[ur, "\Delta H_{f(CH4)}"'] &
\end{tikzcd}$$

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

$$\Delta H_{cycle} = 4\Delta H_{f(C-H)} - \Delta H_{f(CH4)} + \Delta H_{sub(C,S)} - \Delta H_{f(H-H} = 0$$

$$\Delta H_{f(C-H)} = -269,55\ kJ/mol$$

<u>Exercice 19</u>

Déterminer à 20°C et à 500°C la chaleur de formation de méthane (CH_4) à partir des données suivantes :

$C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$ $\quad\Delta H^{\circ}{}_{298K} = -94,2\ kCal.mol^{-1}$

$H_{2(g)} + 1/2O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(g)}$ $\quad\Delta H^{\circ}{}_{298K} = -68,35\ kCal.mol^{-1}$

$CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(g)}$ $\quad\Delta H^{\circ} = -212,98\ kCal.mol^{-1}$

On donne :

$$C_{P(Cs)}(cal.mol^{-1}.K^{-1}) = 1,1 + 48.10^{-4}T + 12.10^{-7}T^2$$

$$C_{P(H_{2(g)})}(cal.mol^{-1}.K^{-1}) = 6,5 + 9.10^{-1}T$$

$$C_{P(CH_{4(g)})}(cal.mol^{-1}.K^{-1}) = 5,34 + 1140.10^{-4}T$$

<u>Solution de l'exercice 19</u>

Chaleur de formation du méthane à 298,15K :

$$\Delta H_R = \Delta H_{f(CH4)} - \Delta H_{f(CO2)} - 2\Delta H_{f(H2O)}$$

$$\Delta H_{f(CH4)} = \Delta H_R + \Delta H_{f(CO2)} + 2\Delta H_{f(H2O)}$$

$$\Delta H_{f(CH4)} = 444\ kCal.mol^{-1}$$

<u>Exercice 20</u>

Soit les réactions suivantes à 298K :

1) $C_{(s)} + 2H_2O_{(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + 2H_{2(g)}$ ΔH_1°= ?

2) $C_{(s)} + 2H_{2(g)} \rightarrow CH_{4(g)}$ $\Delta H_2^{\circ} = 74,9\ kJ.mol^{-1}$

3) $CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(g)}$ $\Delta H_3^{\circ} = -804,2\ kJ.mol^{-1}$

4) $H_2O_{(g)} \rightarrow H_{2(g)} + 1/2O_{2(g)}$ $\Delta H_4^{\circ} = 231,8\ kJ.mol^{-1}$

Calculer les chaleurs de la réaction (1) à pression constante et à volume constant à 500K.

Données :

$C_P(C_s) = 16,84 + 4,77.10^{-3}T$ $JK^{-1}mol^{-1}$

$C_P(H_2O_{(g)}) = 3,54 + 1,29.10^{-3}T$ $JK^{-1}mol^{-1}$

$C_P\left(H_{2(g)}\right) = 27,28 + 3,26.10^{-3}T$ $JK^{-1}mol^{-1}$

$C_P(CO_{2(g)}) = 44,22 + 8,79.10^{-3}T$ $JK^{-1}mol^{-1}$

Solution de l'exercice 20

$$\Delta H_1^{\circ} = \Delta H_2^{\circ} - \Delta H_3^{\circ} + 4\Delta H_4^{\circ}$$

AN : ΔH_1° =1806,3 $kJ.mol^{-1}$

Pour calculer la variation d'enthalpie de la réaction à 500 K, on doit appliquer la loi de Kirchoff :

$$\Delta_r H(500\ K) = \Delta_r H^{\circ}(298,15\ K) + \int_{298,15}^{500} \Delta C_P dT$$

La chaleur à volume constant, représente la variation d'énergie interne.

D'après le 1er principe :

$$\Delta_r H(500\ K) = \Delta_r U(500\ K) + \Delta nRT$$

Exercice 21

Soit la réaction chimique suivante :

$$C_2H_{4(g)} + H_2O_{(g)} \leftrightarrow C_2H_5OH_{(g)}$$

1. Calculer à 25°C l'enthalpie libre standard de la réaction.
2. Est-ce- que cette réaction est favorable à la formation de $C_2H_5OH_{(g)}$?
3. Calculer la constante d'équilibre à 25°C.

4. Calculer la constante d'équilibre à 573 K en admettant que ΔH° de la réaction est constante dans l'intervalle de température considéré.
5. Comment peut-on favoriser la formation de $C_2H_5OH_{(g)}$?
6. On suppose qu'à l'instant initial, on mélange à 573 K une mole de C_2H_4 et une mole d'eau. Calculer en moles la composition du mélange à l'équilibre sachant que la pression finale est de 20 atm.

Données :

Composés	ΔH_f° (kJ.mol^{-1})	ΔG_f° (kJ.mol^{-1})
$\boldsymbol{C_2H_{4(g)}}$	52,28	68,12
$\boldsymbol{H_2O_{(g)}}$	-241,83	-228,59
$\boldsymbol{C_2H_5OH_{(g)}}$	-235,08	-168,45

Solution de l'exercice 21

$$\boldsymbol{C_2H_{4(g)} + H_2O_{(g)} \leftrightarrow C_2H_5OH_{(g)}}$$

Calcul de l'enthalpie libre standard à 25°C de la réaction.

$$\boldsymbol{\Delta G^0_{réaction} = \sum \Delta G^0_{f(produits)} - \sum \Delta G^0_{f(réactifs)}}$$

$$\boldsymbol{\Delta G^0_{réaction} = -7{,}98\ kJ}$$

$\Delta G^0_{réaction}$ est inférieure à 0, la réaction est spontanée. Elle est favorable à la formation de l'éthanol $C_2H_5OH_{(g)}$.

Calcul de la constante d'équilibre à 25°C :

$$\boldsymbol{\Delta G^\circ_{298K}} = -RTLnK$$

$$\boldsymbol{K = 25}$$

Calculons maintenant la constante d'équilibre K à la température de 573,15 K

Nous appliquons dans ce cas l'équation de vant'Hoff :

$$\frac{d\ln K_P}{dT} = \frac{\Delta H_T^\circ}{T^2}$$

$$\ln\frac{K_{T2}}{K_{T1}} = \int_{T1}^{T2} \frac{\Delta H_T^\circ}{RT^2} dT$$

ΔH_T° est supposée constante dans l'intervalle de température :

$$\ln\frac{K_{T2}}{K_{T1}} = \frac{\Delta H_T^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Calculons ΔH_T° à la température T1=298K : Pour ce faire, nous appliquons la loi de Hess :

$$\Delta H^0_{réaction} = \sum \Delta H^0_{f(produits)} - \sum \Delta H^0_{f(réactifs)}$$

AN :

$$\Delta H^0_{réaction} = -45,53\ kJ$$

$$K_{573,15} = 3,75.10^{-3}$$

Exercice 22

On considère l'équilibre en phase gazeuse suivant :

$$N_{2(g)} + O_{2(g)} \leftrightarrow 2NO_{(g)}$$

1. Calculer l'enthalpie de la réaction ci-dessus à la température T_1=328 K. On supposera que les capacités calorifiques molaires sont constantes dans l'intervalle de température considéré.
2. Calculer la valeur de la constante d'équilibre à la température T_1.
3. Dans quel sens se déplace l'équilibre lorsque la température augmente ?
4. Quelle est l'influence de l'introduction, d'un gaz inerte ?

5. On chauffe de l'air à 2000 K ; à cette température l'azote et l'oxygène réagissent selon l'équilibre ci-dessus. La constante d'équilibre vaut 4.10^{-4}.

Quelle est à cette température, la valeur de la pression partielle de NO, la pression totale étant de 1 atm. On supposera que l'air est constitué de 20% d'oxygène et de 80% d'azote.

Données :

T_{0298K}	$N_{2(g)}$	$O_{2(g)}$	$NO_{(g)}$
C_P /$J.K^{-1}.mol^{-1}$	29,12	29,36	29,86
S°/ $J.K^{-1}.mol^{-1}$	191,49	205,03	210,62
ΔH°/ $kJ.mol^{-1}$			90,37
ΔG°/ $kJ.mol^{-1}$			

<u>Solution de l'exercice 22</u>

Pour calculer la variation d'enthalpie à la température T_1=328 K, nous appliquons la loi de Kirchoff, donnée par l'expression ci-dessous :

$$\Delta H^{\circ}_{328K} = \Delta H^{\circ}_{298K} + \int_{298K}^{T_1=328K} \Delta C_P dT$$

Les capacités calorifiques molaires à pression constante sont supposées constantes dans l'intervalle de température. La variation ΔC_P est donnée par l'expression ci-dessous :

$$\Delta C_P = \sum nC_{P(produits)} - nC_{P(réactifs)}$$

$$\Delta C_P = 2C_{P(NO)} - \left[C_{P(N_2)} + C_{P(O_2)}\right]$$

ΔC_P =1,24 J K^{-1} mol^{-1}

D'où

$$\Delta H^{\circ}_{328K} = 180,77\mathrm{J}$$

La réaction est endothermique

Calculons la variation d'entropie à la température T_1=328 K :

$$\Delta S^{\circ}_{328K} = \Delta S^{\circ}_{298K} + \int_{298K}^{T_1=328K} \Delta C_P(\frac{dT}{T})$$

$$\Delta \boldsymbol{S}^{\circ}_{\boldsymbol{328K}} = \Delta \boldsymbol{S}^{\circ}_{\boldsymbol{298K}} + \Delta \boldsymbol{C_P Ln}(\frac{\boldsymbol{T1}}{\boldsymbol{298}})$$

$$\Delta \boldsymbol{S}^{\circ}_{\boldsymbol{298K}} = \sum \boldsymbol{S}^{\circ}_{\boldsymbol{Produits}} - \sum \boldsymbol{S}^{\circ}_{\boldsymbol{réactifs}}$$

$\Delta \boldsymbol{S}^{\circ}_{\boldsymbol{298K}} = \boldsymbol{24,72}$ J K^{-1}

$\Delta \boldsymbol{S}^{\circ}_{\boldsymbol{328K}} = \boldsymbol{24,83}$ J K^{-1}

La variation d'enthalpie libre de cette réaction à 328K :

$$\Delta \boldsymbol{G}^{\circ}_{\boldsymbol{328K}} = \Delta \boldsymbol{H}^{\circ}_{\boldsymbol{328K}} - \boldsymbol{T}\Delta \boldsymbol{S}^{\circ}_{\boldsymbol{328K}}$$

$$\Delta \boldsymbol{G}^{\circ}_{\boldsymbol{328K}} = \boldsymbol{-172,6\ kJ}$$

$\Delta \boldsymbol{G}^{\circ}_{\boldsymbol{328K}}$ est inférieure à zéro, la réaction est donc spontanée et l'équilibre se déplace dans le sens 1

La constante d'équilibre se calcule à partir de l'expression ci-dessous :

$$\Delta \boldsymbol{G}^{\circ}_{\boldsymbol{328K}} = -RTLnK$$

$K = e^{-\frac{\Delta G^{\circ}_{328K}}{RT}} = 3.10^{27}$

La constante de l'équilibre est très grande, donc cette réaction est pratiquement totale dans le sens 1.

Le sens qualitatif de cette variation en fonction de la température est donné par la loi de Le Châtelier :

Une augmentation de la température favorise une réaction d'équilibre dans le sens où elle est endothermique.

L'introduction d'un gaz inerte n'a pas d'influence sur le sens de déplacement de cet équilibre puisque Δn=0 (pas de variation du nombre de moles)

	N2(g)	O2(g)	NO(g)	total
Le nombre de moles initial	4n	n	0	5n
Le nombre de moles à l'équilibre	n(4-α)	n(1-α)	2n α	5n
Pression partielle	$\frac{4-\alpha}{5}P_T$	$\frac{1-\alpha}{5}P_T$	$\frac{2\alpha}{5}P_T$	P_T

<u>Exercice 23</u>

Calculer la variation d'entropie à 25°C de la réaction :

$$\boldsymbol{CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2}$$

Connaissant les entropies suivantes :

Constituants	$CaCO_3$	CaO	CO_2
Entropie/ cal.mol^{-1}.K^{-1}	22,2	9,5	51,1

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

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$$

Sachant que :

$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$ ΔG=-61,4 cal

$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ ΔG=-54,63 cal

<u>Solution de l'exercice 23</u>

Calcul de la variation de $\Delta S^{\circ}_{R(298K)}$ de la réaction (1)

$$\boldsymbol{\Delta S^{\circ}_{R(298K)} = \sum S^{\circ}_{Produits} - \sum S^{\circ}_{Réactifs}}$$

AN :

$$\Delta S^{\circ}_{R(298K)} = \mathbf{38,4\ cal.mol^{-1}.K^{-1}}$$

Calcul de la variation de ΔG°_R de la réaction (2) en se basant sur les enthalpies libres des réactions (3) et (4) :

La réaction (2) est la soustraction des réactions (3) et (4), donc :

$$\Delta \boldsymbol{G_2} = \Delta \boldsymbol{G_3} - \Delta \boldsymbol{G_4}$$

$\Delta \boldsymbol{G_2}$ =-6,77 kcal

Exercice 24

1. Calculer la variation d'énergie interne mise en jeu lors du passage d'une molécule-gramme d'eau liquide à 100°C à une molécule-gramme d'eau vapeur à la même température. On donne la chaleur latente de vaporisation égale à 499 cal/g.
2. L'alcool méthylique a un point d'ébullition voisin de 65°C. Il faut fournir 263 cal pour vaporiser 1g d'alcool liquide à 65°C sous une pression de 1 atm.

Calculer la variation d'énergie interne mise en jeu lors du passage d'une molécule-gramme d'alcool méthylique liquide à 65°C à une molécule-gramme d'alcool méthylique vapeur à la même température.

3. On supposera que la vapeur de l'alcool méthylique se comporte comme un gaz parfait.

On négligera le volume du liquide.

Solution de l'exercice 24

La variation d'énergie interne dans une réaction chimique ou un changement d'état est égale à la chaleur de cette transformation à volume constant.

Rappelons que la chaleur latente d'un changement d'état est égale à la chaleur mise en jeu par ce changement à température fixe. Pour transformer 1g d'eau liquide en 1g d'eau vapeur à 100°C, il faut fournir 499 cal. Pour une molécule gramme :

$$\Delta \boldsymbol{U} = \mathbf{499 * 18 = 8982\ cal}$$

Calculons l'énergie totale nécessaire pour vaporiser une molécule-gramme de l'alcool méthylique à 65°C : poids moléculaire de l'alcool CH_3OH = 32 g/mol.

Pour 1g il faut 263 cal, pour 32 g il faut 32*263= 8416 cal/mol ; soit Q=8,416 kcal/mol .

Cette énergie représente :

La variation d'énergie interne ΔU lors du changement d'état ;

Le travail fourni à l'extérieur par la variation de volume de l'alcool méthylique lors de sa vaporisation, soit -PΔV.

$\boldsymbol{\Delta V}$ correspond à la variation de volume lors du passage d'1 mole de CH3OH liquide (volume négligeable) à 1 mole de CH_3OH gazeux à 65°C, c'est-à-dire au volume occupé par 1 mole de CH_3OH gazeux à 65°C.

D′après la loi d′avogadro, à 0°C , ce volume est voisin de 22,4 l.

Si l'on assimile la vapeur à un gaz parfait, on peut calculer ce volume à 65°C et sous 1 atm : PV=nRT, soit, à deux températures, n et P restent constants,

$\boldsymbol{T_1 = 273\ K}$

$\boldsymbol{T_2 = 333\ K}$

$$\boldsymbol{V_2 = V_1 \frac{T_2}{T_1} = 22,4 * \frac{338}{273} = 27,73\ l}$$

D'où :

$$\boldsymbol{W = -P\Delta V = -671,62\ cal}$$

Or l'énergie interne :

$$\boldsymbol{\Delta U = Q - P\Delta V = 7,74\ kcal/mol}$$

<u>Exercice 25</u>

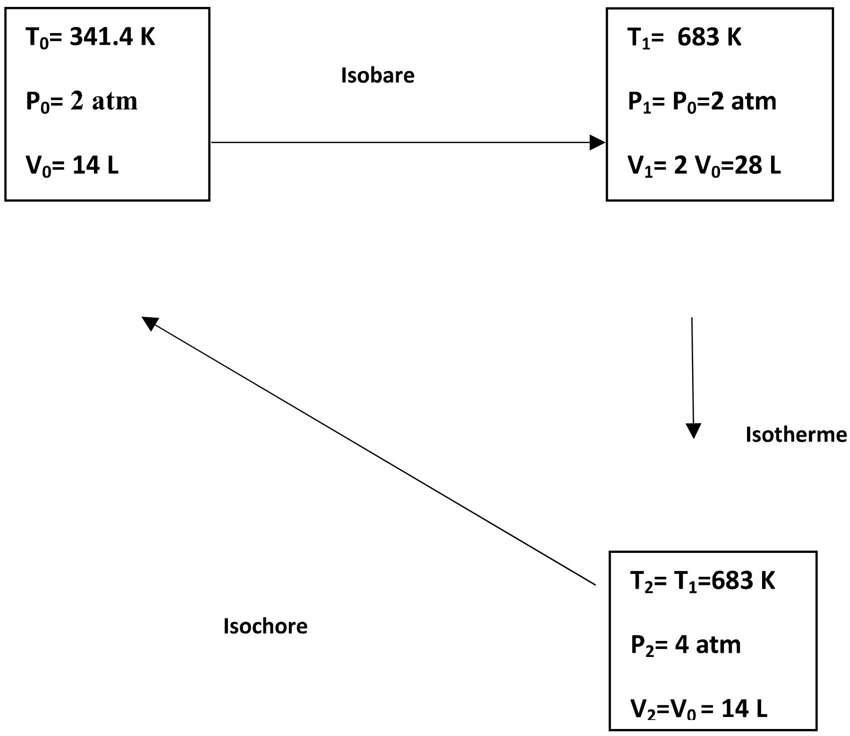
L'état initial d'une mole de gaz parfait est caractérisé par P_0 = 2 atm, V_0 = 14 L. On fait subir successivement à ce gaz les transformations réversibles suivantes :

- Une détente isobare qui double son volume ;
- Une compression isotherme qui le ramène à son volume initial ;

- Un refroidissement isochore qui le ramène à l'état initial.

On donne $\gamma = C_p/C_v = 1{,}4$; **R**= 0,082 atm.L.K^{-1}.mol^{-1} ; **R**=8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}, C_V=5R/2, C_V=7R/2

1. Compléter les états thermodynamiques suivants :



2. Compléter le tableau ci-dessous :

Transformation	W	Q	ΔU	ΔH
Isobare	**$-P(V_1-V_0)$ =-2800 J**	**$nC_p(T_1-T_0)$ =9940 J**	**$nC_v(T_1-T_0)$ =7100 J**	**$nC_p(T_1-T_0)$ =9940 J**
Isotherme	**-nRTLnV2/V1 =3936 J**	**-W -3936 J**	**0**	**0**
Isochore	**0**	**$nC_v(T_0-T_2)$ =-7100 J**	**$nC_v(T_0-T_2)$ =-7100 J**	**$nC_p(T_0-T_2)$ =-9940 J**

3. Calculer la variation d'énergie interne ΔU du cycle.

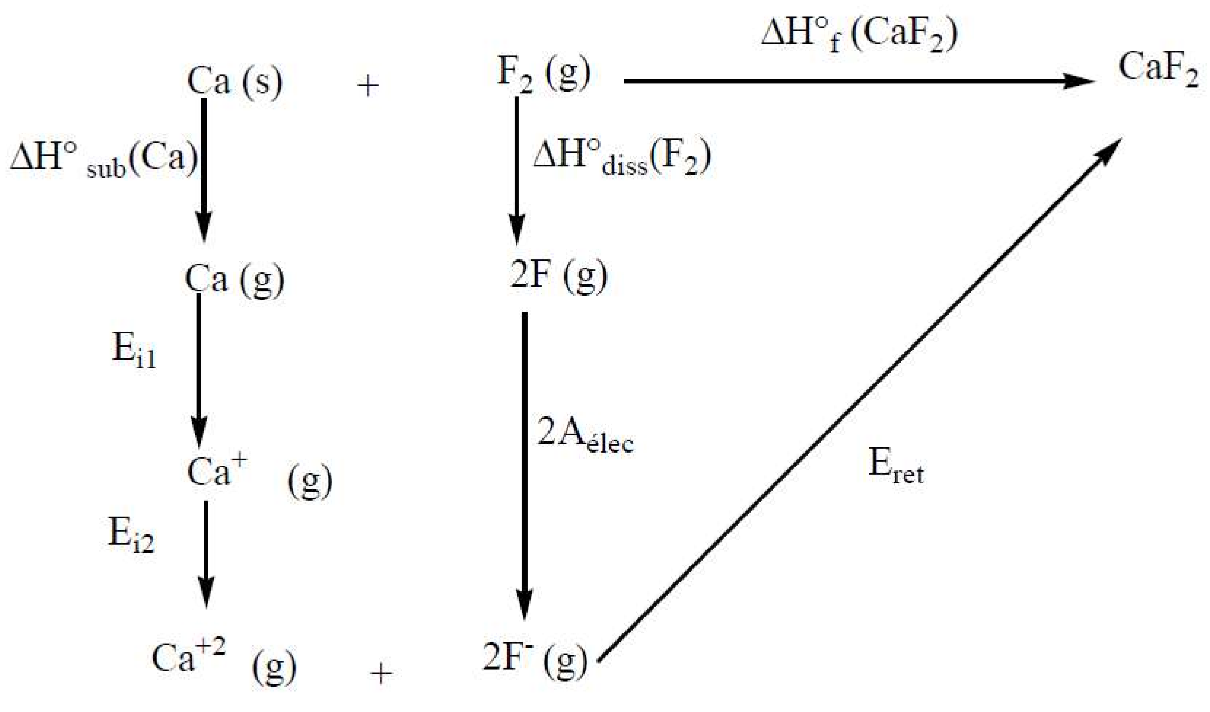
$\Delta U_{cycle}=0$

Exercice 26

On se propose de déterminer l'énergie réticulaire pour une mole de (CaF_2) à partir d'un certain nombre de données expérimentales à 298 K. Ces données sont :

Enthalpie de sublimation de Ca (solide) : $\Delta H_{sublimation}$ (Ca,s)= 177.8 kJ/mol; Energie d'ionisation de Ca (gaz) : E_i (Ca,g)= 1735 kJ/mol ; Energie de dissociation de la liaison (F-F) : $\Delta H_{dissociation}$(F-F)= 157 kJ/mol ; Affinité électronique de F (gaz) : A_e(F,g)=- 328 kJ/mol ; Enthalpie de formation de CaF_2 (solide) : $\Delta H_{formation}$(CaF_2,s) = -1228 kJ/mole

(1) Représenter le cycle de Born-Haber.



(2) Calculer l'énergie réticulaire Er du chlorure de césium (CaF_2).

Nous avons: $\Sigma\ \Delta H$ (cycle) = 0

ΔH0f (CaF_2) − Er – Ei1− Ei2 – ΔHsub (Ca) − ΔHdiss (F_2) - 2Aélec =0

Er= ΔH0f (CaF_2) – Ei1− Ei2 – ΔHsub (Ca) − ΔHdiss (F_2) - 2Aélec

Er= - 1220 – 590 – 1145 – 178 – 157 + (328*2)

Er= - 2634 KJ. mol^{-1}

Exercice 27

I. Un récipient fermé par un piston mobile renferme 2 g d'hélium (gaz parfait monoatomique) dans les conditions (P_1, V_1). On opère une compression adiabatique de façon réversible qui amène le gaz dans les conditions (P_2, V_2). Sachant que P_1=1 bar ; V_1 = 10 L ; P_2 = 3 bar. Déterminer :

a) - le volume final V_2

b) - le travail échangé par le gaz avec le milieu extérieur

c) - la variation d'énergie interne du gaz

On donne : $\gamma = Cp/Cv = 5/3$; R = 8,32 J.K^{-1}.mol^{-1} .

II. Calculer la variation d'énergie interne de chacun des systèmes suivants :

a) - un système absorbe Q = 2 kJ tandis qu'il fournit à l'extérieur un travail W = 500 J.

b) - un gaz maintenu à volume constant cède Q = 5 kJ.

c) - la compression adiabatique d'un gaz s'accomplit par un travail W = 80 J

Solution de l'exercice 27

1. Calcul du nombre de moles de gaz.

n=m/M=2/4=0,5 moles

2. Compléter les états thermodynamiques suivants :

La transformation est une compression adiabatique, V_2 se calcule par l'expression :

$$P_1V_1^{\gamma} = P_2V_2^{\gamma}$$

Le travail échangé par le gaz avec le milieu extérieur est donné par l'expression :

$$W= nC_V(T_2-T_1)$$

AN:

$$W=834\ J$$

La transformation est adiabatique, la variation d'énergie interne du gaz est égale au travail échangé avec le milieu extérieur :

$$\Delta U=834J$$

II. Calculer la variation d'énergie interne de chacun des systèmes suivants :

a) - un système absorbe Q = 2 kJ tandis qu'il fournit à l'extérieur un travail W = 500 J.

D'après le 1er principe de la thermodynamique :

$$\boldsymbol{\Delta U = W + Q}$$

$$\boldsymbol{\Delta U = -500 + 2000 = 1500J}$$

b) - un gaz maintenu à volume constant cède Q = 5 kJ.

Le gaz est maintenu à volume constant : W=0, donc $\Delta U = Q = -5Kj$ puisque le système cède de la chaleur au milieu extérieur.

c) - la compression adiabatique d'un gaz s'accomplit par un travail W = 80 J

La compression est adiabatique ; elle se fait sans échange de chaleur Q=0 donc $\boldsymbol{\Delta U = W = 80J}$. Le système gagne de l'énergie du milieu extérieur puisqu'il s'agit d'une compression.

<u>Exercice 28</u>

Calculer en construisant le cycle de Born-Haber, l'énergie réticulaire d'une mole de chlorure de césium (CsCl) à partir des données expérimentales ci-dessous à 298 K :

Enthalpie de sublimation de Cs solide : $\Delta H_{sublimation}$ (Cs,s)= 76,58kJ/mol;

Energie d'ionisation de Cs gaz

E_i (Cs,g)=275,25 kJ/mol

Energie de dissociation de la liaison (Cl-Cl)

$\Delta H_{dissociation}$(Cl-Cl)=242,44 kJ/mol

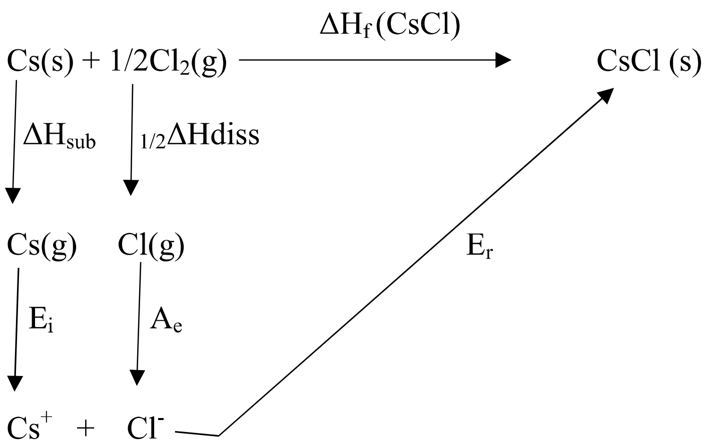
Affinité électronique de Cl gaz

A_e(Cl,g)=-348 kJ/mol ; Enthalpie de formation de CsCl solide

$\Delta H_{formation}$(CsCl,s) = -442,44kJ/mol

Correction de l'exercice 28

Calcul de l'énergie réticulaire par un processus cyclique, qui est le cycle de Born-Haber



$\Delta H cycle = 0 \leftrightarrow \Delta H_f (CsCl) - E_r - \Delta H_{sub} - 1/2\Delta Hdiss(Cl,g) - E_i (Cs,g) - A_e(Cl,g) = 0$

$Er = \Delta H_f (CsCl) - \Delta H_{sub} - 1/2\Delta Hdiss(Cl,g) - E_i (Cs,g) - A_e(Cl,g)$

AN : Er = -567,5 kJ/mol

Quelques Exercices supplémentaires

Exercice 1

Calculer la variation d'enthalpie lorsque, la pression constante de 1 atm, la température de deux moles d'éthanol (M = 4,1 g.mol^{-1}) s'élève de –117°C (point de fusion normal) à 100°C. le point de vaporisation normal est 78°C.

L'enthalpie massique standard de vaporisation est ($\Delta H°_{vap}$) 854 J.g^{-1} à 78°C. Dans l'intervalle de température considéré, on admettra les valeurs moyennes des capacités calorifiques molaires à pression constante suivante :

$c_p^0 (C_2H_6OH,l) = 112\ J.K^{-1}.mol^{-1}$ $\qquad$ $c_p^0 (C_2H_6OH,g) = 65\ J.K^{-1}.mol^{-1}$

Exercice 2

À 25°C, l'enthalpie de la réaction : $H_2(g) + 1/2O_2(g) = H_2O(g)$ est –241.8 kJ, chaque gaz étant à la pression de 1atm. Quel est l'effet thermique de la réaction à pression constante Q_p ?

Quelle est l'enthalpie molaire standard de formation de la vapeur d'eau à 25°C ?

Exercice 3

On comprime une mole de diazote N_2 d'un état initial (P_A, V_A, T) à un état final (P_B, V_B, T), avec P_A = 1bar, P_B = 200 bars, T = 298 K selon les processus suivants :

Processus 1 : compression isotherme.

Processus 2 : compression adiabatique de (P_A, T) à (P_B, T_2) suivie d'un refroidissement isobare de (P_B, T_2) à (P_B, T).

Processus 3 : compression adiabatique de (V_A, T) à (V_B, T_3) suivie d'un refroidissement isobare de (V_B, T_3) à (V_B, T).

1. Calculer les températures T_2 et T_3 atteintes au cours des processus 2 et 3.
2. Calculer, pour chaque processus, la quantité de travail nécessaire.
3. Calculer, pour chaque processus, la quantité de chaleur échangée.

On donne : C_v=5R/2, C_p=7R/2

Exercice 4

Soit n moles d'azote (gaz parfait), se trouvant dans un état A (P_A, T_A). On fait subir successivement à ce système les trois transformations suivantes le ramenant dans son état initial A :

1. Une compression réversible isotherme (température constante) diminuant son volume de moitié.
2. Une transformation isochore (volume constant) réversible jusqu'à une température $T_A/2$
3. Enfin, une détente isobare (pression constante) réversible ramenant le système à son état initial A (P_A, T_A). On demande :
   a) Représenter ce cycle par un diagramme de Clapeyron P = f(V) ;

b) Donner pour chaque transformation l'expression du travail et de la chaleur échangés ainsi que la variation de l'énergie interne du système.

c) Citer et vérifier le premier principe de la thermodynamique à l'aide de ce cycle.

d) Applications numériques.

Exercice 5

Une mole de diazote N_2, supposé parfait, initialement dans l'état A (V_A=8,2 litres, P_A=1 atm), subit la suite de transformations réversibles :

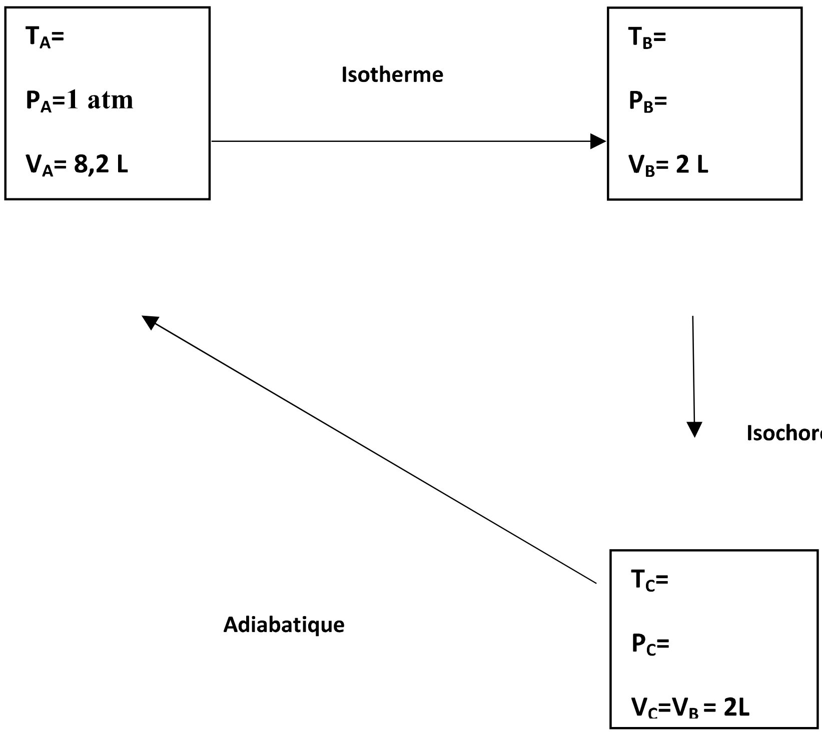
a) Compression isotherme AB

b) Transformation isochore BC jusqu'à la température T_C

c) Transformation adiabatique CA jusqu'à l'état initial.

On donne : R=0,082atm.L. $K^{-1}mol^{-1}$; R=8,314 J.K^{-1}.mol^{-1} ; 1 atm=10^5 Pa ; 1m^3=10^3 litres ; γ=1,4

(1) Compléter les états thermodynamiques suivants :



(2) Représenter les différentes transformations sur un diagramme de Clapeyron (P,V).

(3) Compléter le tableau ci-dessous :

Transformation	W	Q	ΔU	ΔH
Isotherme				
Isochore				
Adiabatique				

Exercice 6

On se propose de déterminer l'énergie réticulaire pour une mole de chlorure de césium (CsCl) à partir d'un certain nombre de données expérimentales à 298 K. Ces données sont :

Enthalpie de sublimation de Cs solide : $\Delta H_{sublimation}$ (Cs,s)= 76,58kJ/mol; Energie d'ionisation de Cs gaz : E_i (Cs,g)=275,25 kJ/mol ; Energie de dissociation de la liaison (Cl-Cl) : $\Delta H_{dissociation}$(Cl-Cl)=242,44 kJ/mol ; Affinité électronique de Cl gaz : A_e(Cl,g)=-348 kJ/mol ; Enthalpie de formation de CsCl solide : $\Delta H_{formation}$(CsCl,s) = -442,44kJ/mol

(3) Représenter le cycle de Born-Haber.

Exercice 7

On considère du gaz hydrogène à l'état 1 défini par : T_1=298 K ; P_1=1atm ; V_1=50 L.

Partant de cet état, on effectue une succession de transformations réversibles :

- Transformation adiabatique jusqu'à T_2=398K
- Transformation isobare jusqu'à T_3=348 K
- Transformation isochore jusqu'à $T_4=T_1$
- Transformation isotherme jusqu'à l'état 1.

1. Compléter les états thermodynamiques
2. Représenter en coordonnées de Clapeyron (P, V) la succession des quatre transformations.
3. Calculer W, Q, ΔU et ΔH en complétant le tableau ci-dessous :

Données : γ=1,4 ; R=0,082 atm.L.K^{-1}.mol^{-1} ; R=8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}

Transformation	W	Q	ΔU	ΔH
Isobare				
Isotherme				
Isochore				

Exercice 8

La synthèse industrielle du chlorure de vinyle est réalisée en deux étapes : à partir de l'éthylène :

- Première étape : addition du dichlore Cl_2 sur l'éthylène en phase gazeuse vers 90°C sous une pression de 30 bar fournissant du dichloroéthane selon le l'équation :

$$C_2H_4\ (g) + Cl_2(g) \rightleftarrows C_2H_4Cl_2(g)$$

(1)

- Deuxième étape : élimination du chlorure d'hydrogène en phase gazeuse vers 500°C sous une pression de 30 bar fournissant du chlorure de vinyle $C_2H_3Cl(g)$ selon l'équation :

$$C_2H_4Cl_2(g) \rightleftarrows C_2H_3Cl(g) + HCl(g)$$

(2)

Toutes les grandeurs thermodynamiques standard relatives aux différentes espèces intervenant dans ces deux réactions sont données :

Toutes les espèces chimiques sont assimilées à des gaz parfaits.

1. Déterminer :
   - les enthalpies standard de réaction $\Delta_rH^\circ_1$ et $\Delta_rH^\circ_2$. Ces réactions sont-elles exo ou endothermiques.
   - Les entropies standard de réaction $\Delta_rS^\circ_1$ et $\Delta_rS^\circ_2$.

- Les enthalpies libres standard de réaction $\Delta_r G^\circ_1$ et $\Delta_r G^\circ_2$ en fonction de la température.

2. Calculer numériquement les enthalpies libres standard de réaction respectivement aux températures T_1=363 K et T_2=773 K. En déduire les valeurs des constantes d'équilibre de ces deux réactions à ces deux températures. Conclure.

Initialement le réacteur renferme un mélange équimolaire d'éthylène gazeux et de dichlore gazeux sous une pression de 30 bars. La pression est maintenue constante.

3. L'équilibre thermodynamique étant atteint. Calculer pour cela, le taux de conversion de l'éthylène en diclhoroéthane et le taux de conversion du dichloroéthane en chlorure de vinyle aux deux températures T_1 et T_2. Il est conseillé de faire un bilan de matière présenté sous forme de tableaux clairs.
4. Est-il possible de prévoir qualitativement l'effet d'une augmentation de pression sur la réaction (1) à température constante ?
5. Est-il raisonnable de réaliser la réaction (2) sous une pression de 30 bars ? Expliquer pourquoi la réaction (2) est tout de même réalisée sous une pression de 30 bars.

Références Bibliographiques

[1] Thermodynamique chimique,. Danielle Guignard. Copyright 1989. ISBN 2-7298-8969-8.

[2] Thermochimie,. Christian Picard. De Boeck S.A,. 1998. ISBN 2-8041-2839-3.

[3] Thermodynamique physique et chimique,. Paul Roux. Edition marketing S.A, 1998. ISBN 2-7298-9887-5.

[4] Thermodynamique chimique du cours aux travaux dirigés,. M.T. Achour. Office des publications universitaires 03-90.

[5] Les bases de la thermodynamique,. Jean-Nöel Foussard, Edmond Julien, Stéphane Mathé et Hubert Debellefontaine. 3ème Edition Dunod, 2005, 2010, 2015. ISBN 978-2- 10-072131-3.

[6] Thermodynamic an Engineering Approach,. Yunusa Cengel, Michael A.Boles. Eighth Edition, Mc Graw-Hill USA (2011). ISBN 978-0-07-339817-4.