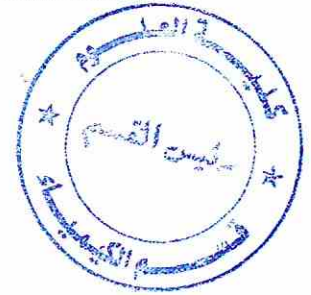


République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique
Université Badji Mokhtar Annaba
Faculté de science



LMD 1^{ère} Année ST

Thermodynamique Chimie2 : Cours

Présenté par :
Dr. HESSAINIA Sihem

Année 2022/2023

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Badji Mokhtar Annaba
Faculté de science



LMD 1^{ère} Année ST

Thermodynamique Chimie2 : Cours

Présenté par :
Dr. HESSAINIA Sihem

Année 2022/2023

Avant-propos :

Ce cours de thermodynamique est destiné aux étudiants de 1^{ère} année licences de Sciences et Technologies (LI- ST).

Ce Polycopié de Chimie II (Thermodynamique) s'adresse particulièrement aux étudiants de première année Licences (LI) de Sciences et Technologies (ST). Le contenu de ce document porte essentiellement sur les principes de la thermodynamique et leurs applications, avec une partie sur l'enthalpie libre.

Le manuscrit est constitué de cours avec exercices corrigés, il est conforme aux programmes de thermodynamique (1^{ère} ST) agréé par le ministère. Sa présentation didactique est le fruit de plusieurs années d'expérience pédagogique de l'auteur. Son contenu résulte de la lecture de nombreux ouvrages et documents dont la plupart sont cités dans les références bibliographiques.

Les cours sont présentés de façon simplifiée et renforcé avec une série d'exercices corrigés est donnée à la fin de chaque chapitre, afin d'aider l'étudiant à mieux assimiler les nouvelles notions pour mener à bien son examen.

Le premier chapitre introduit les notions fondamentales et les premières définitions utilisées en thermodynamique, ainsi que l'énoncé du principe zéro. Le deuxième chapitre développe les différentes formes d'énergie, leurs transferts et l'énoncé du premier principe et à la thermochimie plus l'application du premier principe de la thermodynamique en chimie. Le troisième présente le deuxième principe de la thermodynamique, les notions et les différentes expressions de l'entropie, ainsi qu'une introduction aux machines thermiques et les cycles thermodynamiques. Le quatrième chapitre et dernier chapitre présente l'énergie et enthalpie libres.

SOMMAIRE

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LA THERMODYNAMIQUE	01
I.1. Introduction	01
I.2. Propriétés fondamentales des fonctions d'état	02
I.3. Définitions des systèmes thermodynamiques et le milieu extérieur	02
I.3.1. Les constituants ou la composition d'un système	03
I.3.2. Les différents types de systèmes (ouvert, fermé, isolé)	03
I.3.2.1. Système ouvert	03
I.3.2.2. Système fermé	03
I.3.2.3. Système isolé	04
I.4. Description d'un système thermodynamique	04
I.4.1. Etat d'un système thermodynamique	04
I.4.2. Variables (paramètres ou grandeurs) d'état	05
I.4.3. Fonctions d'état	05
I.4.4. Grandeurs extensives et intensives	05
I.4.5. Équation d'état des gaz parfaits	05
I.5. Evolution et états d'équilibre thermodynamique d'un système	06
I.5.1. Etat d'équilibre mécanique	06
I.5.2. Etat d'équilibre thermique	06
I.5.3. Etat d'équilibre chimique	07
I.6. Transferts possibles entre le système et le milieu extérieur	07
I.6.1. Transferts ou échanges d'énergie (travail, chaleur)	08
I.6.2. Transferts ou échanges de matière	08
I.7. Transformations de l'état d'un système (opération, évolution)	09
I.7.1. Transformations d'un gaz parfait	09
I.7.1.1. Transformation isochore d'un gaz parfait	09
I.7.1.2. Transformation isobare d'un gaz parfait	09
I.7.1.3. Transformation isotherme d'un gaz parfait	09
I.7.1.4. Transformations adiabatiques d'un gaz parfait	10
I.7.1.5. Transformations (ouvertes, fermées ou cycliques)	10
I.7.1.6. Transformations monothermes	10
I.7.1.7. Transformations infinitésimales	11
I.7.1.8. Transformations quasi- statiques	11
I.7.1.9. Les transformations réversibles et irréversibles	11

I.7.2. Transformations physiques ou Transformations de changement d'état physique (Fusion, vaporisation, sublimation, condensation ...)	12
I.7.3. Transformations chimiques ou réactions chimiques (Combustion, estérification, explosion, corrosion, décoloration ...)	13
I.7.4. Représentation graphique des Transformations des gaz parfaits	13
I.7.4.1. Diagramme de Clapeyron : $P=f(V)$ dans le plan (P, V)	13
I.7.4.2. Diagramme d'Amagat : $PV=f(P)$ dans le plan (P,V)	14
I.8. Rappel des lois des gaz parfaits	15
I.8.1. Loi de Boyle-Mariotte : $pV=Cste$ à $T=Cste$	15
I.8.2. Loi de Gay-Lussac : $V/T=Cste$ à $P=Cste$	16
I.8.3. Loi de Charles : $P/T =Cste$ à $V =Cste$	16
I.8.4. Loi de Dalton ; les pressions partielles	17
Exercices corrigés	18
Application Chapitre I	20
CHAPITRE II : LE PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE	22
II. 1. Introduction	22
II. 1.2. Energie interne (U)	22
II. 1. 2. 1. Propriétés de l'énergie interne	23
II.1.3. Energie interne d'un système et premier principe de la thermodynamique :	23
II.1.3.1. Le travail W	23
II.1. 3.2. La chaleur Q	24
a) - Transformation avec changement de température, capacité calorifique molaire	24
i) En fonction de la masse :	24
ii) En fonction de la quantité de matière	25
b) - Transformation sans changement de température	25
c- Changements d'états	27
II. 1. 4. Convention du signe d'énergie	27
II. 1. 5. Le 1er principe de la thermodynamique	27
II. 1. 5. 1. Enoncé du 1er principe de la thermodynamique	28
II.1.6. Premier postulat	28
II.1.7. Deuxième postulat	29
II. 1. 8. Les différentes Transformations	31

a- Compression isotherme d'un gaz parfait :	31
b-Compression ou Détente monothérme irréversible d'un gaz parfait	32
c-Transformation isochore $V_1=V_2$	34
d- Compression et détente adiabatique	34
e-Transformation isobare $P_1=P_2$	36
f- Changements d'état physique	37
II .1.9. L'ENTHALPIE (H)	38
II. 1.10. Capacité calorifique	40
II.2. Applications du premier principe de la thermodynamique aux réactions chimiques	42
II.2.1. Enthalpie de formation	42
II.2.2. Enthalpie de réaction	42
a- Loi de Hess	42
b- Energie de liaison	43
c- Différence entre énergie de liaison et enthalpie de formation	44
d- Energie réticulaire	44
II.2.3. Loi de kirchhoof Influences de la température sur ΔH_f° d'une reaction	45
a- Relation entre ΔU et ΔH	46
II.2.4. Température de flamme et pression d'explosion	47
Exercices Corrigés	48
Application Chapitre II	51
CHAPITRE III : LE DEUSIEME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE	56
III.1. Introduction	56
III. 2. Nécessité d'un deuxième principe	56
III. 3. Enoncés du second principe	57
III. 3. 1. Enoncé de CLAUSIUS	57
III. 3. 2. Enoncé de KELVIN	57
III. 3. 3. Enoncé mathématique	58
III.4. Limites du premier principe de la thermodynamique	58
III.4.1. Notion de spontanéité	58
III.4.2. Réversibilité et irréversibilité	59
III.5. Entropie	59
III.6. Calcul des variations d'entropies d'un GP en fonction de la température	62
a - Au cours d'une réaction isotherme réversible	62

b - Au cours d'une réaction isobare	63
c- Au cours d'une réaction à volume constant	63
d – Entropie d'une réaction chimique	63
e- - Energie Libre et Enthalpie libre	64
III. 7. Les machines thermiques	65
III. 7. 1. Machines thermodynamiques (T.D)	66
III. 7.2. Machines dynamo-thermiques (D.T)	66
II. 8. Cycles thermodynamiques	67
II. 8. 1. Cycle de Carnot	67
III. 8. 2. Cycle de Beau Rochas (OTTO)	68
III. 8. 3. Cycle de Diesel. <i>Cycle de Stirling</i>	69
III. 8. 4. Cycle de Rankine	70
Application Chapitre III	71
CHAPITRE IV : LES EQUILIBRES CHIMIQUES	72
IV- Définition	72
IV.1. - Loi d'action de masse	72
IV.2.- l'enthalpie libre et la constante d'équilibre	72
a) équilibre à T variable	74
b- relation entre la constante d'équilibre K_p et les autres constante d'équilibres	76
• Relation entre K_p et K_c	76
• Relation entre K_p et K_x	77
• Relation entre K_p et K_n	77
• Relation entre K_p et degré de dissociation	
* Relation entre K_p d'une réaction à coefficients stœchiométriques différents	79
IV.3. Facteurs influençant l'équilibre	80
Principe de Lechatelier	80
a) influence de la pression	80
b) influence de la température	80
c) action d'un constituant inactif	81
d) action d'un constituant actif	81
IV.4. Lois de déplacement de l'équilibre	82
IV.5. Aspect complémentaire de l'étude des équilibres	82
IV.5.1. Coefficient de dissociation ou degré de dissociation α	82

IV.5.2. Le rendement d'une réaction chimique	83
Exercices Corrigés	84
Référence	86

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LA THERMODYNAMIQUE

I.1. Introduction :

Le mot thermodynamique est d'origine grec. Il est composé de deux parties : « thermo » qui signifie chaleur et « dynamique » qui signifie travail ou mouvement. Le mot composé veut dire mouvement produit à partir de la chaleur. La thermodynamique est apparue en tant que science à partir du *XVIII* siècle avec la découverte de la machine à vapeur. Son but est d'étudier les différentes formes d'énergies et les possibilités de conversion entre elles. La thermodynamique compte plusieurs branches :

- **Thermodynamique classique** : étudie les systèmes à l'échelle macroscopiques en utilisant des grandeurs mesurables telles que la pression P, la température T et le volume V.
- **Thermodynamique chimique** : étude des chaleurs des réactions et des propriétés thermodynamiques des équilibres chimiques.
- **Thermodynamique statistique** : prend en considération les systèmes sous leurs aspects microscopiques et s'appuie sur la mécanique statistique.
- **Thermodynamique technique** : pour les machines thermiques, frigorifiques, pompe à chaleur.....ect).

Etat de l'art de la thermodynamique :

- ✓ **1747** : le physiologiste **A. HALLER** a attribué la constance de la température, du corps humain au frottement accompagnant la circulation du sang.
- ✓ **1765** : **J. WATT** a créé la première machine à vapeur pratiquement sans fondement théorique.
- ✓ **1824** : **S. CARNOT** a énoncé le deuxième principe de la thermodynamique, qui a été complété plus tard (en **1848**) par **W. THOMSON** et **R. CLAUSIUS** (en **1850**).
- ✓ **1842** : **R. MAYER** a énoncé le premier de la thermodynamique, qui a été confirmé par **J. JOULE** en **1845**.

- ✓ **1869** : *M. MASSIEU*, *J.W. GIBBS (1875)*, *H.L.F. HELMOLTZ (1882)*, et *P. DUHEM (1886)* ont énoncé les fonctions caractéristiques et les potentielles thermodynamiques, et ont initié l'application de la thermodynamique à la chimie.
- ✓ **1877** : *L. BOLTZMANN* a introduit la thermodynamique statistique.

I.2. Propriétés fondamentales des fonctions d'état

L'état d'un système est décrit par quelques paramètres macroscopiques appelés grandeurs d'état : volume, pression, quantité de matière, température..., ils existent deux grandeurs :

- **Grandeurs extensives** : sont définies pour le système dans sa globalité (volume, masse, énergie...), elles sont proportionnelles à la quantité de matière du système.
- **Grandeurs intensives** : sont définies localement en chaque point du système (masse volumique, pression, température...), elles sont indépendantes de la quantité de matière du système.

I.3. Définitions des systèmes thermodynamiques et le milieu extérieur

Le système est une partie d'espace (Univers) qu'on étudie. Il est limité par une surface réelle ou fictive (arbitraire) à travers laquelle s'effectuent les échanges d'énergie et/ou de matière avec le milieu extérieur qui est le reste de l'univers (Univers= système + milieu extérieur).

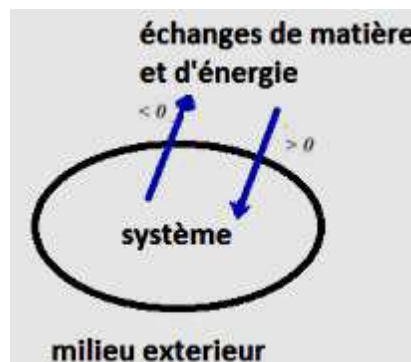


Fig.I.1 : Système et Milieu extérieur.

I.3.1. Les constituants ou la composition d'un système

Ou encore, le système chimique est un ensemble de substances susceptibles d'évoluer par des transformations ou réactions chimiques au cours desquelles les produits de départ ou les produits formés peuvent subir un changement d'état (vaporisation, liquéfaction, sublimation, fusion etc...).

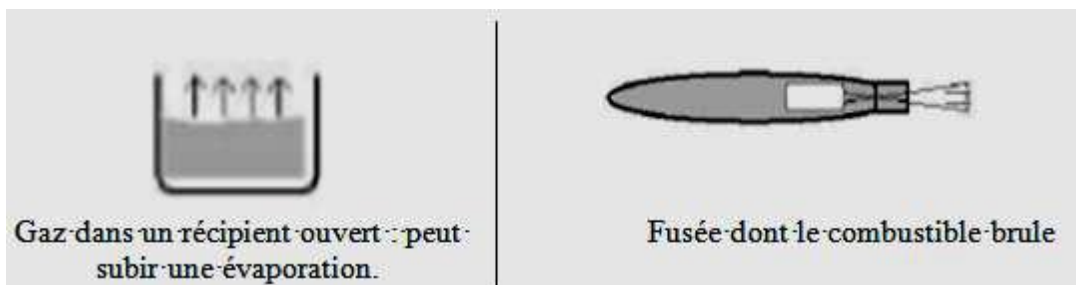
I.3.2. Les différents types de systèmes (ouvert, fermé, isolé)

La thermodynamique comprend les types de systèmes suivants :

I.3.2.1. Système ouvert

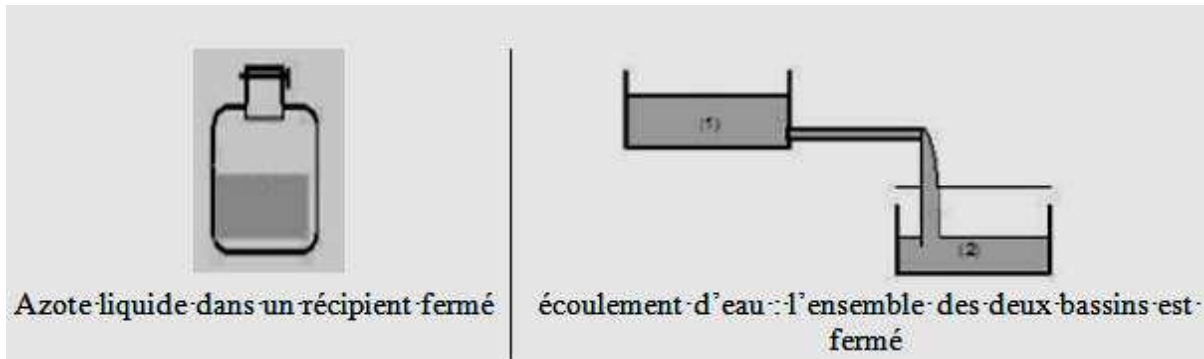
Un système est ouvert s'il permet échanger avec l'extérieur de l'énergie et de la matière. À travers sa limite. L'échange peut être de l'énergie (chaleur, travail, etc.) ou de la matière.

Exemple



I.3.2.2. Système fermé

Un système est fermé s'il permet un flux d'énergie avec le milieu extérieur, à travers ses limites, mais pas la masse.

Exemple :**I.3.2.3. Système isolé**

Un système est dit isolé s'il ne permet pas l'échange de matière avec l'extérieur. Il ne permet pas l'échange de chaleur avec l'environnement extérieur.

Un exemple est l'univers. La plupart des astronomes considèrent également l'univers comme un système isolé. Il ne permet pas l'entrée ou la sortie de matière ou d'énergie.

I.4. Description d'un système thermodynamique

A notre échelle, tout système physique peut être considéré comme un système thermodynamique, mais on considère par la suite exclusivement des systèmes contenant trop de particules pour que la description individuelle de celles-ci soit possible.

I.4.1. Etat d'un système thermodynamique

Le but de la thermodynamique est de décrire, d'un point de vue macroscopique c'est-à-dire à notre échelle l'état d'un système à partir d'un petit nombre de paramètres (température, pression, charge électrique...). Certains de ces paramètres comme le volume ou la masse sont proportionnels à la quantité de matière ; ce sont des variables extensives. D'autres comme la

température ou la pression sont indépendants de la quantité de matière présente et sont qualifiés d'intensifs. Ces variables ne sont en général pas indépendantes.

I.4.2. Variables (paramètres ou grandeurs) d'état

On appelle variable d'état une grandeur macroscopique permettant de définir l'état du système à l'équilibre. Une variable d'état est mesurable et elle est caractéristique d'un état du système.

I.4.3. Fonctions d'état

Une fonction d'état (X) est une grandeur extensive qui ne dépend que des variables d'état. Elle est constante pour un état donné du système. Sa variation ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système, elle est indépendante des transformations qui amènent le système d'un état à l'autre : $\Delta X = X_{\text{final}} - X_{\text{initial}}$.

I.4.4. Grandeurs extensives et intensives

* Les variables extensives : sont proportionnelles à la quantité globale de matière du système (exemples : la masse m, le volume V, la longueur l).

* *Les variables intensives* : sont indépendantes de la quantité globale de matière du système (exemples : la pression P, la température T, la masse volumique ρ).

I.4.5. Équation d'état des gaz parfaits

Sont des relations liant plusieurs variables d'état entre elles, permettant de décrire complètement un système sans connaître toutes les variables. A titre d'exemple, l'équation d'état d'un gaz parfait est :

$$PV = nRT$$

Exemple :

Le variable hauteur H est une fonction d'état

Le travail W n'est pas une fonction d'état

U : l'énergie interne est une fonction d'état : $\int_1^2 \Delta U = dU$

La chaleur Q n'est pas une fonction d'état.

Exemple :

L'équation d'état permet d'exprimer une variable d'état en fonction des deux autres, pour les gaz parfaits :

* En termes de pression : $P = nRT/V$

* En termes de volume : $V = nRT/P$

* En termes de température : $T = PV/nR$

* En termes de masse : $m = MPV/RT$

* En termes de la constante universelle de gazes parfaites : $R = PV/mr$

* En termes de densité : $\rho = m/V = MP/RT$

I.5. Evolution et états d'équilibre thermodynamique d'un système

Un système est dans un état d'équilibre quand l'ensemble des variables qui le définissent sont constantes. En d'autres termes, on n'observe aucune évolution spontanée du système.

I.5.1. Etat d'équilibre mécanique

L'état d'équilibre mécanique d'un système est donné par le minimum de l'énergie potentielle.

De même, en thermodynamique, l'état d'équilibre correspond au minimum d'un potentiel thermodynamique, ce potentiel étant déterminé par les contraintes imposées au système.

I.5.2. Etat d'équilibre thermique

L'équilibre thermique est atteint lorsqu'un corps ayant une température plus élevée transfère de l'énergie thermique à un autre corps ayant une température plus basse.

I.5.3. Etat d'équilibre chimique

Un équilibre chimique est le résultat de deux réactions chimiques simultanées dont les effets s'annulent mutuellement.

Exemple :

Une réaction telle que la combustion du propane avec l'oxygène, s'arrêtant lorsque l'un des réactifs est totalement épuisé, est qualifiée de réaction totale, complète ou irréversible.

I.6. Transferts possibles entre le système et le milieu extérieur

On distingue selon les possibilités de transfert de matière et/ou d'énergie entre le système et le milieu extérieur :

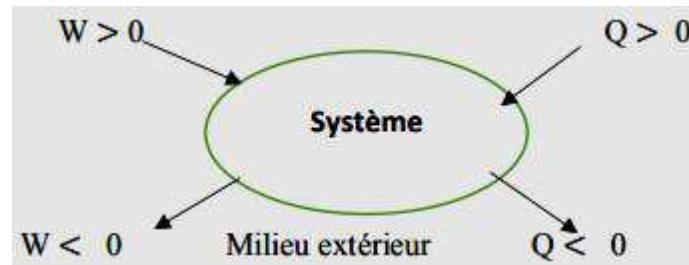
- ✓ **Système fermé** : aucun transfert de matière avec le milieu extérieur (à travers la surface S). Seuls les échanges énergétiques sont possibles.
- ✓ **Système ouvert** : transferts de matière et d'énergie possibles avec le milieu extérieur.
- ✓ **Système isolé** : aucun transfert (ni matière ni énergie) possible avec le milieu extérieur.

Exemple :

- **Système isolé** : l'univers, eau dans une bouteille plastique fermée.
- **Systèmes ouverts** : les êtres vivants, eau qui bout dans une casserole, bois qui brûle.
- **Un système ouvert** : bouteille thermos.

I.6.1. Transferts ou échanges d'énergie (travail, chaleur)

Un transfert d'énergie est le déplacement de l'énergie d'un endroit à un autre sans modification de la forme d'énergie concernée. Lors d'un échange avec le milieu extérieur, le système peut soit donner, soit recevoir de l'énergie.



Par convention, on a :

- * $Q > 0$: la chaleur pénètre dans le système (processus endothermique).
- * $Q < 0$: le système cède de la chaleur au milieu extérieur (processus exothermique).
- * $W > 0$: le système reçoit un travail (système récepteur).
- * $W < 0$: le système fournit un travail (système moteur).

Unité : $[W]$: Joule ; $[Q]$: Joule ou calorie ; avec : 1 calorie = 4.18 joules.

I.6.2. Transferts ou échanges de matière

Lors d'un échange avec le milieu extérieur, le système peut transférer de la matière vers le milieu extérieur.

Système	Echange matière	Echange énergie
Isolé	Non	Non
Fermé	Non	Oui
Ouvert	Oui	Oui

I.7.Transformations de l'état d'un système (opération, évolution)

Une transformation d'un système, d'un état d'équilibre initiale 1 vers un état d'équilibre final 2, s'accompagne de modifications d'une ou plusieurs variables d'état d'où un échange d'énergie sous forme de chaleur Q et de travail W avec le milieu extérieur.

I.7.1. Transformations d'un gaz parfait

Ils existent plusieurs transformations pour un gaz parfait, ils sont définis comme suit :

I.7.1.1. Transformation isochore d'un gaz parfait

Est une transformation qui s'effectue à volume constant $V_2 = V_1$ (Volume final V_2 est égale au volume initial V_1) ; dans cette transformation le travail des forces de pressions échangée entre le système et le milieu extérieur est nul ($W = 0$).

$$W_{1 \rightarrow 2} = - \int_1^2 P dV = 0$$

I.7.1.2. Transformation isobare d'un gaz parfait

Transformation qui s'effectue pression constante $P_1 = P_2$ (Pression de l'état finale P_2 est égale à la pression initiale P_1).

$$W_{1 \rightarrow 2} = -P_1 \int_1^2 dV = -P (V_2 - V_1)$$

I.7.1.3. Transformation isotherme d'un gaz parfait :

Transformation qui s'effectue à température constante $T_2 = T_1$ (Température de l'état finale T_2 est égale à la température initiale T_1).

$$W_{1 \rightarrow 2} = - \int_1^2 P dV = - \int_1^2 nRT \frac{dv}{v} = nRT \ln \frac{v_1}{v_2} = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

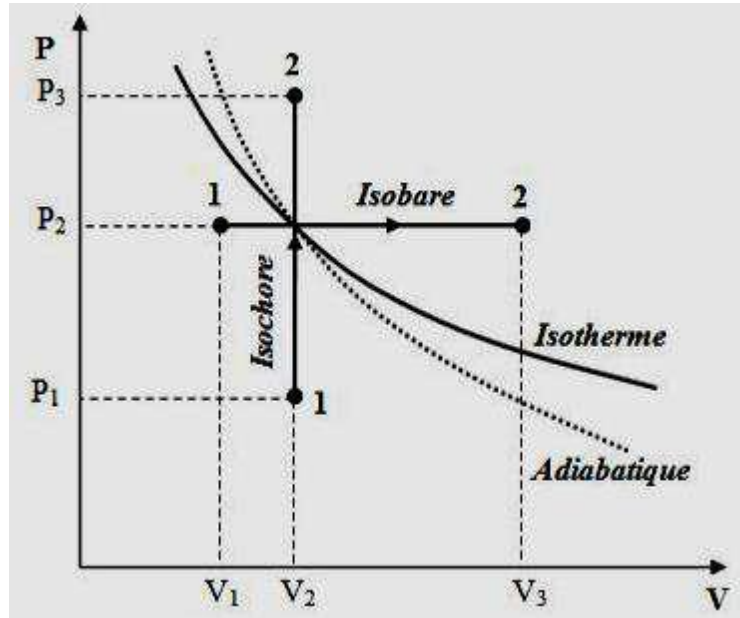


Fig.I.3 : Les principales transformations thermodynamiques.

I.7.1.4. Transformations adiabatiques d'un gaz parfait

Est une transformation qui s'effectue sans échange de chaleur avec le milieu extérieur ($Q = 0$).

I.7.1.5. Transformations (ouvertes, fermées ou cycliques)

Est une transformation qui est caractérisée par les mêmes valeurs des variables d'état, c'est à dire l'état final est identique à l'état initial $T_2 = T_1$, $P_2 = P_1$, $V_2 = V_1$ (série de transformations successives avec un retour à l'état initial).

I.7.1.6. Transformations monothermes

Est un processus qui s'effectue dans un système à température extérieure constante. La température du système peut varier, voire ne pas être définie si le système n'est pas à l'équilibre thermique.

I.7.1.7. Transformations infinitésimales

Une transformation est **infinitésimale** lorsque les états d'équilibre initial et final sont **infiniment proches**.

$$dQ = m.c.dT$$

I.7.1.8. Transformations quasi- statiques

il s'agit d'une transformation suffisamment lente pour que le système passe d'une suite continue d'états d'équilibres infiniment voisine de *i* à *f*.

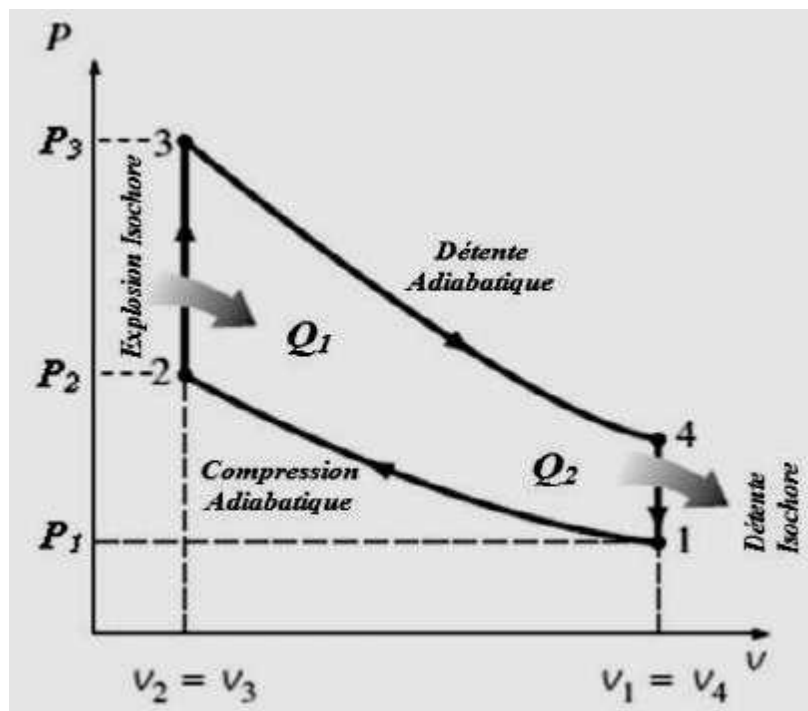


Fig.I.4 : Exemple de cycle thermodynamique.

I.7.1.9. Les transformations réversibles et irréversibles

Une transformation est dite réversible s'elle vérifié les deux conditions :

- Elle doit être infiniment lente.
- Elle doit être renversible c-à-dire elle repasse par les mêmes états d'équilibre en opposé

$B \rightarrow A$ qu'en sens direct $A \rightarrow B$.

Une transformation réelle est irréversible, soit par ce qu'elle est rapide (brutale), soit parce que bien que lente elle n'est pas renversable.

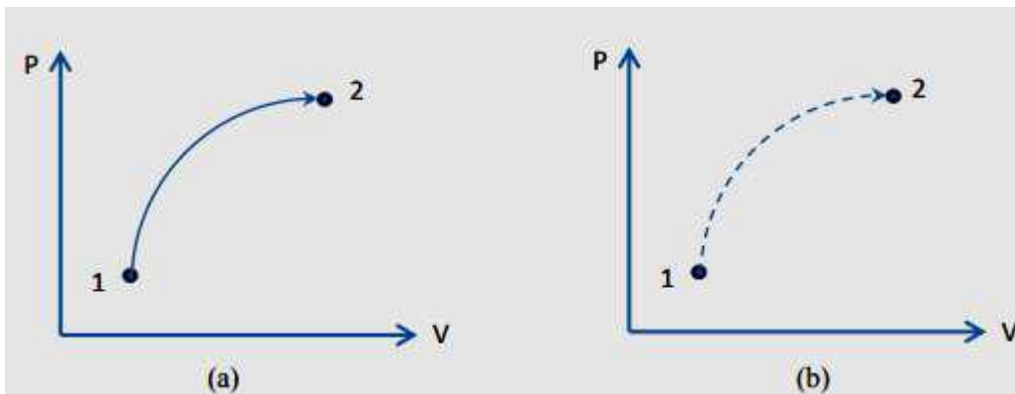


Fig.I.6 : Transformations : (a) irréversible et (b) réversible.

I.7.2. Transformations physiques ou Transformations de changement d'état physique (Fusion, vaporisation, sublimation, condensation ...)

Un changement d'état est une transformation physique au cours laquelle l'état physique d'un corps change. Au cours d'un changement d'état les différentes espèces chimiques sont conservées (en nature et en quantité) mais les entités chimiques subissent des modifications au niveau de leur organisation : leur liberté de se mouvoir est modifiée.

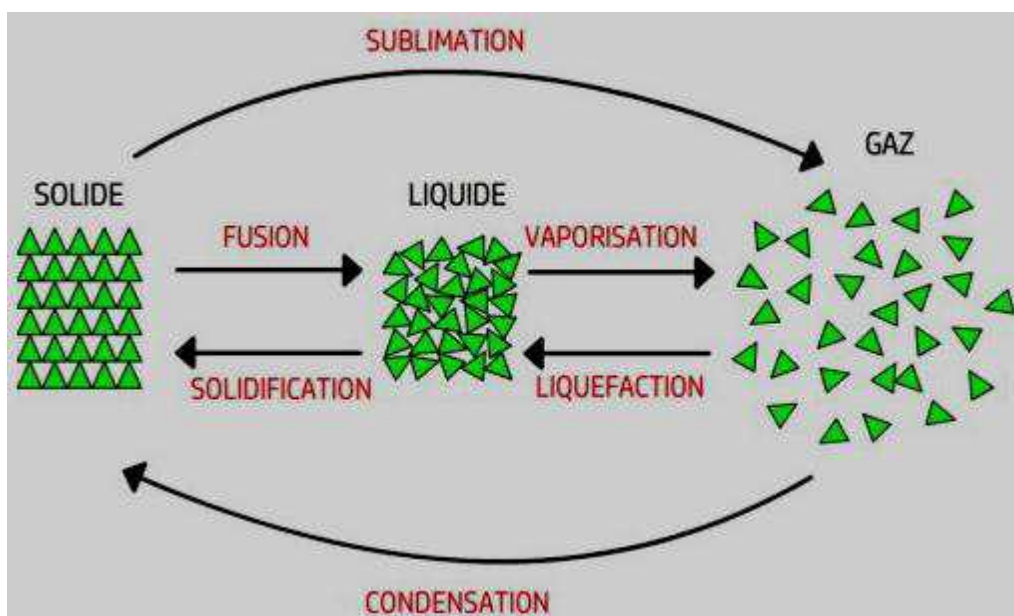


Fig. I.7 : diagramme des principaux changements d'état.

I.7.3. Transformations chimiques ou réactions chimiques (Combustion, estérification, explosion, corrosion, décoloration ...)

Une réaction chimique est une transformation de la matière au cours de laquelle les espèces chimiques qui constituent la matière sont modifiées : les espèces qui sont consommées sont appelées réactifs. Les espèces formées au cours de la réaction sont appelées produits de réaction. Une réaction peut dégager de l'énergie (en général sous forme de chaleur, mais aussi de la lumière), elle est alors une réaction exothermique.

Elle peut nécessiter un apport d'énergie, sous forme de chaleur (donc « produire du froid ») ou de lumière, elle est alors une réaction endothermique.

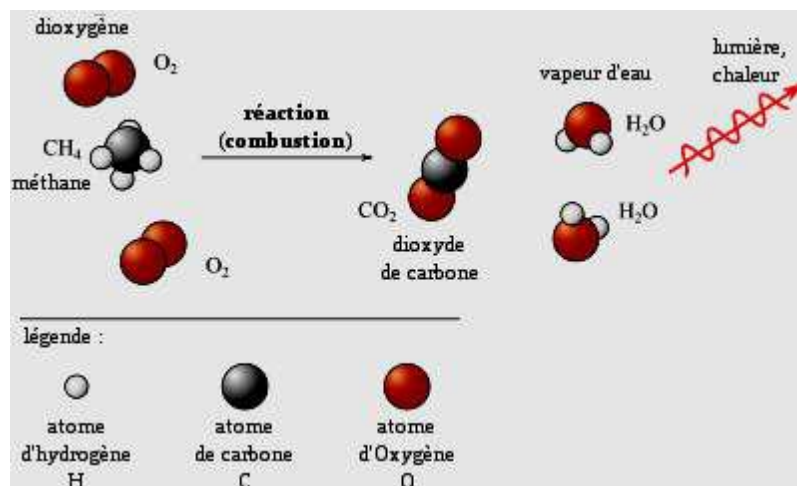


Fig.I.8 : exemple de la combustion du méthane dans le dioxygène.

I.7.4. Représentation graphique des Transformations des gaz parfaits

Les variations d'état du système à la suite d'une transformation sont représentées dans divers diagrammes permettant ainsi de suivre l'évolution du système.

On distingue différents types de transformations suite à un échange d'énergie du système avec le milieu extérieur. Ces évolutions sont facilement représentées dans ces diagrammes par des droites verticales ou horizontales, à savoir :

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

I.7.4.1. Diagramme de Clapeyron : $P=f(V)$ dans le plan (P, V)

Est une représentation où on indique la pression P d'un système thermodynamique en fonction de son volume massique V (en physique), ou de son volume molaire (en chimie) pour suivre l'évolution d'une transformation. Il n'est possible de tracer un tel diagramme que lorsque la pression est définie dans le système, c'est-à-dire dans une transformation quasi statique.

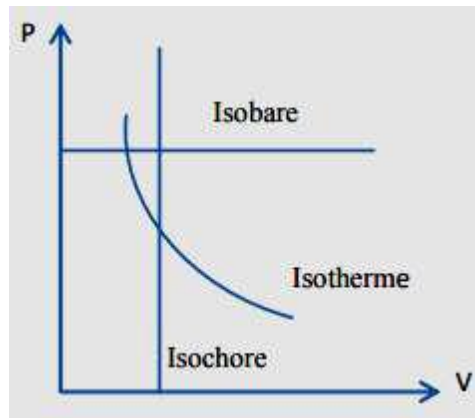


Fig.I.9 : Diagramme de Clapeyron.

I.7.4.2. Diagramme d'Amagat : $PV=f(P)$ dans le plan (P,V)

Ce diagramme porte le nom du physicien français Émile Amagat (1841-1915) qui travailla notamment sur les gaz à haute pression. Est un diagramme thermodynamique représentant, pour un fluide donné et à température constante, la variation du produit de la pression par le volume en fonction de la pression appliquée à ce fluide. Il peut également représenter l'évolution du facteur de compressibilité en fonction de la pression.

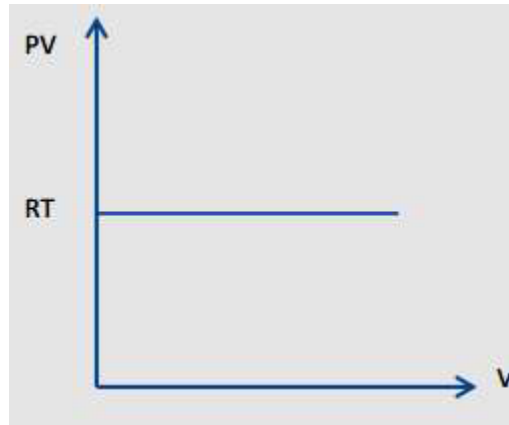


Fig.I.10 : Diagramme d'Amagat.

I.8. Rappel des lois des gaz parfaits

Un gaz est dit parfait s'il est placé dans les conditions des gaz parfait, qui se manifestent par la basse pression et la température élevée. A basse pression les forces de Van der Waals sont absentes ce qui laisse supposer que la forme des atomes et molécules est sphérique.

I.8.1. Loi de Boyle-Mariotte : $pV = \text{Cste}$ à $T = \text{Cste}$

Cette loi démontre que le produit de la pression d'un gaz par son volume ne dépend que de la température. Elle a été énoncée comme suit :

A température constante, la pression 'P' d'une masse donnée ' m ' de gaz est inversement proportionnelle à son volume ' V '. $P \cdot V = \text{constante}$.

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 = P_3 V_3 = P_4 V_4 = \text{Cste}$$

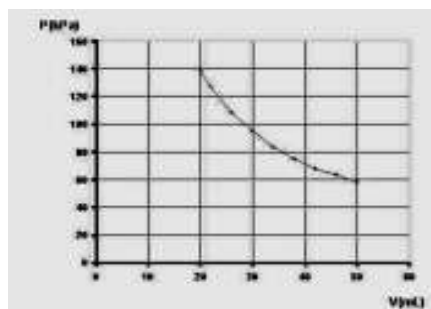


Fig.I.11 : exemple de Loi de Boyle-Mariotte.

I.8.2. Loi de Gay-Lussac : $V/T=Cste$ à $P=Cste$

Elle stipule que, à volume constant, la pression d'une quantité de gaz est directement proportionnelle à sa température absolue.

$$P.V = n.R.T ; V = cst \implies P = cste.$$

$$T \implies P \propto T.$$

$$V_1 / V_2 = T_1 / T_2$$

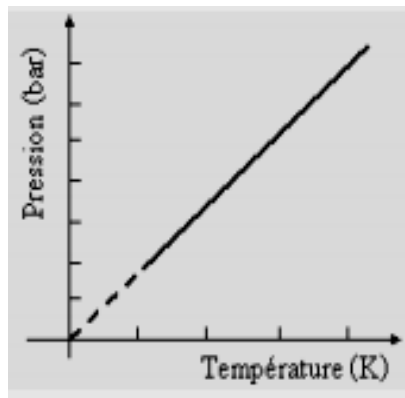


Fig.I.12 : Exemple de loi de Gay-Lussac.

I.8.3. Loi de Charles : $P/T = Cste$ à $V = Cste$

Elle stipule que, à pression constante, le volume occupé par une quantité de gaz est directement proportionnel à sa température absolue.

$$P.V = n.R.T ; P = cste \implies V = cste.$$

$$T \implies V \propto T$$

$$T_1 / T_2 = P_1 / P_2$$

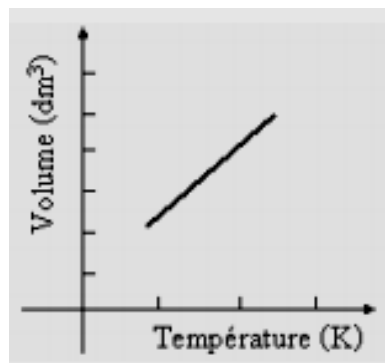


Fig.I.5 : Exemple de loi de Charles.

I.8.4. Loi de Dalton ; les pressions partielles : $P_i = x_i \cdot P_T$

Dans un mélange de gaz, pression partielle du gaz est la pression à laquelle est soumis chaque gaz pris séparément.

$$P_{\text{totale}} = P_{\text{gaz1}} + P_{\text{gaz2}} + P_{\text{gaz3}} + P_{\text{gaz4}} \dots \dots \dots$$

La loi de Dalton à l'aide de la fraction molaire de gaz : x_i

$$X_i = P_i / P_t$$

$$X_i = n_i / n_t$$

$$\sum x_i = 1$$

Exemple :

Un mélange de trois gazes : O_2 ; N_2 ; CO_2 :

Quelle est la pression partielle de O_2 à $P=1\text{atm}$ et $T=273,15\text{ K}$?

Si $(N_2) = 0,1\text{ mole}$, $(CO_2) = 0,4\text{ mole}$, $n_T=2\text{mole}$.

Calculer $P(O_2) = ?$

Solution :

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

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

A.N:

$$n(O_2) = 2 - (0,1 + 0,4) = 1,5\text{ mole}$$

$$x(O_2) = n(O_2) / n$$

$$= 1,5 / 2 = 0,75$$

$$P(O_2) = x(O_2) \cdot P = 0,75\text{atm}$$

Exercices corrigés

Exercice 01 :

Un gaz obéit à l'équation du gaz parfait. A partir d'un état d'équilibre du gaz, la pression augmente de 1 % et la température de 2 %.

Déterminer la variation relative du volume ?

Corrigé :

L'équation du gaz est $PV = nRT$. En prenant la différentielle de cette expression, on obtient :

$$P.dV + V.dP = nRT$$

En divisant chaque membre par le produit PV , il vient :

$$\frac{p dV + V dP}{PV} = nRdT/PV \Rightarrow dV/V + dP/P = dT/T.$$

$$D'où : dV/V + dP/P = dT/T = 2\% - 1\% = 1\%$$

La variation relative du volume est donc de 1%.

Exercice 02 :

Un (01) m³ d'air assimilé à un gaz parfait sous une pression $P_1=10$ bars subit une détente à température constante ; la pression finale est de $P_2=1$ bar.

Déterminer le travail issu de la détente de l'air.

Corrigé :

La transformation de l'air considéré étant isotherme : à n et T constante, on écrit :

$$P_1V_1 = nRT_1$$

$$P_2V_2 = nRT_2$$

$$\text{Avec, } T_1=T_2 \text{ (détente isotherme) = donc : } P_1V_1 = P_2V_2$$

$$D'où : V_2 = P_1V_1/P_2 = 10. 1.10^5/1.10^5 = 10m^3$$

1-Le travail issu de la détente de l'air :

$$W_{1 \rightarrow 2} = - \int_1^2 P dV = -nRT \int d(\ln v) = -nRT \ln \frac{v_2}{v_1}$$

$$\text{Avec : } nRT = P_2 V_2 = P_1 V_1 \text{ ; et } P_1 = 10^6 \text{ Pa ; } V_1 = 1 \text{ m}^3$$

$$\text{D'où : } W_{1 \rightarrow 2} = -10^6 \cdot \ln 10 = -2,3 \cdot 10^6 \text{ J}$$

Application Chapitre I

Exercice N°1 :

Quelle est la valeur de la constante des gaz parfaits, R , sachant qu'une mole de gaz parfait occupe un volume de 22.4 litres sous la pression de 1 atmosphère et à 0°C .

Donner le résultat en $\text{l.atm.K}^{-1}.\text{mole}^{-1}$ et en $\text{cal K}^{-1} \text{mol}^{-1}$

Exercice N°2:

Soient les systèmes décrits ci-dessous. Présenter dans chaque cas s'il s'agit d'un système fermé ou ouvert

- l'eau qui bout dans une casserole
- un réveil matin en fonctionnement
- un moteur électrique en fonctionnement

Exercice N°3

On comprime à 4 atm et l'on porte à 500°K , un échantillon de gaz qui à 250°K et sous une pression de 1 atm occupe un volume de 40 cm^3 . Calculer le volume final après la compression

Exercice N°4

On mélange 28 g d'azote et 3 moles d'hydrogènes à une pression totale de 10 atm. Calculer les pressions partielles de ces gaz à température et volume constant

Exercice N°5:

a- Une masse de gaz occupe à 25°C un volume de 2L, sous $P_1 = 1 \text{ atm}$.

Quel volume occupera ce gaz à 25°C et $P_2 = 12 \text{ atm}$?

b- Une masse d'air occupe un volume de 10L à 300°K et $P = 1 \text{ atm}$ à la même pression (1 atm)

.Quel volume occupe ce gaz à 520 °K ?

c-Une masse de gaz occupe un volume de 825 cm³ à 0.556 atm et 30°C. Quelle est la nouvelle pression si le volume devient 1000cm³ et la température 20°C

CHAPITRE II : **LE PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE**

II. 1. Introduction

Le but de la thermodynamique est l'étude des propriétés des systèmes et leurs évolutions en fonction des échanges d'énergie avec le milieu extérieur.

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

Chaque système a un certain **contenu en énergie** sous forme d'énergie mécanique (cinétique ou potentielle) à l'échelle microscopique.

II. 1.2. Energie interne (U)

L'énergie interne d'un système est son contenu en énergie pour ce système. Chaque système (solide, liquide ou gazeux) est une collection d'objets tels des atomes, des molécules,...etc.

Ces particules à l'échelle microscopique sont toujours animées de mouvements incessants et aléatoires (agitation moléculaire) ; dite vibration pour les solides et agitation thermique pour les liquides et les gaz.

A ces mouvements microscopiques est associé de l'énergie cinétique ***E_{ci}*** pour chaque particule. De plus, entre ces atomes peuvent exister des forces d'interaction (attraction et répulsion) aux quelles on associe une énergie potentielles ***E_{pi}*** pour chaque particule.

A l'échelle microscopique, l'énergie interne (U) du système est définie comme la somme algébriques des énergies cinétiques ***E_{ci}*** et potentielles ***E_{pi}***, de toutes les particules formant le système.

II. 1. 2. 1. Propriétés de l'énergie interne

A l'équilibre thermique, l'énergie interne (U) :

- * C'est une énergie exprimée en Joule [J] ou en [cal].
- * Elle a une valeur bien définie.
- * C'est une fonction d'état (qui ne dépend que l'état thermodynamique initial et final).

L'énergie interne caractérise le niveau énergétique du système thermodynamique. L'énergie interne d'un système peut varier suite à des échanges d'énergie avec le milieu extérieur. Les énergies sont principalement échangées sous forme de chaleur (Q) et de travail (W).

II.1.3. Energie interne d'un système et premier principe de la thermodynamique :

II.1.3.1. Le travail W :

Le travail est une autre forme d'énergie (énergie mécanique) :

- C'est une énergie exprimée en [J] ou en [cal].
- A l'échelle microscopique ; c'est une énergie échangée de façon ordonnée (grâce au déplacement par exemple d'un piston qui imprime une certaine direction aux atomes.
- Ce n'est pas une fonction d'état.

Le travail résulte le plus souvent d'une variation de volume d'un système *déformable* (non rigide), par exemple le cas du déplacement d'un piston. On parle alors de travail défini par : Un travail résultant d'un déplacement de piston.

forme différentielle :

$$dW = -P_{\text{ext}} \cdot dV$$

forme intégrée :

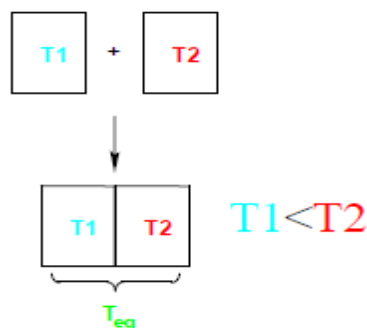
$$W = \int_i^f \partial w = - \int_i^f P_{\text{ext}} dV \quad (\text{II-1})$$

II.1. 3.2. La chaleur Q

La chaleur est une forme spéciale de l'énergie :

- C'est une énergie exprimée en [J] ou en k[cal].
- Elle est échangée à l'échelle microscopique sous forme désordonnée par agitation moléculaire (c'est-à-dire par choc entre les molécules en mouvement).
- Elle s'écoule toujours d'une source chaude vers une source froide.
- La chaleur n'est pas une fonction d'état, c'est-à-dire dépend du chemin suivi.

*Transformation avec changement de température



Corps 1 : gain d'énergie cinétique des molécules qui le constituent.

Corps 2 : perte d'énergie cinétique des molécules qui le constituent.

La quantité de chaleur échangée lors du rapprochement des 2 corps est notée Q (en Joules).

a) - Transformation avec changement de température, capacité calorifique molaire

i) En fonction de la masse :

Lors de l'apport d'une quantité de chaleur Q à un corps pur, on observe une augmentation de la température :

$$Q = m c \Delta T$$

Q = quantité de chaleur en J

m = masse en kg

c =chaleur massique ($J. kg^{-1}.K^{-1}$) : quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1° 1 kg d'un corps

ii) En fonction de la quantité de matière

$$Q = n C \Delta T$$

n = nombre de moles

c = Chaleur molaire ($J. mol^{-1}.K^{-1}$) : quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1° une mole du corps considéré.

b) - Transformation sans changement de température

Pour un système fermé homogène, dès l'instant où l'on connaît la quantité de matières mise en jeu, deux variables thermodynamiques suffisent pour définir le système :

$$\delta Q = C_v dT + l dV \quad \text{avec les variables } T, V \quad (\text{II-2})$$

$$\delta Q = C_p dT + h dP \quad \text{avec les variables } T, P \quad (\text{II-3})$$

l correspond à la chaleur échangé, avec le système pour que sa température reste constante quand on fait varier son volume d'une unité

h correspond à la chaleur échangé avec le système pour que sa température reste constante quand on fait varier sa pression d'une unité

Pour un système fermé a deux phase, soit (T,P), soit (T, V)

On peut écrire

$$\delta Q = \sum \{C_{v,ni} dT + l_{T,ni} dV\} + L_{v,T} d_{ni} \quad (\text{II-4})$$

$$\delta Q = \sum \{C_{p,ni} dT + l_{T,ni} dV\} + L_{p,T} d_{ni} \quad (\text{II-5})$$

d_{ni} étant le nombre de moles subissant le changement de phase,(phase1.....phase2)

Lors d'un changement d'état à $P = \text{Cte}$, la quantité de chaleur transférée à un corps i ne provoque pas de changement de température.

On définit la chaleur latente de changement d'état L (ou variation d'enthalpie standard de changement d'état, (en J.mol^{-1}) qui correspond à la quantité de chaleur nécessaire pour transformer 1 mole de i .

On a alors la relation :

$$Q = n \times L(\text{chgt d'état})(i)$$

L est mesurée à $P = \text{Cte}$ et pas à $V = \text{Cte}$ car le volume molaire de la matière change suivant son état physique.

Exemple :

1 mole d'eau liquide / 1 mole d'eau solide.

Le plus souvent, on considère que la capacité calorifique est constante sur toute la plage de températures où se déroule la transformation. Lorsque cette hypothèse n'est plus valable, on peut montrer que la variation $C_p = f(T)$ peut s'exprimer sous la forme

$$C_p = a + bT + cT^2 + \dots$$

Ou parfois

$$C_p = a + b T^{-1} + c T^{-2} + \dots$$

Dans le cas où le système homogène subit une transformation isobare

$$Q_p = a(T_2 - T_1) + b/2(T_2^2 - T_1^2) + c/3(T_2^3 - T_1^3) + \dots$$

Remarque

*A volume constant on définit Q_v et C_v et à pression constant Q_p et C_p .

c- Changements d'états :

- fusion (L_{fus}) : (s) ® (l)
- solidification (L_{sol}) : (l) ® (s)
- vaporisation (L_{vap}) : (l) ® (g)
- liquéfaction (L_{liq}) : (g) ® (l)
- sublimation (L_{sub}) : (s) ® (g)
- condensation (L_{cond}) : (g)® (s)

II. 1. 4. Convention du signe d'énergie

*Les énergies (W, Q) **reçues** par le système sont > 0 (positives) et affectées de signe (+).

* Les énergies (W, Q) **cédées** par le système sont < 0 (négatives) et affectées de signe (-).

II. 1. 5. Le 1er principe de la thermodynamique

Le premier principe de la thermodynamique dit aussi principe de **conservation d'énergie**

stipule que :

* L'énergie du système se conserve en cours des transformations du système (c'est-à-dire, ne se dégrade pas).

* L'énergie du système est **seulement transformée** d'une forme d'énergie en une autre forme (équivalence des formes d'énergie).

- * L'énergie d'un système *isolé* reste constante ($\Delta U = 0$).
- * L'énergie d'un système *non isolé* peut varier par suite d'échange d'énergie (Q, W) avec le milieu extérieur, alors le système évolue d'un état d'équilibre initial (**1**) à un autre état d'équilibre final (**2**): on dit que le système a subi une transformation.
- * La variation d'énergie interne du système en cours d'une transformation est égale à la somme algébrique des énergies échangées $W + Q$.
- * L'énergie interne du système varie donc pendant la transformation entre l'état (**1**) et l'état (**2**)

II. 1. 5. 1. Enoncé du 1er principe de la thermodynamique

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

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

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

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

II.1.6. Premier postulat

Pour tout système, il existe une forme d'énergie propre au système, appelée énergie interne U , fonction d'état extensive du système étudié .

II.1.7. Deuxième postulat

Soit un système fermé, macroscopiquement au repos, non soumis à un champ de forces volumiques, alors :

La variation d'énergie interne au cours d'une transformation , d'un état A à un état B est égale à la somme du travail et de transfert thermique (ou *quantité de chaleur*) échangés avec le milieu extérieur :

$$\Delta U = U_B - U_A = W + Q \quad (\text{II-6})$$

Remarques:

- Le travail et la chaleur n'ont de sens que pendant les échanges. Ils n'ont d'existence propre ni dans l'état A ni dans l'état B.

- ΔU représente 2 grandeurs différentes : La variation d'énergie interne du système et l'échange d'énergie interne avec le milieu extérieur. C'est une conséquence de la conservation de l'énergie.

Autrement dit, $\Delta U = U$ échangée.

- Ces notations adoptées par la grande majorité des utilisateurs sont en effet, la forme intégrale de l'équation :

$$dU = \partial w + \partial Q \quad (\text{II-7})$$

d'après l'équation (II-2) on deduit que :

$$\boxed{dU = C_v dT + (1 - P) dV}$$

(II-8)

$$\boxed{\Delta U = W + Q}$$

(II-9)

Une variation d'énergie interne résulte des transferts de travail et de chaleur (ou transfert thermique) avec le milieu extérieur : il n'y a pas de création interne d'énergie. Ainsi, pour un système isolé, n'échangeant ni chaleur, ni travail avec le milieu extérieur, l'énergie interne ne varie pas : L'énergie interne d'un système isolé se conserve.

Clausius résuma le premier principe de la thermodynamique en énonçant que : L'énergie interne de l'univers est constante Clausius 1822-1888

Pour une transformation cyclique fermé :

$$\boxed{\Delta U = 0}$$

Pour un gaz parfait, on a $PV = nRT$

Quand on examine cette équation, on s'aperçoit que le terme PV à la dimension d'une énergie, et que pour un système fermé, cette énergie n'est fonction que de la température,

$$PV = nRT$$

$$\text{L'unité : } 1.1 \text{ atm} = 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot 10^5 \text{ Pascal.}$$

$$1.1 \text{ atm} = 10^2 \text{ Joule .}$$

La théorie cinétique des gaz précise et généralise ce résultat, en démontrant que, pour un gaz parfait, l'énergie interne U n'est fonction que de la température.

Pour une molécule monoatomique : $U=3/2 k T$

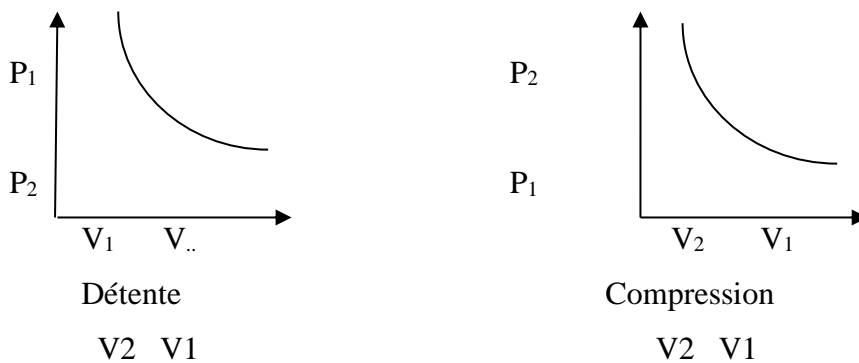
Pour un gaz diatomique : $U= 5/2 k T$

k =Cste de Boltzman

$$k = R/N_A . \text{ avec } N_A = \text{nombre d'Avogadro}$$

II. 1. 8. Les différentes Transformations

a- Compression isotherme d'un gaz parfait : dilatation d'un gaz en isotherme



$$\text{Le travail } \mathbf{W} = \int_{v_1}^{v_2} -p \, dV$$

Pour un gaz parfait : $PV=nRT \Rightarrow P = nRT/V$

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

$$W_{\text{rev}} = \int_{V_1}^{V_2} -nRT dV/V = -nRT \int_{V_1}^{V_2} dV/V$$

$$W_{\text{rev}} = -nRT \ln V_2/V_1$$

(II-10)

Pour une détente: $V_2 > V_1 \longrightarrow \ln V_2/V_1 > 0 \longrightarrow W < 0$

Le système fournit du travail au milieu extérieur.

Pour une compression : $V_2 < V_1 \longrightarrow \ln V_2/V_1 < 0 \longrightarrow W > 0$

Pour une transformation isotherme : $\Delta U = W + Q = 0$

$$Q = -W = -nRT \ln V_2/V_1$$

Ce qui équivaut à : $P_1 V_1 = P_2 V_2 \Rightarrow V_2/V_1 = P_1/P_2$

$$W_{\text{rev}} = +nRT \ln P_2/P_1 \quad (\text{II-11})$$

b-Compression ou Détente monotherme irréversible d'un gaz parfait

$$W_{\text{irrev}} = \int_{V_1}^{V_2} -P_{\text{ext}} dV = -P_{\text{ext}} (V_2 - V_1)$$

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

$$W_{\text{irrev}} = -P_2 (V_2 - V_1) \quad (\text{II-12})$$

$$Q = -W$$

$$Q = +P_2 (V_2 - V_1)$$

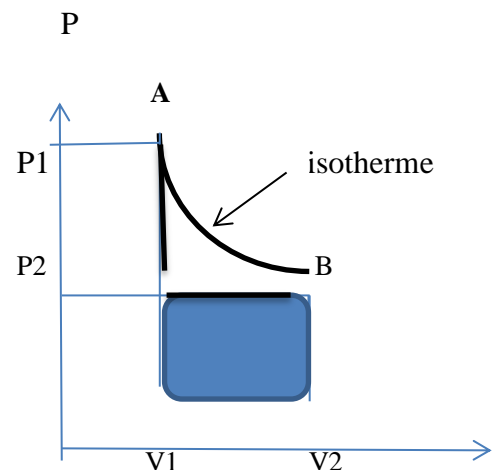
On voit donc que $W_{\text{irrev}} \neq W_{\text{rev}}$


Par exemple : Pour fixer les idées supposons que :


$$n=1, T=273^\circ\text{K}, V_2=2V_1, P_2=1\text{atm}$$

On a alors : $W_{\text{rev}} = -nRT \ln 2 = -1565 \text{ Joules}$

$$W_{\text{irrev}} = -1134 \text{ Joules}$$



 Travail mis en jeu pour la détente irréversible

 Travail mis en jeu pour la détente réversible

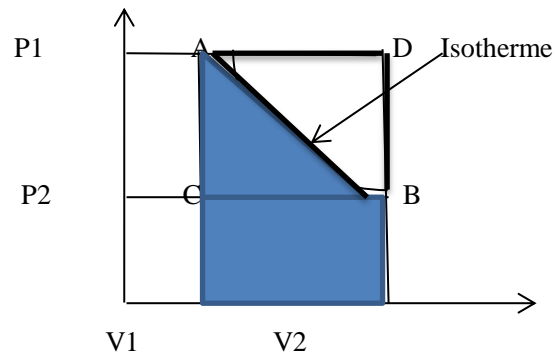
On a pour cette détente $|W_{irrev}| < |W_{rev}|$: $|W_{rev}|$ est le travail maximum que l'on pourra extraire du système. Un système, quel qu'il soit, fournit toujours moins de travail quand il fonctionne de façon irréversible.


Dans le cas de la compression isotherme, on a


$$W_{rev} = -nRT \ln V_2/V_1 = (-W_{rev})_{détente}$$

Par contre dans le cas de la compression monothérme BDA, on a $W=0$ sur BD

$$W_{irrev} = -P_1(V_1 - V_2) \text{ sur DA}$$



 Travail mis en jeu pour la compression irréversible.

 Travail mis en jeu pour la compression réversible.

Pour la même application,

On trouve $W_{rév} = +1565\text{J}$

$W_{irrev} = +2268\text{J}$.

Le travail qu'il faut fournir au système, pour lui faire subir une transformation sera minimum dans le cas réversible, Là encore il ya donc intérêt à se rapprocher au maximum des conditions réversibles.

c-Transformation isochore $V_1=V_2$

1. Les transformations a volume constant. C'est le cas de toutes les réactions ayant lieu dans un récipient ferme. si $V=cte$, $\Delta V=0$ alors σw est nul. Dans ce cas,

$$\text{Le travail } W = \int_{v_1}^{v_2} -p dV = 0 \Rightarrow W=0$$

l'équation (II-7) se réduit a

$$dU = \partial Q$$

$$\Delta U = Q_v = \int_{T_1}^{T_2} nC_v dT = nC_v(T_2 - T_1)$$

(II-13)

$$\Delta U = Q_v$$

D'après la définition de C_v : $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \rightarrow C_v = 3/2k$

Pour une mole de gaz monoatomique : $C_v = 3/2 R$

d- Compression et détente adiabatique :

$$\sigma Q = 0$$

$$Q = 0$$

$$\Delta U = W$$

$$dU = C_v dT + (1 - P)dV$$

$$T_1 \int^{T_2} C_V(T) dT = - \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

En intégrant l'équation des gaz parfaits , on obtient l'équation différentielle.

$$\boxed{C_V(T) dT = -RT dV/V} \quad (\text{II-14})$$

D'après la relation de Mayer pour une mole de gaz parfait. Qui seront développés au

$$C_p - C_v = R \quad \text{ou} \quad R/C_v = C_p/C_v - 1$$

$$\longrightarrow \gamma = C_p/C_v \quad \gamma - 1 = R/C_v$$

Pour l'équation différentielle $\frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0$

Conduit à la relation : $T \cdot V^{(\gamma-1)} = \text{Cste}$

On pourrait démontrer les équations équivalentes :

$$P \cdot V^\gamma = \text{Cste.} \quad T \cdot P^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{Cste.}$$

$$PV = nRT \quad , \quad P = nRT/V$$

$$nRTV^\gamma/V = \text{Cste}$$

Travail échangé lors d'une transformation adiabatique :

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

$$PV^\gamma = P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma = \text{Cste}$$

$$W = - P_1 V_1^\gamma / V^\gamma \int dV = - P_1 V_1^\gamma \int dV / V^\gamma = - P_2 V_2^\gamma \int dV / V^\gamma$$

$$W = - P_2 V_2^\gamma [V^{-\gamma+1} / -\gamma + 1]_{V_1}^{V_2}$$

$$W=(P_2V_2 - P_1V_1)/\gamma-1$$

(II-15)

Ou on appliquant la loi des gaz parfait, ce même travail peut s'écrire

$$W = \frac{nR}{\gamma-1} \cdot (T_2 - T_1)$$

e-Transformation isobare $P_1=P_2$

. Les transformations a pression constante. Appartiennent a cette catégorie toutes les transformations ayant lieu a la pression atmosphérique. Dans ce cas,

$$P_{\text{final}} = P_{\text{initial}} = P_{\text{ext}}$$

L'équation (1) s'intègre

$$U_{\text{final}} - U_{\text{initial}} = (P_{\text{final}} \cdot V_{\text{final}} - P_{\text{initial}} \cdot V_{\text{initial}}) + Q_P$$

ou encore en introduisant la d'enthalpie

$$H=U+PV$$

(II-16)

NB : l'état initial est pris pour indice 1 et l'état final est pris pour indice 2.

$$\text{Le travail : } W = \int_{v_1}^{v_2} -p \, dV \Rightarrow W_{1 \rightarrow 2} = -P \int_{v_1}^{v_2} dV$$

$$W = -P\Delta V = -P_{\text{ext}}(V_2 - V_1)$$

$$\Delta U = Q + W$$

Ce qui revient à écrire que :

$$\Delta U = Q_p + W = nC_p(T_2 - T_1) - P(V_2 - V_1)$$

$$Q_p = \Delta U - W$$

$$Q_p = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1)$$

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

$$Q_p = H_2 - H_1 = n c_p (T_2 - T_1) = n c_p \Delta T$$

$$\Delta H = Q_p = \int n C_p dT$$

$$H = U + PV$$

(II-17)

H est une nouvelle fonction d'état appelé Enthalpie

$$dH = dU + PdV + VdP = dW + dQ + PdV + VdP$$

$$dH = -PdV + C_p dT + h dP + PdV + VdP.$$

$$dH = C_p dT + (h + V) dp.$$

Soit à P = Cste $\Delta H = Q_p = \int n C_p dT$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \frac{\partial(PV)}{\partial T} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \frac{\partial(nRT)}{\partial T}$$

$$C_p = C_v + nR$$

$$C_p - C_v = nR \quad \text{pour } n \text{ mole}$$

$$C_p - C_v = R \quad \text{pour } 1 \text{ mole}$$

Ces relations sont appelées relations de Mayer

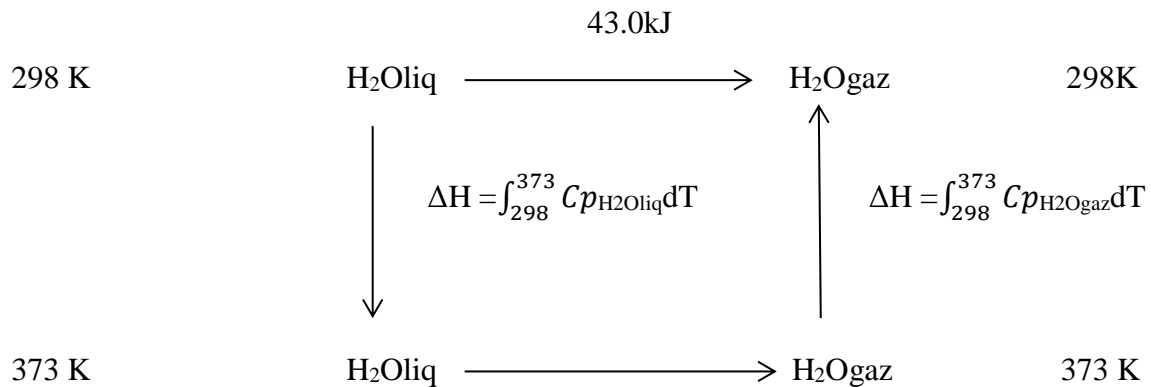
Et donc, pour une mole de gaz monoatomique

$$C_p = 5/2 R$$

f- Changements d'état physique

Un changement d'état d'un corps pur est un phénomène qui se passe à T et P constantes avec échange de chaleur : l'échantillon change de phase.

Considérons le cycle suivant :



$$43.0 - 40.6 = \int_{298}^{373} (C_{p\text{H}_2\text{Oliq}} - C_{p\text{H}_2\text{Ogaz}}) dT = 2.40\text{kJ} .$$

Si l'on suppose que sur cette plage de température les Cp sont constants, on en déduit :

$$C_{p\text{H}_2\text{Oliq}} - C_{p\text{H}_2\text{Ogaz}} = 7.6 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} = 32 \text{ J. K}^{-1}.\text{mol}^{-1} .$$

Pour tous ces changements d'états on se rappellera qu'aux transformations :

Phase plus condensée \longrightarrow phase moins condensée \longrightarrow réaction endothermique.

Phase moins condensée \longrightarrow phase plus condensée \longrightarrow réaction exothermique.

II .1.9. L'ENTHALPIE (H)

La fonction enthalpie désignée par la lettre (H) correspond à l'énergie totale d'un système thermodynamique. Elle comprend l'énergie interne (U) du système, à laquelle est additionné le travail que ce système doit exercer contre la pression extérieure pour occuper son volume. L'enthalpie est un potentiel thermodynamique. Il s'agit d'une fonction d'état qui est une grandeur extensive. L'enthalpie est couramment utilisée lors de l'étude des changements mettant en jeu

l'énergie d'un système dans de nombreux processus chimiques, biologiques et physiques. La variation d'enthalpie correspond à la chaleur absorbée (ou dégagée), lorsque le travail n'est dû qu'aux forces de pression. Dans ce cas, la variation d'enthalpie est positive ou négative dans le cas où la chaleur est libérée.

L'enthalpie H est la fonction d'état définie par : $H = U + PV$ (II-16)

* C'est une énergie exprimée en [Joules] ou en [calories]

* C'est aussi une *fonction d'état*, comme l'énergie interne.

Déjà vue

*Pour une évolution à T et P constantes : si $Q_p > 0$: $\Delta H_r^0 > 0$: la réaction est endothermique

*Pour une évolution à T et P constantes : si $Q_p < 0$: $\Delta H_r^0 < 0$: la réaction est exothermique

Exemple :

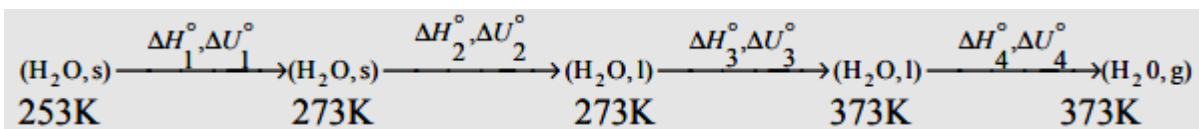
Calculer la variation d'enthalpie et de l'énergie interne de 10g de glace dont la température varie de -20°C à 100°C sous la pression d'une atmosphère.

On donne les chaleurs massiques des corps purs :

$$C_p(H_2O, \text{Solide}) = 0,5 \text{ cal. g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \quad V(H_2O, \text{Solide}) = 19,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_p(H_2O, \text{liquide}) = 1 \text{ cal. g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \quad V(H_2O, \text{liquide}) = 18 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Solution :



a) L'enthalpie d'échauffement de la glace est : $\Delta H = \int_{253}^{273} m \cdot C_p(H_2O, s) \cdot dT$

On note que les chaleurs spécifiques à pression constante sont massiques.

$$\Delta H_1 = 10 \times 0.5 (273-253) = 100 \text{ cal}$$

b) L'enthalpie de fusion de la glace est :

$$\Delta H_2 = m.\Delta H_{\text{fusion}} = 10.80=800 \text{ cal}$$

c) L'enthalpie d'échauffement de l'eau liquide est :

$$\Delta H_3 = \int_{253}^{273} m.C_p (H_2O, s).dT = 10 \times 1 (373-273) = 1000 \text{ cal}$$

d) L'enthalpie de vaporisation de l'eau est :

$$\Delta H_4 = m.\Delta H_{\text{vap}} = 10 \times 593 = 5930 \text{ cal}$$

La variation d'enthalpie de transformation de l'eau est :

$$\Delta H = \sum \Delta H_i = 7290 \text{ cal}$$

$$\text{a) } \Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \Rightarrow \Delta U = \Delta H - \Delta(PV)$$

$$\Delta(PV) = P\Delta V = 0$$

Car à pression constante nous avons :

$$V_{273}(s) - V_{253}(s) = 0, \quad \Delta H_1 = \Delta_1 U = 100 \text{ cal}$$

II. 1.10. Capacité calorifique

La capacité calorifique ou thermique massique ou molaire est aussi appelée chaleur massique ou chaleur spécifique. Elle est déterminée par la quantité d'énergie à apporter par échange thermique pour élever d'un kelvin la température de l'unité de masse d'un système. C'est donc une grandeur intensive qui dépend de la masse du système étudié.

Son unité en système international est le [J/Kg.K] si elle massique ou bien [J/mol.K] si elle est molaire.

Transformation	T	P	V	Q	W ΔU ΔH
Isochore			V=cste	Q_v $=m\int_1^2 C_v(T) dT$ Ou n	W=0 $\Delta U = Q_v$
Isobare		P=Cste		Q_p $=m\int_1^2 C_p(T) dT$ Ou n	$w = \int_{v_1}^{v_2} -P_{\text{ext}}dV$, $w = -P_{\text{ext}} (V_2 - V_1)$ $\Delta U = Q + W$ $\Delta H = Q_p$
Isotherme Donc réversible PV= Cste	T=Cste			$Q = nRT \ln V_2/V_1$ $Q = -W$	$W = nRT \ln V_2/V_1$ $W = -Q, \Delta U = 0$
Adiabatique P.V ^γ = Cste. T.V ^(γ-1) = Cste T.P ^{1-γ/γ} = Cste Si réversible				Q=0	$w = \int_{v_1}^{v_2} -P_{\text{ext}}dV$ $W_{1 \rightarrow 2} = (P_2 V_2 - P_1 V_1) / \gamma - 1$ $W_{1 \rightarrow 2} = (P_2 V_2 - P_1 V_1) / \gamma - 1$ $\Delta U = W$
Changement d'état physique	T=Cste	P= Cste	$\Delta V = \epsilon$ si li → sol $\Delta V \neq \epsilon$ si ga → liq ga → sol	Q=ΔH_{chgt}=L_p	W=0 si chgt d'état entre phases condensées autrement W≠0 $W = -P(\Delta V)$ gaz $\Delta U = W + Q = -P \Delta V + L_p$

II.2. Applications du premier principe de la thermodynamique aux réactions chimiques

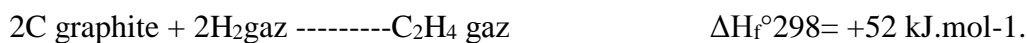
II.2.1. Enthalpie de formation

C'est l'enthalpie accompagnant la formation d'un composé (à pression constante) à partir de ses éléments constitutifs pris à l'état stable ou ils existent à la pression et à la température où la réaction est considérée. Elle est notée : ΔH_f .

$\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2)$, qui correspond à la formation de CO_2 gazeux dans les conditions standard, est appelé enthalpie standard de formation :



La réaction est exothermique ; le composé est plus stable que les éléments



La réaction est exothermique ; le composé est moins stable que les éléments.

Il en résulte par définition que, par convention, l'enthalpie standard de formation d'un élément sous sa forme la plus stable est nulle

$$\Delta H_f^0 298(\text{corps simple}) = 0, \Delta H_f^\circ 298(\text{corps solide}) = 0$$

L'enthalpie de formation d'un composé permet de connaître la stabilité relative de ce composé ; plus l'enthalpie de formation est faible et plus le composé est stable.

II.2.2. Enthalpie de réaction

a- Loi de Hess : La chaleur produite ou absorbée par une réaction chimique ne dépend que de l'état initial et de l'état final et non du chemin suivie :



Soit la réaction :

$$\Delta H_r^0 = \sum \Delta H_f^0 \text{ des produits} - \sum \Delta H_f^0 \text{ des réactifs}$$

$$\Delta H_r^0 = [c \Delta H_r^0 (C) + d \Delta H_r^0 (D)] + [a \Delta H_r^0 (A) + b \Delta H_r^0 (B)]$$

(II-17)

Remarque : $\Delta H_r^0_{298}(\text{corps simple}) = 0$

$$\Delta H_r^0_{298}(\text{corps solide}) = 0$$

(a , b , c , d) : coefficient stoechiométriques

b- Energie de liaison

L'énergie de liaison est définie comme étant l'énergie libérée (donc <0) lors de la formation d'un produit gazeux à partir d'atomes eux même pris à l'état gazeux et supposés au départ éloignés à l'infini les uns des autres.

Si une liaison s'établit spontanément, c'est que le produit formé est plus stable que l'ensemble formé par les réactifs et donc son énergie interne est moindre. Le système perd de l'énergie, et donc :

$$E_l < 0 \text{ quelle que soit la liaison.}$$

L'énergie de dissociation est l'énergie que l'on doit fournir pour rompre cette liaison et donc :

$$E_D = -E_l > 0$$

Exp : Considérons la réaction : $\text{H}_g + \text{H}_g \longrightarrow \text{H}_{2g}$

L'énergie de liaison de la molécule H_{gaz} est :

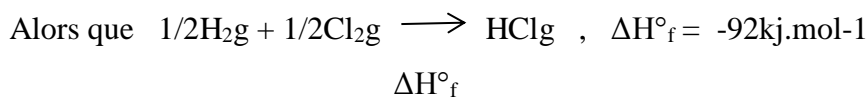
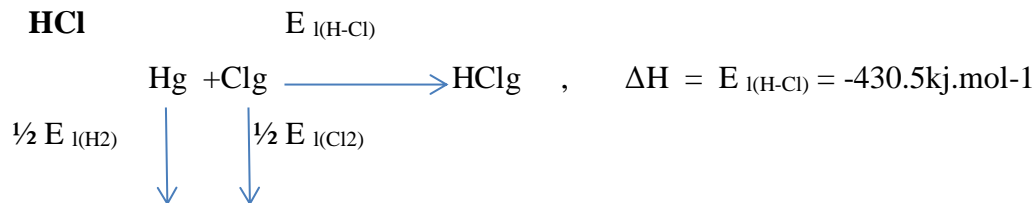
$$E_l(\text{H-H}) = -463 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \text{====} \quad E_D(\text{H-H}) = +463 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

On en déduit que l'énergie de formation de H_{gaz} est : $\Delta H_f(\text{H}_{\text{gaz}}) = 218 \text{Kj.mol}^{-1}$

de même pour la réaction : $\text{Og} + \text{Og} \longrightarrow \text{O}_2\text{g}$ on trouve que

$$E_{\text{O-O}} = -984 \text{Kj.mol}^{-1} \text{ et donc } \Delta H_f \text{O}_{\text{gaz}} = +249 \text{Kj.mol}^{-1}$$

c- Différence entre énergie de liaison et enthalpie de formation

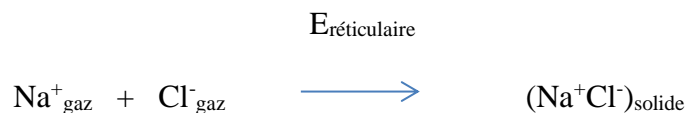


Remarque : $\Delta H_f^\circ = \sum n_i(E_i)_{\text{produit}} - \sum n_j(E_j)_{\text{réactif}}$

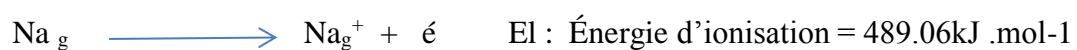
$$\Delta H_f^\circ = \sum E_i \text{ produits} - \sum E_j \text{ réactifs}$$

d- Energie réticulaire

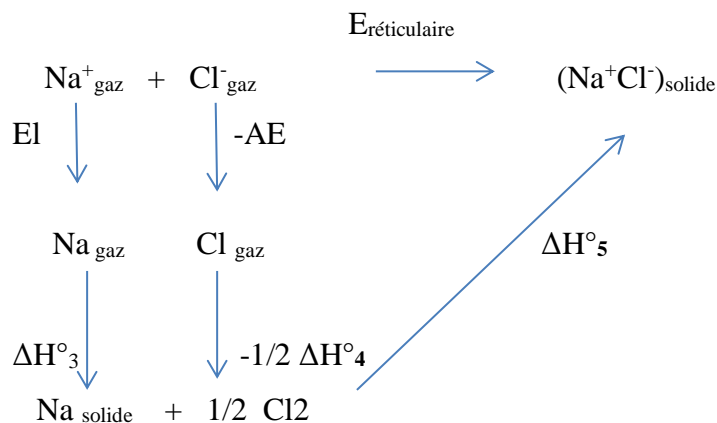
C'est l'énergie mise en jeu lors de la cristallisation des solides, c'est-à-dire lorsque les constituants (ions) pris à l'état gazeux et éloignés à l'infini s'assemblent pour former le cristal, par exemple :



L'énergie réticulaire, de même que l'énergie de liaison, est négative, le cristal étant plus stable que ses constituants.



On peut alors établir le cycle suivant :



$$E_{\text{réculaire}} = -EI - AE - \Delta H^\circ_3 - 1/2 \Delta H^\circ_4 + \Delta H^\circ_5 = -767.03 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

II.2.3. Loi de kirchhoof Influences de la température sur ΔH_f° d'une réaction

Soit une transformation faisant passer un système thermodynamique d'un état initial (1) à un état final (2). Supposant qu'elle s'effectue à pression constante T où elle absorbe une quantité de chaleur Q :

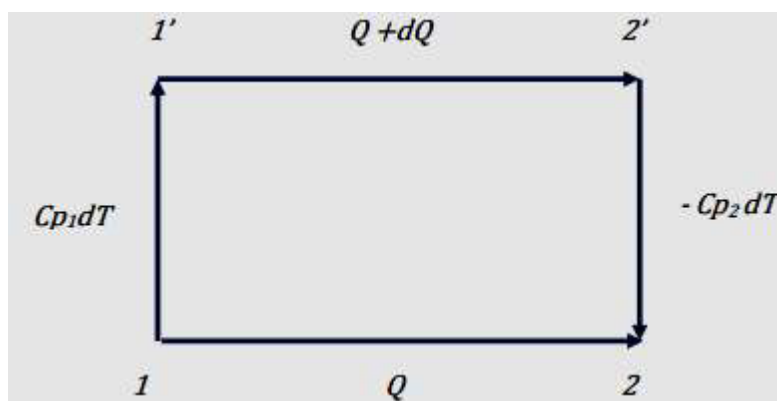


Fig.II.1 : bilan énergétique de variation de chaleur de réaction avec la température.

On se propose de calculer $\Delta H_f^\circ T$ pour une réaction donnée :



et que l'on connaisse les différents C_p et $\Delta H_f^\circ_{298}$. On passe de l'état initial (réactifs à la température T) à l'état final (produits à la température T).

$$\Delta_r H^\circ T = \Delta_r H^\circ 298 + [cC_p(C) + dC_p(D)] - [aC_p(A) + (bC_p(B))].(T-298)$$

$$\text{On pose } \Delta C_p = [cC_p(C) + dC_p(D)] - [aC_p(A) + (bC_p(B))]$$

Ce qui permet de simplifier l'équation a :

$$\Delta H_r^0 T = \Delta H_r^0 298 + \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

Si C_p n'est pas en fonction de la température on a donc :

$$\boxed{\Delta H_r^0 T = \Delta H_r^0 298 + \Delta C_p \int_{298}^T dT} \quad (\text{II-18})$$

$$\Delta H_r^0 T = \Delta H_r^0 298 + \Delta C_p (T-298)$$

a- Relation entre ΔU et ΔH

D'après la définition de l'enthalpie : $H = U + PV$

$$\Delta H = \Delta(U + PV) = \Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \Rightarrow Q_p = Q_v + \Delta(PV)$$

De la loi des gaz parfait $PV = nRT$ on peut déduire $\boxed{\Delta H = \Delta U + \Delta n(RT)}$ II-19)

$$\Delta n = \sum \text{nombre de mole des produits (gaz)} - \sum \text{nombre de moles des réactifs(gaz)}$$

$$Q_p = Q_v + \Delta(nRT)$$

Si le système subit une transformation isotherme, sans changement de phase ni réaction chimique, on a $\Delta H = \Delta U(\text{système fermé})$

-Si la transformation est simplement isotherme :

$$\Delta H = \Delta U + RT \Delta n$$

-Si le système est fermé et sans changement de phase ni réaction chimique

$$\Delta H = \Delta U + nR\Delta T$$

II.2.4. Température de flamme et pression d'explosion

Lors d'une réaction chimique, il y a souvent variation de température. Si cette variation est trop brutale, on peut considérer qu'elle se fait de manière adiabatique.

On peut alors définir deux températures particulières :

* La température de flamme qui est la température atteinte par une réaction adiabatique à pression constante.

* La température d'explosion qui est la température atteinte par une réaction adiabatique à volume constant.

Pour les calculer, on utilise le cycle thermochimique suivant :

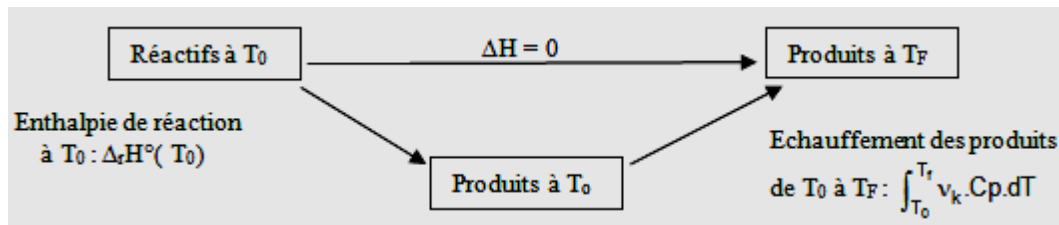


Fig.II.2 : le cycle thermochimique pour les calculs d'enthalpies.

Exercices Corrigés

Exercice 01 :

Un volume d'air (gaz parfait) occupe de 20 litres à la pression $P_1 = 1,013.10^5 \text{ Pa}$ et sous une température $T_1 = 273 \text{ K}$ subit deux transformations définies comme suit :

1- une compression isochore : l'air est chauffé jusqu'à ce que sa pression soit 3 fois sa pression initiale.

2- Dilatation isobare : l'air est chauffé jusqu'à ce que sa température soit égale à 876,1 K.

1°/ Représenter sur un diagramme de Clapeyron les deux transformations qu'à subi l'air.

2°/ Quelle est la température atteinte par l'air à la fin de la première transformation ?

3°/ Calculer la masse m d'air et déduire la variation d'énergie interne de l'air lors de la première transformation.

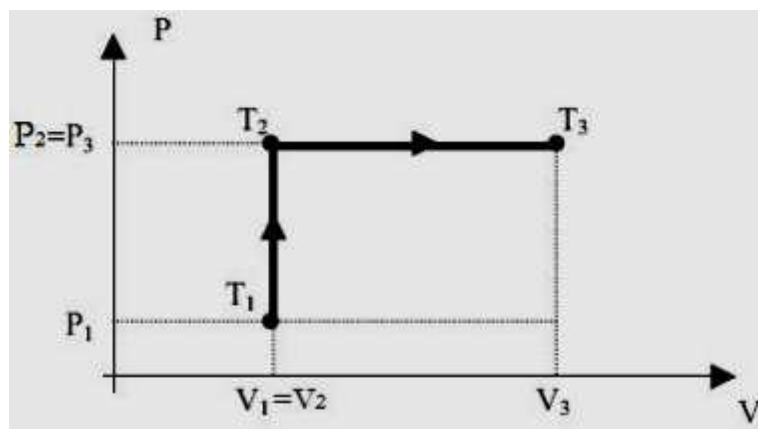
4°/ Quel est le volume occupé par l'air à la fin de la deuxième transformation ?

5° Calculer la variation d'énergie interne de l'air dans la deuxième transformation.

On donne : $R = 8,32 \text{ J/K.mol}$, $\gamma = 1,4$, $CV = 708 \text{ J/K.mol}$, $M = 29 \text{ g/mole}$.

Corrigé

1°/ Représentation des transformations subies par l'air :



2°/ La température à la fin de la 1ère transformation « isochore »

$$P_1V_1 = mRT_1$$

$$P_2V_2 = mRT_2$$

$$P_2 = 3P_1 \Rightarrow mR = P_1V_1 / T_1$$

$$\text{Donc : } T_2 = P_1V_1 / mR = 3 P_1V_1T_1 / P_1V_1 = 3T_1 = 3 \times 293.1 = 819.3 \text{ K.}$$

3°/ La masse m d'air : g

$$M = P_1V_1 M / RT_1 = 100300 \times 0.02 \times 29.10^{-3} / 8.31 \times 273.1 = 26 \text{ g}$$

La variation en énergie interne lors de la 1ère transformation

$$\Delta U_{1-2} = mC (T_2 - T_1) = 26.10^{-3} \times 708 (2 \times 273.1) = 10 \text{ Kj}$$

4°/ Le volume de l'air à la fin de la 2ème transformation (Isobare)

$$P_3V_3 = mRT_3 \Rightarrow V_3 = mRT_3 / P_3 = P_1V_1 / T_1 / 3T_1 = V_1 T_3 / 3T_1 = 21.3 \text{ L}$$

La variation en énergie interne lors de la 2ème transformation

$$\Delta U_{1-2} = mC (T_1 - T_2) = 26.10^{-3} \times 708 (873 - 819.3) = 985 \text{ j}$$

Exercice 02 :

1° Écrire la réaction de combustion complète de l'octane C_8H_{18} (un des constituants de l'essence).

2° Écrire la réaction de combustion incomplète de l'octane C_8H_{18} en admettant que celle-ci ne fournisse que du monoxyde de carbone et de l'eau.

3° Comparer les deux réactions et conclure quant à une des causes de formation du monoxyde de carbone.

Corrigé

1°/ La réaction complète de l'Octane :



2°/ La réaction incomplète de l'Octane :



3°/ On constate que la réaction incomplète de l'octane est la cause de production du monoxyde de carbone.

Application Chapitre II

Exercice N°1 :

Calculer le travail échangé avec le milieu extérieur au cours de la compression isotherme de 56 g d'azote depuis la pression $P = 1\text{atm}$ jusqu'à $P_2 = 20\text{atm}$ à la température de 25°C dans les deux cas suivants :

- a- Compression effectuée de manière réversible
- b- Compression effectuée de manière irréversible

Comparer les résultats obtenus –on donne $R=8.32\text{ J K}^{-1} \cdot\text{mole}^{-1}$

N (14g) se comporte comme un gaz parfait.

Exercice N°2:

Un système de volume V de pression P , enfermé dans un corps de pompe subit une évolution infinitésimale dans laquelle son volume varie d'une quantité dV . La température est supposée constante

- a- Montre que le travail fourni par le système est toujours $dW = -pdV$

(on compte le travail reçu positivement et le travail cédé négativement)

- b- Quel est le travail reçu dans une évolution :

-à pression constante (V passe de V_1 à V_2)

-à volume constant.

-à température constante et pression variable

- c- Un gaz se détend d'un volume de 1 litre à un volume de 5 litres sous une pression atmosphérique . Quel est le travail fourni ?

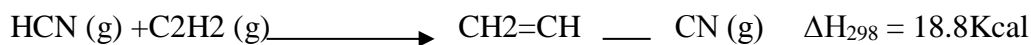
Exercice N°3:

La réaction de combustion de l'acide malonique cristallisé $C_3H_4O_4$ (HOOC-CH₂-COOH) s'accompagne d'une variation d'énergie interne égale à -865.7 KJ lorsqu'elle est réalisée à volume constant et à température de 25°C .Calculer la chaleur de combustion à pression constante de l'acide à cette même température

C :12g , O :16g , H :1g , et $R=8.32J.K^{-1} mol^{-1}$

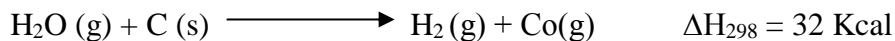
Exercice N°4:

1- On donne l'équation thermochimique suivante :



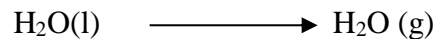
Calculer la différence ($\Delta H - \Delta V$) pour cette réaction, en supposant les gaz parfaits

2- La réaction du gaz à l'eau s'écrit de manière thermodynamique :



Calculer la variation d'énergie interne.

3-Calculer la variation d'enthalpie accompagnant la réaction de changement d'état :



Sachant que la chaleur latente de vaporisation est égale à 499cal

Exercice N°5

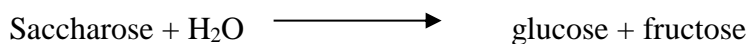
Quel est le travail à fournir, pour la compression isotherme réversible de 100g d'oxygène de 0.5 atm à 20atm et la température étant de 25°C

Quel est le travail effectué par le gaz lors de son retour isotherme à l'état initial

Exprimer le résultat en latm ; joules et calories

Exercice N°6

L'hydrolyse du saccharose, réaction par l'enzyme invertase peut s'écrire :



Calculer l'enthalpie standard qui accompagne cette réaction d'hydrolyse

Composé	$\Delta H_f \text{ KJ.mol}^{-1}$
Saccharose(s)	-2236.9
glucose(s)	-1268.9
fructose(s)	-1258.0
H ₂ O(l)	-385.8

Exercice N°7

La combustion à pression constante et sous 1 atm d'une quantité à déterminer d'éthanol en présence de 22.4 l d'oxygène , dégage 342.76 KJ à 298°K

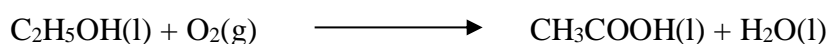
a -Ecrire la réaction de combustion de l'éthanol

b -Calculer la quantité molaire d'éthanol utilisé , sachant qu'il reste après la réaction 5.6 l d'oxygène à (298K,1 atm) non utilisé

c -Calculer l'enthalpie molaire de combustion de l'éthanol

d- Sachant qu'à 298K , l'enthalpie molaire de combustion de l'acide acétique est -

873.62KJ.mol⁻¹,calculer l'enthalpie de la réaction suivante a cette même température



Exercice N°8

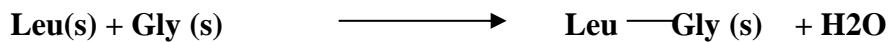
La combustion biologique des aliments réalisée par les cellules est à la base du mécanisme de la respiration. Le glucose par exemple est oxydé et donne des produits stables et simples CO₂ et H₂O. Les données thermodynamiques de la réaction à 25°C sont :

$$\Delta H^\circ = -2825.7 \text{ KJ/mol et } \Delta G^\circ = -2867.5 \text{ KJ /mol}$$

Calculer ΔS° de cette réaction d'oxydation du glucose

Exercice N°9

Calculer la variation d'enthalpie libre standard à 298K de la réaction de la formation d'une liaison peptidique entre deux acides aminés peptidiques entre deux acides aminés



Données numériques:

Composé	ΔH_f° (KJ.mol ⁻¹)	S(KJ.mol ⁻¹)
Leu(s)	-644.39	206.9
Leu (s)	-529.44	121.6
Leu- Leu(s)	-865.68	280.9
H₂O	-285.58	69.8

Exercice 10

Dans un cylindre de 200 mm de diamètre est emprisonnée une certaine masse d'azote sous une pression de 30 bars absolus et à la température de 17 °C. Le piston, qui se trouvait initialement à 100 mm du fond du cylindre, est brusquement libéré et son déplacement stoppé après une course de 100 mm.

On demande de déterminer :

1° la température finale du gaz ;

2° la variation d'énergie interne ;

3° la variation d'enthalpie ;

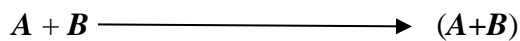
4° le travail utile recueilli sur la tige du piston, la pression atmosphérique du moment étant de 1 bar.

On néglige les frottements ainsi que la masse du piston.

On donne : $R=8,32 \text{ J/K.mol}$, $\gamma=1,4$, $C_p=6,94 \text{ cal/K.mole}$

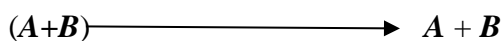
CHAPITRE III : LE DEUSIEME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE**III.1. Introduction**

Le premier principe qui affirme l'équivalence entre les différentes formes d'énergie, ne peut pas nous renseigner sur les sens d'une évolution donnée. L'expérience montre que lorsqu'on met en contact un corps chaud A à la température T_A avec un corps froid B à la température T_B ; tout de suite le corps A se refroidit tandis que le corps B se réchauffe et cela se poursuit jusqu'à ce que les deux corps soient à la même température (équilibre thermique).



$$T_A + T_B \qquad \qquad T_e$$

La transformation inverse ci-dessous, n'est pas interdite par le premier principe ; d'où le besoin de disposer d'un deuxième principe qui pourra nous renseigner sur le sens des évolutions des systèmes.



$$T_e \qquad \qquad T_A + T_B$$

III. 2. Nécessité d'un deuxième principe

Le premier principe qui stipule la conservation de l'énergie n'explique pas l'irréversibilité de certaines transformations spontanées ou naturelles.

Il faut donc introduire un second principe dit aussi *principe d'évolution* déduit des faits expérimentaux, qui permettra de prévoir les évolutions des systèmes et qui permet donc de préciser la nature d'une transformation (réversible, irréversible), à travers une nouvelle fonction d'état dite *entropie (S)*.

Physiquement, l'entropie est une grandeur abstraite qui mesure le degré de désordre d'un système à l'échelle microscopique et décrit son comportement par sa maximalisation.

* L'entropie S d'un système croît si le système tend vers son équilibre d'où : $\Delta S > 0$.

* L'entropie est maximum si le système atteint un état d'équilibre.

Contrairement au premier principe qui fait l'objet d'un seul énoncé, le second principe fait l'objet de plusieurs énoncés.

III. 3. Enoncés du second principe

La thermodynamique classique cherche à expliquer le sens privilégié des transformations naturelles ou spontanées, mais elle postule simplement l'irréversibilité de ces transformations observées expérimentalement.

III. 3. 1. Enoncé de CLAUSIUS

Il est déduit de l'exemple suivant : Expérimentalement, une quantité de chaleur ne peut jamais être transférée spontanément d'une source froide vers une source chaude.

III. 3. 2. Enoncé de KELVIN

Il est déduit de l'exemple expérimental suivant : Une roue de voiture est progressivement freinée jusqu'à son arrêt avec comme résultat un échauffement des freins et de la jante. Jamais on ne voit cette roue se mettre seule en mouvement en absorbant la chaleur dégagée par le freinage et remontant une pente.

Cela veut dire qu'il est impossible de prélever une quantité de chaleur d'une source d'énergie et de la transformer **intégralement** en travail ; une quantité d'énergie doit être absolument perdue vers le milieu extérieur, d'où la notion de rendement.

III. 3. 3. Enoncé mathématique

Compte tenu des deux postulats de Clausius et de Kelvin, imaginons un cycle de transformation au cours duquel :

- ✓ Une machine prélève de la chaleur Q à une source froide à la température $T_2 < T_1$ et la cède intégralement à une source chaude à la température T_1 .
- ✓ Comme $T_2 < T_1$, ce transfert de chaleur est impossible d'après l'énoncé de Clausius et ce cycle est donc irréversible dans la pratique.

III.4. Limites du premier principe de la thermodynamique

Le premier principe exprime la conservation de l'énergie au cours d'une transformation chimique

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

Il postule l'équivalence entre travail et chaleur : on peut facilement transformer du travail en chaleur (par frottements), mais il n'est pas possible de fournir du travail à partir d'une seule source de chaleur (besoin d'une source chaude et d'une source froide)

Le premier principe de la thermodynamique ne tient pas compte, du caractère spontané des réactions et de ce fait de leur irréversibilité.

III.4.1. Notion de spontanéité

Exemple 1 : expansion d'un gaz entre deux enceintes, spontanément le gaz présent dans la première enceinte va diffuser pour occuper tout l'espace qui lui est offert.

Exemple 2 : mise en contact de deux corps, un chaud et un froid, spontanément un corps chaud libère sa chaleur au corps froid.

III.4.2. Réversibilité et irréversibilité

Dans le vide, un pendule sans frottement transforme constamment son énergie potentielle en énergie cinétique et inversement. La transformation est alors réversible.

Une bille sur un plan incliné transforme son énergie potentielle en énergie cinétique. Du fait des frottements (chaleur) elle ne peut pas retourner à son point de départ. La transformation est alors irréversible.

III.5. Entropie

Il est donc nécessaire d'introduire une nouvelle grandeur thermodynamique pour déterminer comment évolue de manière spontanée un système. Cette grandeur est l'entropie (S), en J.K⁻¹. C'est une fonction d'état, et une variable extensive.

La variation de S au cours d'une transformation réversible d'un état 1 vers un état 2 est la température à laquelle le système échange avec l'extérieur une quantité infinitésimale dQ_{rev} au cours de cette transformation et est égale à :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = Q_{\text{rev}} / T \quad (\text{III-1})$$

Si $\Delta S > 0$ => la réaction est possible spontanément.

La **fonction d'état** entropie : S, a été considérée comme une mesure du désordre.

$$\Delta S_{\text{global}} = S_{\text{création}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{ext}} \geq 0 \quad (\text{III-2})$$

Dans le cas d'une transformation **réversible**, la création d'entropie est nulle.

Remarques

- L'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter ou rester constante puisqu'il n'y a pas d'échange de chaleur avec le milieu extérieur.

- L'entropie d'un système peut diminuer mais cela signifie que l'entropie du milieu extérieur augmente de façon plus importante ; le bilan entropique étant positif, ou nul si la transformation est réversible.
- L'expression « degré de désordre du système » introduite par Boltzmann peut se révéler ambiguë et subjective. En effet on peut aussi définir l'entropie comme une mesure de l'homogénéité du système considéré. L'entropie d'un système thermique est maximale quand la température est identique en tout point. De même, si on verse un liquide colorant dans un verre d'eau, l'entropie du système coloré sera maximale quand, suite au mélange, la couleur du contenu sera devenue uniforme. Tout système isolé, siège d'une agitation aléatoire, tend spontanément à s'homogénéiser de manière irréversible ce qui intuitivement semble contraire à une augmentation du désordre.

Le second principe introduit la fonction d'état extensive S , appelée entropie. La variation d'entropie d'un système, lors d'une transformation quelconque, peut être décrite comme la somme d'un terme d'échange et d'un terme de création :

$$\Delta S_{\text{syst}} = S_{\text{échange}} + S_{\text{création}}$$

(III-3)

$$S_{\text{création}} \geq 0$$

(III-4)

Le terme de création, toujours positif ou nul, impose le sens de l'évolution de la transformation ; l'égalité n'a lieu que pour une transformation **réversible**.

Le terme d'échange dans le cas d'un **système fermé**, délimité par une surface Σ , est

$$S_{\text{échange}} = \int_{\vec{r} \in \Sigma, t \in [t_1; t_2]} \frac{\delta Q(\vec{r}, t)}{T(\vec{r}, t)} \quad \text{où } T(\vec{r}, t) \text{ est la température au point } \vec{r} \text{ et à l'instant } t$$

, et $\delta Q(\vec{r}, t)$ la **chaleur** échangée avec le milieu extérieur.

Une autre formulation est possible comme nous l'avons vu précédemment, en considérant l'entropie du système et l'entropie du milieu extérieur. Cette formulation est totalement compatible avec la précédente.

$$\Delta S_{\text{global}} = S_{\text{création}} = \Delta S_{\text{syst}} + \Delta S_{\text{ext}}$$

En effet

$S_{\text{échange}}$ correspond à l'entropie échangée par le système avec le milieu extérieur. Si l'on se place du côté du milieu extérieur le signe s'inverse d'après la règle des signes et donc :

$$\Delta S_{\text{ext}} = - S_{\text{échange}}$$

Il s'ensuit

$$\Delta S_{\text{syst}} = -\Delta S_{\text{ext}} + \Delta S_{\text{création}}$$

D'où

$$\Delta S_{\text{création}} = \Delta S_{\text{syst}} + \Delta S_{\text{ext}}$$

La variation d'entropie globale correspond à l'entropie créée et est égale à la somme des variations d'entropie du système et du milieu extérieur. Elle est toujours positive dans le cas des transformations réelles **irréversibles**. En revanche dans le cas idéal des transformations réversibles elle est nulle.

Considérons une transformation effectuée soit de façon réversible soit de façon irréversible, à la température T . L'entropie étant une fonction d'état sa variation sera la même pour les deux

chemins envisagés. En revanche la chaleur dépendra du chemin suivi car elle n'est pas une fonction d'état.

- Transformation réversible: $\Delta S_{\text{Syst}} = \Delta S_{\text{échange}} = \frac{Q_{\text{rév}}}{T}$ (III-4)

puisque l'entropie créée est nulle.

- Transformation irréversible:

$$S_{\text{Syst}} = S_{\text{échange}} + S_{\text{création}}$$

$$\Delta S_{\text{Syst}} = \frac{Q_{\text{irrév}}}{T} + S_{\text{création}}$$

Puisque l'entropie créée est positive, il s'ensuit que:

$$\Delta S_{\text{Syst}} > \frac{Q_{\text{irrév}}}{T} \quad (\text{III-5})$$

L'expression ainsi obtenue a été formulée par Clausius. On l'appelle encore inégalité de Clausius.

C'est une autre façon d'exprimer le second principe.

III.6. Calcul des variations d'entropies d'un GP en fonction de la température

a - Au cours d'une réaction isotherme réversible

$$\Delta U = W + Q \text{ et } \Delta U = 0 \Rightarrow W = Q$$

$$W_{1 \rightarrow 2} = \int_{v_1}^{v_2} -nRT dV/V = -nRT \int_{v_1}^{v_2} dV/V$$

$$W = \int_{v_1}^{v_2} -P_{\text{ext}} dV = W = \int_{v_1}^{v_2} nRT dV/V$$

$$W = nRT \ln V_2 / V_1 = Q_{\text{r\`ev}}$$

$$\Delta S = nR \ln V_2 / V_1$$

(III-6)

Comme on a $P_1 V_1 = P_2 V_2$

$$\Delta S = nR \ln P_1 / P_2$$

(III-7)

b - Au cours d'une réaction isobare

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} = \int_{V_1}^{V_2} nC_P \frac{dT}{T} dV$$

$$\Delta S = nC_p \ln T_2 / T_1$$

(III-8)

c- Au cours d'une réaction à volume constant

$$\Delta S = nC_v \ln T_2 / T_1$$

(III-9)

d – Entropie d'une réaction chimique

*La variation d'entropie d'une réaction chimique à une température constante se calcul selon la loi de Hess

A l'état standard (T = 298°k), la variation d'entropie de la réaction est :

$$\Delta S^\circ = \sum S^\circ(\text{produits}) - \sum S^\circ(\text{réactifs}).$$

(III-10)

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

$$\Delta S_r = \Delta S^\circ + \Delta c_p \int_{298}^T \frac{dT}{T} \quad (\text{III-11})$$

e - Energie Libre et Enthalpie libre

*La fonction de Helmholtz ou énergie libre d'expression $F = U - TS$ (III-12)

représente le travail minimum que représente un système .Les systèmes tendent naturellement vers des états où F est minimum .Un système est en équilibre quand celui –ci ne manifeste aucun travail .Ainsi on peut considérer comme critère d'équilibre $(dF)_{T,V} = 0$.

$$dU = \partial Q + \partial W, \text{ selon le premier principe}$$

$$\partial Q = TdS \quad \text{selon le deuxième principe}$$

$$dU - TdS = \partial W = dF$$

*L'enthalpie libre « G » ou énergie de Gibbs est définie par l'expression

$$G = H - TS \quad (\text{III-13})$$

Sa forme différentielle est : $dG = d(H - TS) = dH - TdS - SdT$

Pour V et T cste on a : $dG = \partial q + VdP - TdS$

$$\partial Q = TdS \quad ; \quad dG = VdP$$

On aura : $dG=RTdP/P$ et $\Delta G = RT \ln P/P^\circ$

$$\Rightarrow \boxed{G_i = G_i^0 + nRT \ln P/P^\circ} \quad (\text{III-14})$$

La fonction de Gibbs molaire est donc : $G_m = G_m^0 + nRT \ln P/P^\circ$

On note cette fonction μ et on la nomme potentiel chimique, ce qui fait que l'on a :

$$\mu_m = \mu_m^0 + nRT \ln P/P^\circ \quad (\text{III-15})$$

Ce terme de potentiel chimique a son origine dans la similitude avec le potentiel définie en mécanique. En effet un système mécanique évolue spontanément vers un état de moindre énergie potentielle, de même qu'un système thermodynamique évolue spontanément dans le sens où la fonction G diminue

III. 7. Les machines thermiques

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

- La transformation de chaleur (Q) en travail (W) à partir d'une source chaude n'est donc possible qu'à la condition de rejeter une partie de la chaleur à une autre source froide (cycle ditherme). Cette chaleur rejetée est donc perdue et influera sur les performances de la machine thermique, d'où la notion de rendement thermique.

- Un transfert de chaleur ne s'effectue jamais d'une source froide vers une autre chaude, d'où la nécessité d'un travail de moteur supplémentaire.

- Donc, on peut distinguer entre deux types de machines thermiques avec deux principes de fonctionnement distincts.

III. 7. 1. Machines thermodynamiques (T.D)

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

Exemples de machine thermodynamiques :

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

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

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

Selon le 2^{ème} principe de la thermodynamique :

Notion de rendement : $\eta = W_{\text{fourni}} / Q_{\text{prélevée}} = W/Q = Q_2 - Q_1 / Q_2$

$$\eta = 1 - (Q_1/Q_2) < 1$$

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

III. 7.2. Machines dynamo-thermiques (D.T)

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

- Machines frigorifiques ou les pompes à chaleur.

- Liquéfacteurs de gaz.

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

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

Selon le 2^{ème} principe :

$$\eta = Q_1 / W = Q_1 / (Q_2 - Q_1) > 1$$

II. 8. Cycles thermodynamiques

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

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

Il existe plusieurs cycles thermodynamiques :

II. 8. 1. Cycle de Carnot

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

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

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

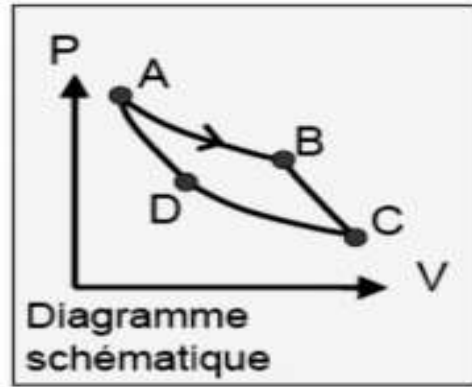


Fig III. 1. Cycle théorique de moteur de Carnot

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

$$\eta = 1 - (Q_1/Q_2)$$

Avec :

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

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

Donc :

$$\eta = 1 - (Q_1/Q_2) = 1 - (Q_f/Q_c) = 1 - (T_f/T_c)$$

III. 8. 2. Cycle de Beau Rochas (OTTO)

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

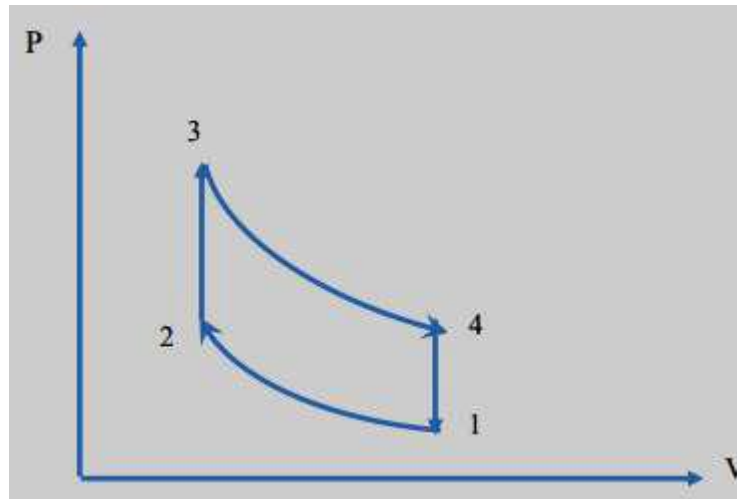


Fig.III.2 : Cycle théorique de Beau Rochas

Le cycle théorique est composé des transformations suivantes :

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

III. 8. 3. Cycle de Diesel. *Cycle de Stirling*

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

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

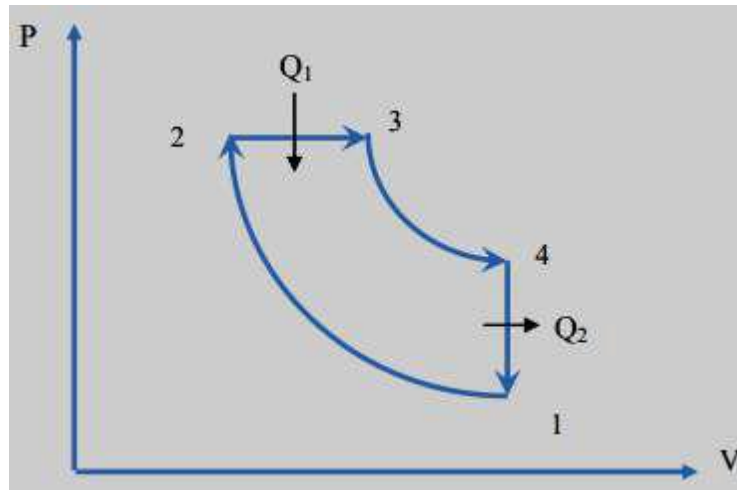


Fig.III.3 : Cycle de moteur de Diésel

- 1→2 : compression adiabatique qui s'effectue seulement sur l'air. Le rapport de compression (V_1/V_2) est entre 14 et 25.
- En point 2, le carburant est injecté dans la chambre de combustion remplie d'air porté à la température $T_2 < T_i$ (température d'inflammation du carburant).
- 2→3 : combustion du carburant (apport de chaleur) isobare.
- 3→4 : détente adiabatique.
- 4→1 : mise à l'atmosphère par échappement (refroidissement) isochore.

III. 8. 4. Cycle de Rankine

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

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

Application Chapitre III**Exercice N°1**

On comprime une mole de gaz monoatomique ($\gamma = 5/3$) supposé parfait, de la pression $P_0 = 1 \text{ atm}$ à la pression $P_1 = 10 \text{ atm}$ de façon isotherme réversible ($T_0 = 450 \text{ K}$), puis on détend le gaz adiabatiquement, de façon réversible, jusqu'à la pression P_0 . On recommence N fois cette opération

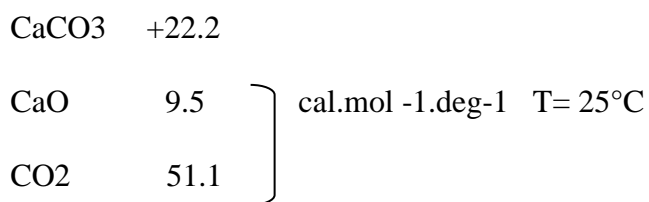
Calculer la variation d'entropie ΔS_1 du gaz au cours d'une première opération, puis la variation d'entropie ΔS_N du gaz après N opération

Exercice N°2

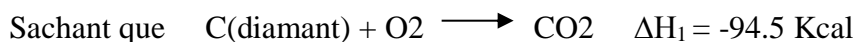
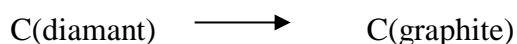
Calculer la variation d'entropie lors de la réaction :



Connaissant les entropie suivantes :

**Exercice N°3**

Déterminer la variation d'enthalpie accompagnant la réaction



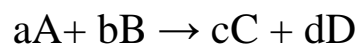
CHAPITRE IV**LES EQUILIBRES CHIMIQUES****IV- Définition**

Quand la réaction n'est pas totale, dans ces conditions il y a simultanément les produits de la réaction et les réactifs. Par contre, dans le cas où il n'y a plus de réactifs, la réaction atteint l'état limite. Dans la plupart des cas, celle-ci ne se traduit pas par la disparition complète des réactifs. Elle atteint rapidement l'équilibre. On aurait besoin de changer certains paramètres tel que la pression, la température, la concentration, catalyseurs ou des agents hors réactifs pour faire avancer un peu plus la réaction. L'avancement est symbolisé par (q)

IV.1. - Loi d'action de masse

Quand on met en contact deux masses ou plus celle-ci peuvent réagir entre elles. La force de la réaction chimique dépend de la vitesse avec laquelle réagissent ces masses. Cette loi fut proposée *Guldberg et Waage* en 1864, pour dire que dans une réaction chimique la masse se conserve (Lavoisier) et dépend des concentrations des réactifs (les corps de départ).

De point de vue cinétique, l'avancement dépend de la vitesse de la réaction, qui à son tour dépend des concentrations des réactifs. A l'égalité des vitesses de la réaction direct et inverse **on a** l'équilibre chimique.

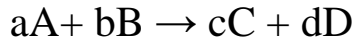


Le signe de l'égalité remplace la double flèche du moment que l'équilibre est atteint et les masses sont égales.

IV.2.- l'enthalpie libre et la constante d'équilibre

a) équilibre à $T = Cte$

Soit une réaction chimique de la forme :



$\Delta G = 0$, le système est en équilibre

$\Delta G < 0$, le système évolue dans le sens direct (vers les produits, les corps C et D). la

reaction est dite à ce moment-là **spontanée**

$\Delta G > 0$, le système évolue dans le sens inverse (vers les réactifs, les corps A et B).

la variation de ΔG suit la relation de Hess pour une température constante et donc le potentiel thermodynamique des différents composants donné par l'expression ci-dessous conduit à :

$$G_i = G_i^0 + nRT \ln P_i$$

$$\Delta G = (cG_c^0 + cRT \ln P_c + dG_d^0 + dRT \ln P_d) - (aG_a^0 + aRT \ln P_a + bG_b^0 + bRT \ln P_b);$$

$$\Delta G = [(cG_c^0 + dG_d^0) - (aG_a^0 + bG_b^0)] - [(cRT \ln P_c + dRT \ln P_d) - (aRT \ln P_a + bRT \ln P_b)]$$

$$\Delta G = \Delta G^0 - RT [(c \ln P_c + d \ln P_d) - (a \ln P_a + b \ln P_b)]$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

Soit

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K \quad (IV-1)$$

où

$$K_P = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \quad \text{la constante d'équilibre}$$

A l'équilibre, $\Delta G = 0$ et par conséquent,

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (IV-2)$$

a) équilibre à T variable

Pour chaque température, la réaction chimique possède un état d'équilibre:

A la température T_1 on a un équilibre défini par K_1

A la température T_2 on a un équilibre défini par K_2

$$\begin{cases} \Delta G^0 = -RT \ln K \\ \Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \end{cases}$$

$$\Rightarrow \ln K = \frac{-\Delta H^0 + T \Delta S^0}{RT}$$

$$\ln K = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

Si le système est pris à deux températures différentes on aura bien entendu deux états d'équilibres définis respectueusement par K_1 et K_2 .

$$\ln K = \frac{-\Delta H^0}{RT_1} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

$$\ln K = \frac{-\Delta H^0}{RT_2} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

Par une simple opération de soustraction entre les deux équations terme à terme on aboutit à, une expression qui lie la constante d'équilibre à la température.

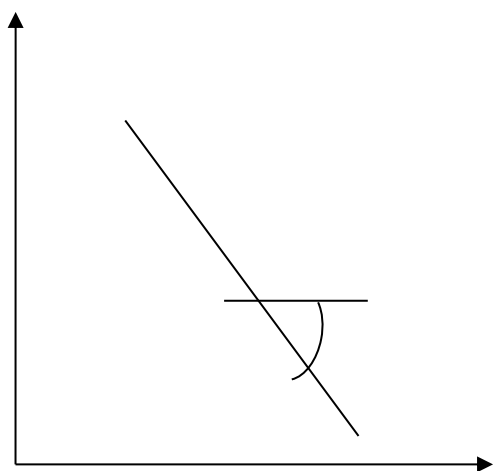
$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta H^0}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

ou

$$\frac{\partial}{\partial T} (\ln K)_P = \frac{\Delta H^0}{RT^2}, \text{ relation de } \mathbf{Vant Hoff}$$

A partir d'étude expérimentale, à l'aide d'un graphique on arrive à déterminer la variation de l'enthalpie standard ou l'entropie standard d'une réaction chimique.

$\ln K$



$$Tg \alpha = \frac{-\Delta H^0}{R}, \text{ la pente à la droite}$$

$$\frac{-\Delta S^0}{R}, \text{ l'ordonnée à l'origine de la}$$

droit $\ln K = f(1/T)$

Exemple :

La réaction de formation de l'acide iodhydrique à une température constante atteint les états d'équilibre aux pressions suivantes,

P_{H_2} (atm)	P_{I_2} (atm)	P_{HI} (atm)	K
0,1645	0,09783	0,9447	55,41
0,2583	0,04229	0,7763	55,19
0,0273	0,02745	0,2024	55,19

b- relation entre la constante d'équilibre K_p et les autres constante d'équilibres

- Relation entre K_p et K_c

On appelle équilibre homogène tout mélange qui résulte en la formation d'une seule phase solide, liquide ou gazeuse. Cette phase est homogène : ses propriétés sont identiques quel que soit le lieu considéré à l'intérieur de cette phase.

En 1865 Guldberg et Waage, en s'inspirant des propositions de Berthollet, montrèrent expérimentalement qu'il existait une relation entre les concentrations des espèces présentes à l'équilibre en solution ; la constante d'équilibre K qu'ils définirent a été appelée constante de Guldberg et Waage ou constante de la loi d'action de masse. Considérons une réaction chimique en solution



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

- K_c : est la constante d'équilibre relative aux concentrations.
- $[A]$: est la concentration molaire du constituant A.

La constante d'équilibre d'une relation chimique en fonction des pressions des différents

composants donnée par la relation, $K_P = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$

La pression du constituant peut être exprimé en terme de pression partielle et qui est traduite par l'équation des gaz parfaits en l'expression

$$P = \frac{n}{V} RT \quad , \quad P = c RT \quad (n/V \text{ est une concentration})$$

Alors,

$$K_P = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} (RT)^{\Delta n} \quad \text{avec } \Delta n = c + d - a - b$$

$$\boxed{K_P = K_c (RT)^{\Delta n}} \quad (\text{IV-3})$$

- Relation entre K_p et K_x

x_i est la fraction molaire du constituant i dans le mélange réactionnel.

D'après la loi de Dalton $x_i = \frac{P_i}{P}$ ou P est pression total.

$$\left\{ \begin{array}{l} n_i = \frac{P_i P}{RT} \\ n = \frac{PV}{RT} \end{array} \right.$$

Le rapport de n_i/n est égal à P_i/P et donc à x_i

$$P_i = x_i P$$

Alors,

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

$$K_P = K_x P^{\Delta n}$$

(IV-4)

- Relation entre K_p et K_n

n est le nombre de moles et par suite, $n_i = \frac{P_i}{V} RT$

en remplaçant l'expression de la pression partielle de chaque constituant dans celle de K_p , on par une relation le rapport du nombre de mole (K_n) et celui des pressions partielles K_p

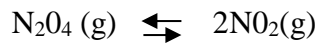
$$K_p = \frac{n_C^c n_D^d}{n_A^a n_B^b} (RT)^{\Delta n} V^{-\Delta n}$$

(IV-5)

$$K_p = K_n(RT)^{\Delta n} V^{-\Delta n}$$

• Relation entre K_p et degré de dissociation

Soit la réaction de formation du dioxyde d'azote



A t=0 1mole 0 mole

A t=t_{éq} (1- α)mole 2 α mole

La constante d'équilibre exprimée par la relation,

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

Qui peut être donnée en fonction du degré de dissociation α représentant la fraction du nombre de molécules dissociées.

La fraction molaire $x_i = n_i/n$ est le rapport entre le nombre de molécules du constituant i par rapport au nombre total de molécules présentes à l'équilibre

$$(n = 1 - \alpha + 2\alpha = 1 + \alpha).$$

Alors,

$$x_{NO_2} = \frac{2\alpha}{1+\alpha} \text{ et } x_{N_2O_4} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}$$

$$\Rightarrow K_p = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1+\alpha}\right)^2 p^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha} p} \text{ avec } (P_i = x_i P)$$

$$K_p = \frac{(2\alpha)^2 p}{(1+\alpha)(1-\alpha)}$$

$$\boxed{K_P = \frac{4\alpha^2 P}{(1-\alpha^2)}} \quad (\text{IV-6})$$

Pour un K_p de 0,14 et mie pression donnée on détermine α .

* Relation entre K_p d'une réaction à coefficients stœchiométriques différents

La réaction qui conduit à la formation de l'eau peut être orientée vers une mole comme elle peut l'être pour deux moles.

Soient :



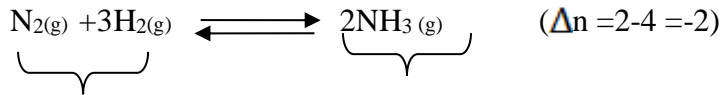
$$\left. \begin{array}{l} K_1 = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{H}_2}^2 P_{\text{O}_2}} \\ K_2 = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2}} \end{array} \right\} K_2 = K_1^{1/2}$$

IV.3. Facteurs influençant l'équilibre

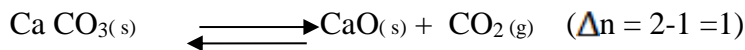
Principe de Lechatelier : Pour un équilibre donné, toute modification de l'un des facteurs de l'équilibre le conduit vers un nouvel équilibre en s'opposant à la variation du paramètre modifié.

a) influence de la pression

L'augmentation de la pression sur un système en équilibre conduit cet équilibre vers le sens de la diminution du nombre de moles.

Exemples :

Gauche (4 moles) Droite (2 moles)

Sens de l'évolution de la réaction (si PX)

Gauche (1 moles) Droite (2 moles)

Sens de l'évolution de la réaction (si Px)

b) influence de la température

la modification de ce paramètre entraîne l'équilibre vers un nouvel état d'équilibre en maintenant la pression constante. Le sens est déterminé par la relation de Van't Hoff.

$$\frac{\partial}{\partial T}(\ln K)_P = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

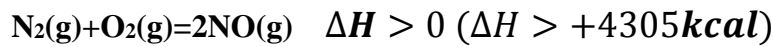
$$\ln K_1 = -\frac{\Delta H^\circ}{RT_1} + \text{Cte}, \text{ à la température } T_1$$

$$\ln K_2 = -\frac{\Delta H^\circ}{RT_2} + \text{Cte}, \text{ à la température } T_2$$

- Pour une réaction exothermique, $\Delta H < 0$, l'augmentation de T déplace l'équilibre dans le sens inverse (sens où ΔH est positive).
- Pour une réaction endothermique, $\Delta H > 0$, l'augmentation de T déplace l'équilibre dans le sens direct.

Le déplacement se fait donc toujours vers le sens d'une variation de ΔH positive.

Exemple:



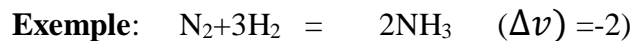
$$K_{2000} = 4,1 \cdot 10^{-4} \quad K_{2500} = 36 \cdot 10^{-4}$$

c) action d'un constituant inactif

$$K_C = \frac{[C][D]}{[A][B]} \quad (\Delta \delta = c + d - a - b)$$

$\Delta v > 0$, *sens inverse* \longrightarrow

$\Delta v > 0$, *sens inverse* \longleftarrow



L'ajout modifie l'équilibre dans le sens inverse.

d) action d'un constituant actif

le déplacement de l'équilibre sous l'effet d'un ajout d'un corps qui participe à la réaction tels que N_2 , H_2 ou NH_3 dans la réaction de formation l'ammoniac va dépendre de la différence entre

Δv et v_i/x_i

- Pour $(\Delta v - v_i/x_i) > 0$, le sens est direct.
- Pour $(\Delta v - v_i/x_i) < 0$, le sens est inverse.

Ajout	signe ($\Delta_v - v_i/x_i$)	déplacement
NH ₃	$(-2-2/x_{NH_3}) < 0$	Inverse
H ₂	$(-2+3/x_{H_2}) > 0$	
N ₂	$X_{N_2} < 1/2$	Direct
	$X_{N_2} > 1/2$	Inverse

$$v_i(NH_3 : +2, H_2 : -3, N : -1)$$

IV.4. Lois de déplacement de l'équilibre

On dit qu'il y a :

Déplacement de l'équilibre initial : si le nouvel état d'équilibre correspond au même système physicochimique : mêmes constituants dans les mêmes phases, seules les quantités de matière ayant changé (lorsque la variance de système $V \geq 2$).

Rupture d'équilibre : s'il ne correspond pas au même système physico-chimique : apparition ou disparition d'une phase ou d'un constituant. (Lorsque la variance de système $V \leq 1$) Dans la suite, on supposera qu'il n'y a que des déplacements d'équilibre. Si un système à l'équilibre est soumis à une contrainte (variation P, T, c),

Il réagit de façon à s'opposer à cette contrainte. La réaction capable de diminuer la contrainte est favorisée.

IV.5. Aspect complémentaire de l'étude des équilibres

IV.5.1. Coefficient de dissociation ou degré de dissociation α

Il est noté α et représente la proportion de produit dissocié. Il s'écrit :

$$A = n_{\text{produit-Dissocié}}/n_{\text{initial}}$$

Il n'a pas d'unité et peut s'exprimer en %. Si $\alpha = 1$ la réaction est totale.

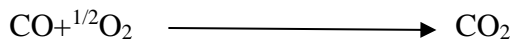
IV.5.2. Le rendement d'une réaction chimique

On appelle rendement d'une réaction le rapport, exprimé en %, entre la masse obtenue réellement et la masse théorique :

$$\eta_{\text{réaction chimique}} \% = m_{\text{réelle}} \cdot 100 / m_{\text{théorique}}$$

Exercices Corrigés

Exercice 1 : calcule l'enthalpie, l'entropie, l'enthalpie libre et la constante d'équilibre pour la réalisation d'oxydation du monoxyde de carbone. Sachant que la variation de l'enthalpie à 25°C est -67640 cal.



On donne :

$$C_p(\text{CO}) = 6,97 \text{ cal/molek}$$

$$C_p(\text{O}_2) = 7,05 \text{ cal/molek}$$

$$C_p(\text{CO}_2) = 8,96 \text{ cal/molek}$$

Solution

$$\Delta C_p = C_p(\text{CO}_2) - [C_p(\text{CO}) + \frac{1}{2} C_p(\text{O}_2)]$$

$$\Delta H^\circ_{398} = \Delta H^\circ_{298} + \int_{298}^{398} \Delta C_p dt$$

$$\Delta H^\circ_{398} = \Delta H^\circ_{298} + \Delta C_p (T_2 - T_1)$$

$$\Delta H^\circ_{398} = \Delta H^\circ_{298} + \Delta C_p (T_2 - T_1)$$

$$\Delta H^\circ_{398} = -67640 - 1,53(398 - 298)$$

$$\Delta H^\circ_{398} = -67640 \text{ cal}$$

$$\Delta S^\circ_{398} = \Delta S^\circ_{298} + \int_{298}^{398} \frac{\Delta C_p dt}{T}$$

$$\Delta S^\circ_{398} = \Delta S^\circ_{298} + \Delta C_p \ln T_2 / T_1$$

$$\Delta S^\circ_{398} = \Delta H^\circ_{298} / 298 = -226,98 \text{ cal/K}$$

$$\Delta S^\circ_{398} = -226,98 - 1,53 \ln 398/298$$

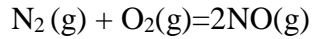
$$\Delta H^\circ_{398} = -227,42 \text{ cal/K}$$

$$\Delta G^\circ_{398} = \Delta H^\circ_{298} - T \Delta S^\circ_{398}$$

$$= -67793 - 398(-227,42)$$

$$= 22720,16 \text{ cal}$$

Solution



a) 1-x 1-x 2x

b) 4-x 1-x 2x

Question (a) :

$$K_C = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{O}_2][\text{N}_2]} = \frac{\left[\frac{2x}{10}\right]^2}{\left[\frac{1-x}{10}\right]^2} = 0,1$$

$$= \frac{(2x)^2}{(1-x)^2} = 0,1 \quad \Rightarrow \quad \frac{2x}{1-x} = \sqrt{0,1} = 0,31$$

$$2x = 0,3 (1-x)$$

$$x = \frac{0,31}{2,31} = 0,13$$

Nombre de mole de NO est de 2x , donc 0.26 mole

Question (b)

$$K_C = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{O}_2][\text{N}_2]} = \frac{\left[\frac{2x}{10}\right]^2}{\left[\frac{4-x}{10}\right]\left[\frac{1-x}{10}\right]} = 0,1$$

$$= \frac{[2x]^2}{[1-x][4-x]} = 0,1$$

$$\Rightarrow 3,9x^2 - 0,5x + 0,4 = 0$$

$$X_1 = 0,39 \quad , \quad x_2 < 0$$

$$\text{D'où } n = 2x = 2 \cdot 0,39 = 0,78 \text{ mole}$$

Référence :

- 1- <http://coursplbichat-larib.weebly.com>
- 2- C. Lhuillier, J. Rous. Introduction à la thermodynamique. Edition Dunod.
- 3- H.B. Callen, Thermodynamics. Cours, Edition John Wiley and Sons, 1960.
- 4- C. Coulon, S. Le Boiteux et P. Segonds. Thermodynamique physique. Cours et exercices avec solutions. Edition Dunod.
- 5- O. Perrot. Cours de thermodynamique. I. U. T. de Saint-Omer Dunkerque. 2011.



**EXTRAIT DE PV DU COMITE SCIENTIFIQUE
DU DEPARTEMENT**

Le comité scientifique du département de chimie, réuni valablement le 10/12/ 2023, suite aux avis favorables des experts, autorise la publication, sous forme de photocopié, du cours :

Auteur : Dr HESSAINIA Sihem.

Intitulé : Thermodynamique chimique.

Le Président du CSD

كلية العلوم
رئيس المجلس العلمي
قسم الكيمياء
Ferrous
Pr. Fouad FERKOUS